

refining & marketing



## RESIDUI ALL'EVAPORAZIONE NEL GPL

M.Alpini – Milano, 13 Novembre 2013

eni.com

eni

# Residui all'evaporazione nel GPL: Contenuti

---

- ✓ Contaminanti nel GPL
- ✓ Specifica di prodotto EN589
- ✓ Nuove tecniche analitiche
- ✓ Nuovo metodo prEN16423
- ✓ Riepilogo



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Contaminanti nel GPL

---

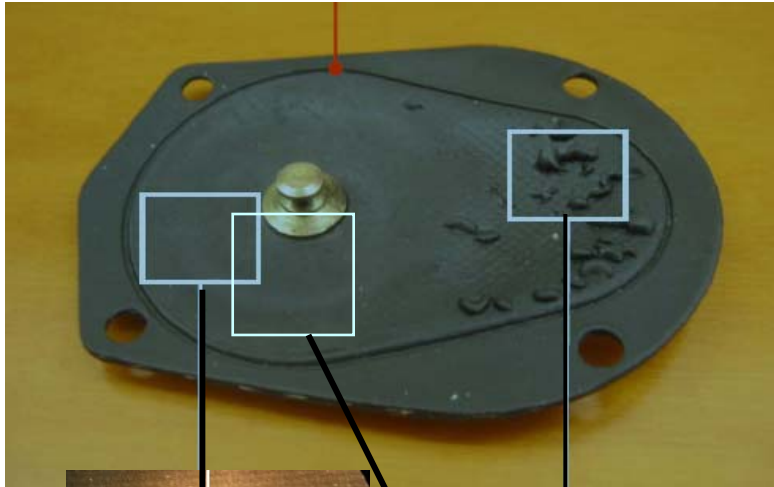
- **Il gas di petrolio Liquefatto (GPL) può contenere contaminanti prevalentemente costituiti da:**
  - ✓ Ftalati
  - ✓ Ammine
  - ✓ Idrocarburi con numero di atomi di carbonio sino a 40
  
- **Cause principali di contaminazione:**
  - ✓ Ciclo di produzione
  
  - ✓ Trasporto del prodotto



eni

refining & marketing

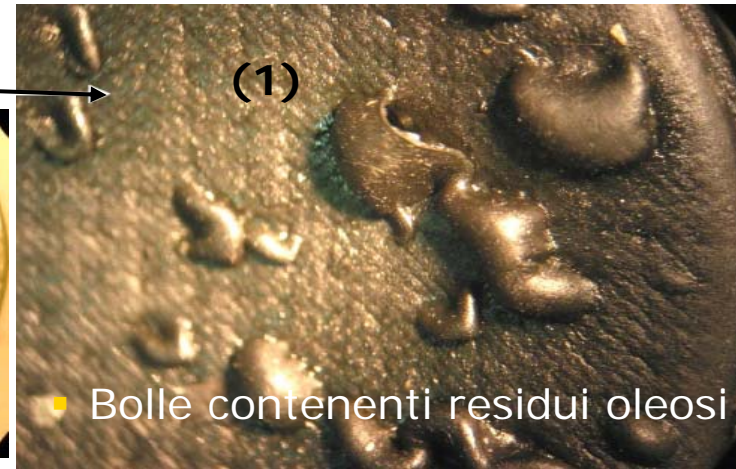
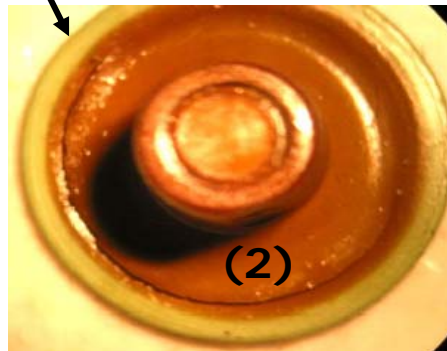
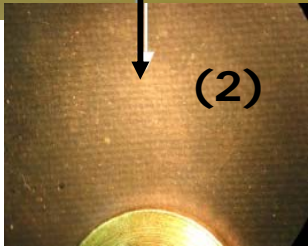
# Residui all'evaporazione nel GPL: Contaminanti nel GPL



## Principali effetti dei residui oleosi nel motore alimentato a GPL (\*):

- 1) modifica del materiale del vaporizzatore
- 2) formazione di depositi sulle membrane
- 3) abrasioni e rotture del materiale delle guarnizioni

(\*): Fonte: Studi di laboratorio. Prove Materie Plastiche. Politecnico di Milano.



■ Bolle contenenti residui oleosi



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Specifica di prodotto EN589

## EN 589:2008 + A1:2012

Table 1 — Requirements and test methods

Property	Unit	Limits		Test method <sup>a</sup> (See 2. Normative references)
		Minimum	Maximum	
Motor octane number, MON		89,0		Annex B
Total dienes content (including 1.3 butadiene)	mole %		0,5	EN 27941
Hydrogen sulphide		negative		EN ISO 8819
Total sulfur content <sup>b</sup> (after stenching)	mg/kg		50	<del>EN 15470</del> ASTM D 3246 ASTM D 6667
Copper strip corrosion (1 h at 40 °C)	rating		class 1	EN ISO 6251
Evaporation residue	mg/kg		60	EN 15470 EN 15471
Vapour pressure, gauge, at 40 °C <sup>c</sup>	kPa		1 550	EN ISO 4256 EN ISO 8973 and Annex C
Vapour pressure, gauge, min. 150 kPa at a temperature of: <sup>d, e</sup> - for grade A - for grade B - for grade C - for grade D - for grade E	°C		- 10 - 5 0 + 10 + 20	EN ISO 8973 and Annex C
Water content <sup>f</sup>			Pass	EN 15469
Odour			Unpleasant and distinctive at 20 % LFL	See 6.3 and Annex A

Nuovi metodi introdotti nel 2008



eni

ng & marketing

## Residui all'evaporazione nel GPL: Specifica di prodotto EN589

Metodo	EN 15470	EN 15471
Tecnica	EVAPORAZIONE CAMPIONE + GC	EVAPORAZIONE CAMPIONE + PESATA
Quantità GPL	50-75 g	Minimo 100ml
Range	40 -100 mg/Kg	50-100 mg/Kg
Dati precisione	20 - 100	20 - 100
r al limite di specificata 60 mg/Kg	7	9
R al limite di specificata 60 mg/Kg	17	23
Punti di attenzione	evaporazione / CS <sub>2</sub>	Prelievo di 250 g

PER ENTRAMBI I METODI RESIDUO = CIO' CHE RIMANE DOPO  
EVAPORAZIONE DEL CAMPIONE ALLA TEMPERATURA DI 105°C



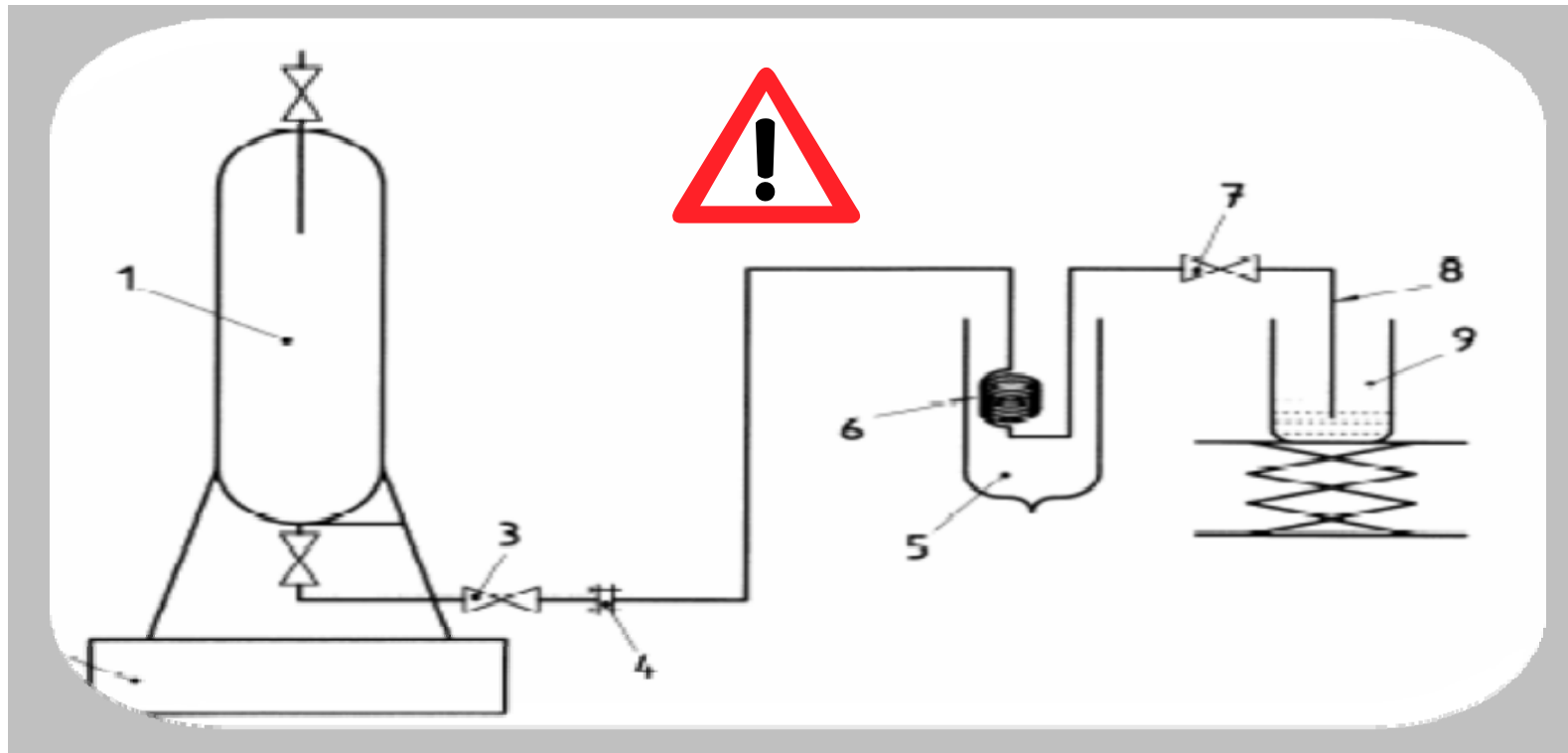
eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Specifica di prodotto EN589

I 2 metodi in sostituzione del EN ISO 13757 mantengono lo stesso principio di preparazione del campione:

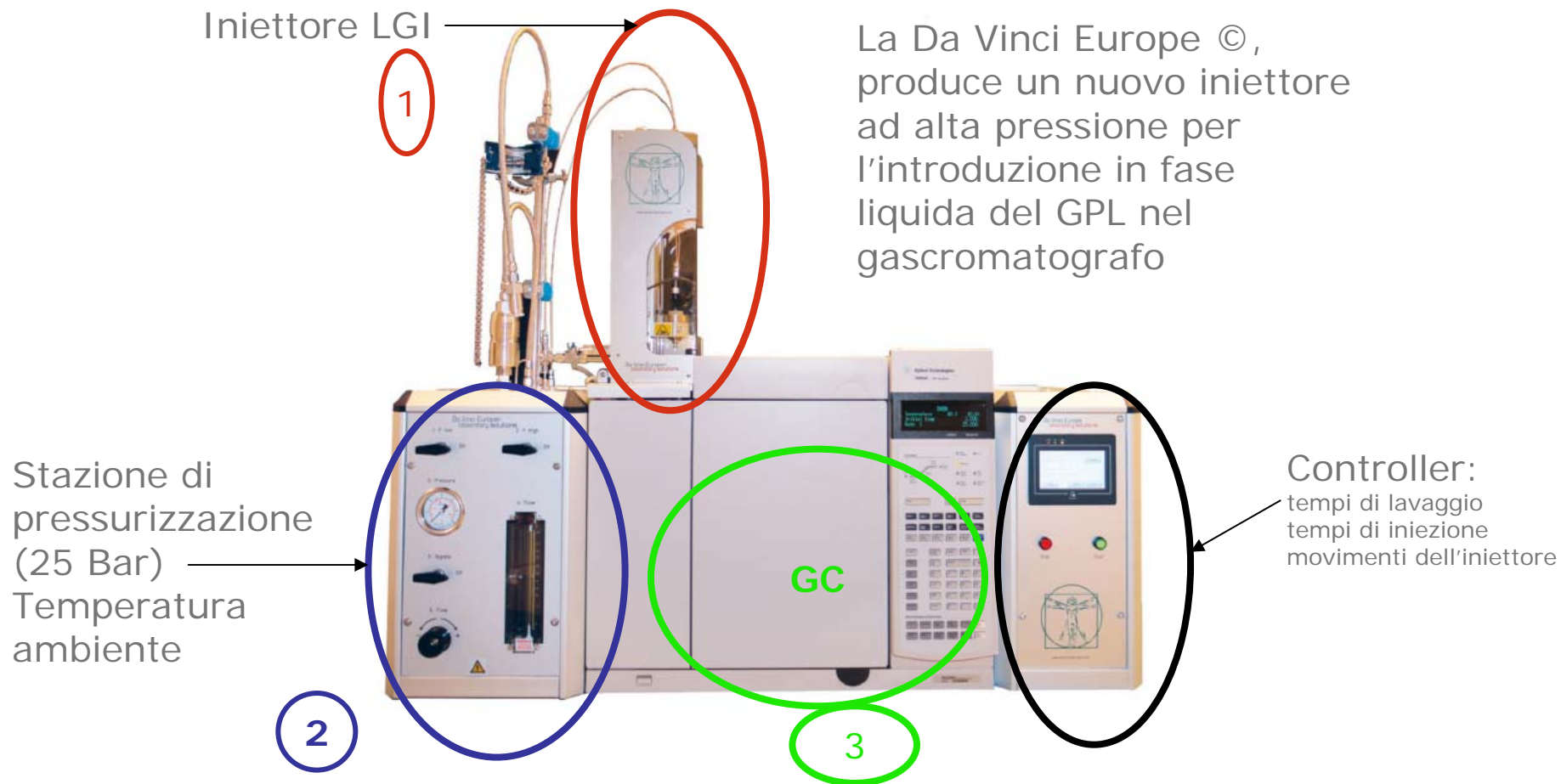
## EVAPORAZIONE DEL GPL



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuova Tecnica analitica



**GC / INIEZIONE LIQUIDA ON-COLUMN**



eni

refining & marketing

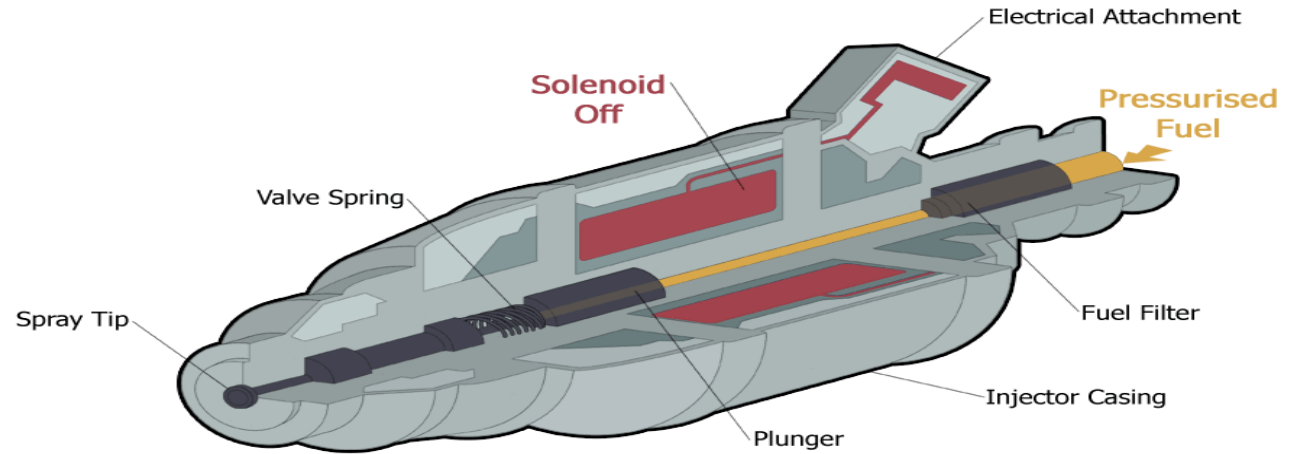


# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuova Tecnica analitica

# NEW

GC Injector based on GDI

"Gasoline direct injector"



Dalla tecnologia collaudata dall'industria automobilistica Shell Global Solutions e Da Vinci Europe (2010):

Nuovo **Liquefied Gas Injector** per iniezione On-column



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuova Tecnica analitica

1

Iniettore LGI:  
25 ms = 30  $\mu$ l



refining & marketing

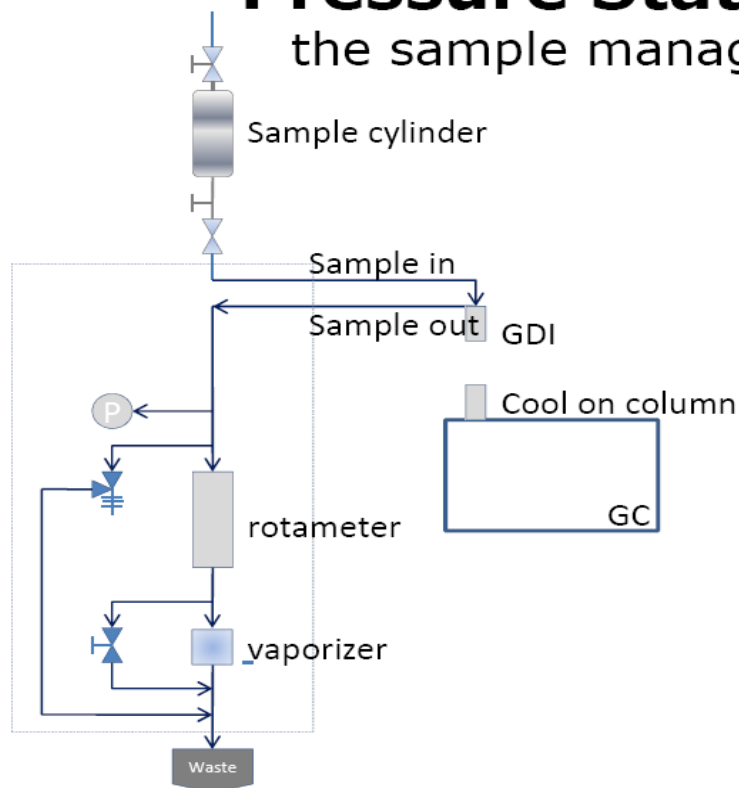


eni

# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuova Tecnica analitica



## Pressure Station the sample manager



L'unità permette di pressurizzare il campione per poterlo iniettare in fase liquida

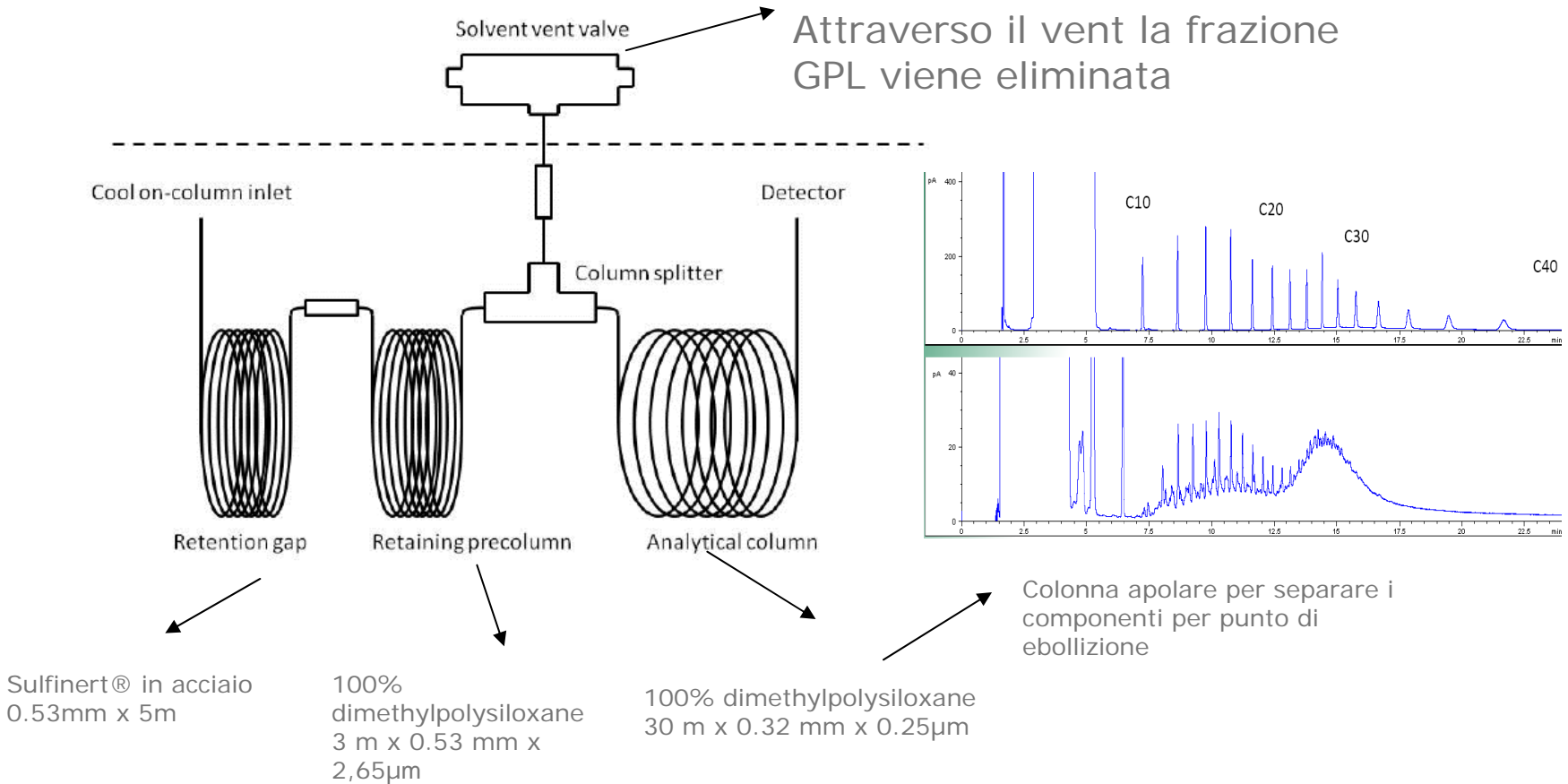


eni

refining & marketing

# Column Configuration

3



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuovo metodo prEN16423

---

Nel 2011 la commissione tecnica Europea CEN /TC19 incarica 2 gruppi di lavoro WG23 e WG09 per lo sviluppo di un nuovo metodo per la determinazione del Residuo in GPL.

## prEN 16423

“Liquefied petroleum gases – Determination of dissolved residue  
– Gas chromatographic method using, liquid, on-column injection”

### EN method process

- WG 23 will decide on:
  - Analysis range
  - Number of samples and composition of the sample
- WG 9 will decide:
  - Correctness of the GC method
  - Correctness of the RR results

Corrispondente norma americana  
ASTM D7756



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuovo metodo prEN16423

---

## *Novità*

- No EVAPORAZIONE campione
- Iniezione diretta :no fenomeni di assorbimento, no discriminazione nelle linee di trasferimento campione e nelle valvole (ASTM D7828-12)
- range 10-600 mg/kg per un residuo identificato come la frazione avente punti di abolizione compresi tra 174°C e 522°C (C10-C40)
- Possibilità di analizzare anche Benzene (p.eb.80°C), Toluene, Eptano e Ottano modificando il tempo di vent da circa 60 s a 6 s



eni

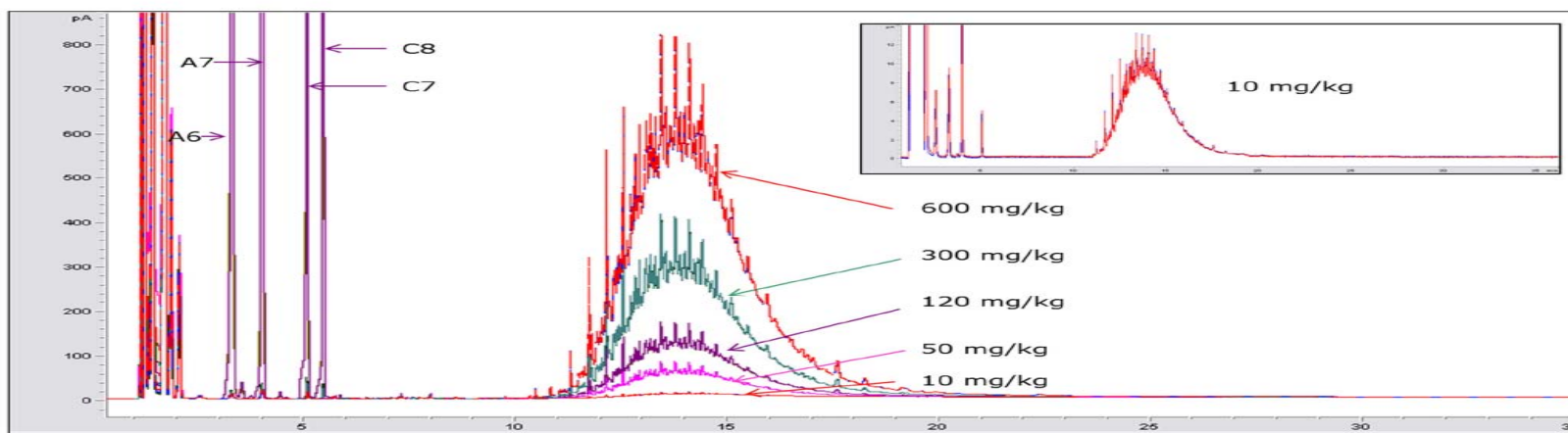
refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuovo metodo prEN16423

ROUND ROBIN 2012 : 7 laboratori, 5 campioni intervallo 10-600 mg/Kg

Location	GC
Singapore	Agilent 7890
Europoort, The Netherlands	Agilent 7890
Rotterdam, The Netherlands*	Bruker 450
Breda, The Netherlands	Thermo, Trace
Rotterdam, The Netherlands*	Agilent 7890 (serial# CN12281044)
Rotterdam, The Netherlands*	Agilent 7890 (serial# CN11081040)
Rotterdam, The Netherlands*	Agilent 7890 (serial# CN11241138)

## Samples & chromatogram



eni

refining & marketing

## Statistic analysis according D6300

repeatability (r) =	$0.1453 * (X)^{0.8292}$	mg/kg	df=35
reproducibility (R) =	$0.7929 * (X)^{0.8292}$	mg/kg	df=31

range of results used for fitted r and R equations : 6.1 - 640.8 mg/kg

Questi dati di precisione sono stati recepiti da ASTM ed inseriti nel metodo ASTM D7756-13.

In fase di discussione nel gruppo WG09.

Al limite di specifica di 60 mg/Kg r=4,3 R=23,6





# Residui all'evaporazione nel GPL: Nuovo metodo prEN16423

Confronto dati precisione tra EN15470, 15471 & PrEN16423

	EN15471(Gravimetric)		EN15470 (GC)		D7756 & PrEN16423	
conc	StDev	Rel StDev	StDev	Rel StDev	StDev	Rel StDev
22	4.5	20.6 %	3.3	14.5 %	2.6	25.5 %
51.4	6.4	12.5 %	10.0	18.0 %	3.3	5.8 %
79.0	8.5	10.7 %	4.5	5.6 %		
107.3	15.5	14.4 %	7.9	7.5 %	12.8	10.9 %
250					30.7	11.0 %
600					36.3	6.1 %



eni

refining & marketing

# Residui all'evaporazione nel GPL: Riepilogo

---



## VANTAGGI

- I metodi in specifica sono basati sull'evaporazione del campione: il nuovo metodo permette l'uso di una nuova tecnologia che evita l'evaporazione.
- Ampio intervallo di analisi (10-600 mg/Kg) con dati di precisione congruenti.
- Utilizzo di poco campione senza esposizione per l'operatore
- Tempi brevi di analisi (<30 min)
- Risultati quantitativi e qualitativi
- Identificazione di componenti (benzene, toluene)
- Migliore ripetibilità con la nuova tecnologia
- Possibilità di ulteriori applicazioni (vedi DIPA, S in GPL)

## SVANTAGGI




- Dati di precisione attualmente non disponibili e in fase di discussione per elevata Riproducibilità (simile al metodo gravimetrico).
- Costo della nuova strumentazione





eni

refining & marketing


---

 [CEN/TC 019 "Gaseous and liquid fuels, lubricants and related products of petroleum, synthetic and biological origin."](#) ▾


 [CEN/TC 019/JWG 1 "Vegetable fats and oils and their by-products for use in automotive fuels \(Joint working group with CEN/TC 307\)"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 09 "Chromatographic test methods"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 14 "Cold flow properties"](#) ▾


 [CEN/TC 019/WG 15 "Vapour pressure methods"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 21 "Specification for unleaded petrol"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 23 "Specification of automotive LPG and related test method"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 24 "Specification of distillate fuels"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 27 "Elemental analysis of petroleum and related products"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 31 "Total contamination"](#) ▾


 [CEN/TC 019/WG 33 "Bio-lubricants"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 34 "Diesel fuel cold operability correlation"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 35 "Ignition quality testing and correlation"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 36 "Precision evaluation"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 38 "New Fuels Coordination and Planning"](#) ▾

 [CEN/TC 019/WG 40 "Distillation characteristics"](#) ▾



eni

refining & marketing