

Commenti ai risultati delle Prove Interlaboratorio PIPP 2013

**Guido Peronetti
SARLUX S.r.l.**

**Riunione Plenaria Unichim – 09 Aprile 2014
Raffineria ENI Livorno, Via Aurelia 7, Stagno (Livorno)**

BENZINA SUPER

Composti ossigenati

Metodi di analisi e laboratori partecipanti

- EN 13132 (GC Bidimensionale) – scarso numero di laboratori partecipanti, solo 4-5 unità nel 2013
- EN 1601 (O-FID) – un solo laboratorio partecipante per il 2013
- EN ISO 22854 (Reformulyzer) – buon numero di laboratori partecipanti, 16-20 unità

Composti ossigenati

La norma UNI EN 228:2013 presenta due prospetti riportanti i requisiti e metodi di prova per la benzina senza piombo. Il prospetto 1 riferito a un contenuto massimo di ossigeno del 3,7% (m/m), e il prospetto 2 riferito a un contenuto massimo di ossigeno del 2,7% (m/m).

Caratteristica	Unità	Prospetto 1 Limite Massimo	Prospetto 2 Limite Massimo
Contenuto di ossigeno	% (m/m)	3,7	2,7
Metanolo	% (v/v)	3	3
Etanolo	% (v/v)	10	5
Alcol isopropilico	% (v/v)	12	Volume di miscelazione limitato al 2,7%(m/m) di contenuto massimo di ossigeno
Alcol isobutilico	% (v/v)	15	
Alcol tertbutilico	% (v/v)	15	
Eteri (con 5 o più atomi di carbonio)	% (v/v)	22	
Altri composti ossigenati	% (v/v)	15	

Composti ossigenati – EN 13132

Andamento prova EN 13132 nel 2013

LABORATORIO n°	BENZ-PIPP-28				BENZ-PIPP-29				BENZ-PIPP-30			
	OSSIGENO TOTALE % (m/m)	ETANOLO % (v/v)	MTBE % (v/v)	ETBE % (v/v)	OSSIGENO TOTALE % (m/m)	ETANOLO % (v/v)	MTBE % (v/v)	ETBE % (v/v)	OSSIGENO TOTALE % (m/m)	ETANOLO % (v/v)	MTBE % (v/v)	ETBE % (v/v)
LAB 616	2,06	5,0	0,8	0,9	1,85	4,3	0,9	1,4	1,85	4,3	0,9	1,5
LAB 396	2,26	5,4	0,7	0,9	1,95	4,4	0,8	1,4	2,00	4,7	0,7	1,4
LAB 602	2,12	4,7	0,7	0,9	1,68	3,8	0,6	1,2	2,01	4,3	0,7	1,4
LAB 777	2,04	4,8	0,7	0,9	1,97	4,4	0,7	1,4	2,03	4,8	0,8	1,5
valore assegnato	2,12	5,0	0,7	0,9	1,74	4,2	0,8	1,4	1,92	4,5	0,8	1,5
Rmetodo	0,30	0,4	0,1	0,1	0,30	0,4	0,1	0,3	0,30	0,4	0,1	0,3
Rciclo	0,32	1,0	0,1	0,0	0,43	0,9	0,4	0,3	0,45	0,8	0,3	0,2

Il calcolo dello z-score non è stato eseguito per la maggior parte dei parametri in quanto non erano soddisfatti i criteri di accettabilità relativi alla valutazione della prestazione.

Composti ossigenati – EN ISO 22854

Andamento prova EN ISO 22854 nel 2013

	BENZ-PIPP-28		BENZ-PIPP-29		BENZ-PIPP-30	
	VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE	VALORE ASSEGNATO	VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE	VALORE ASSEGNATO	VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE	VALORE ASSEGNATO
OSSIGENO TOTALE	NO	2,1	SI	1,7	NO	1,7
ETANOLO	NO	4,2	NO	3,7	NO	3,8
MTBE	SI	0,7	SI	0,8	SI	0,8
ETBE	SI	0,9	SI	1,4	SI	1,5

L'etanolo è il componente ossigenato

- per cui si rileva sempre una dispersione di risultati tali da non consentire un trattamento statistico;
- presente in maggiore quantità e quindi quello che più contribuisce al contenuto di ossigeno.

Composti ossigenati – EN ISO 22854

Andamento prova EN ISO 22854 nel ciclo 30 (3-2013)

LABORATORIO n°	OSSIGENO TOTALE % (m/m)	ETANOLO % (v/v)	MTBE % (v/v)	ETBE % (v/v)
205	2,11	4,71	0,73	1,39
301	1,60	3,47	0,61	1,43
335	0,91	1,39	0,94	1,58
346	2,00	4,37	0,77	1,51
373	1,25	1,54	2,66	1,46
379	1,53	3,20	0,75	1,55
384	1,40	2,86	0,71	1,46
396	2,10	4,58	0,74	1,49
414	1,37	2,54	0,78	1,53
462	2,10	4,90	0,70	1,40
491	ND	ND	0,82	1,55
525	2,30	5,00	0,00	1,02
561	0,38	ND	ND	ND
582	6,89	4,76	0,67	1,46
602	2,10	4,31	1,22	1,50
642	1,88	ND	ND	ND
704	0,43	ND	1,06	1,57
737	1,95	4,35	0,72	1,42
745	1,20	ND	ND	ND
851	1,88	3,97	0,80	1,64
877	1,85	4,08	0,70	1,45

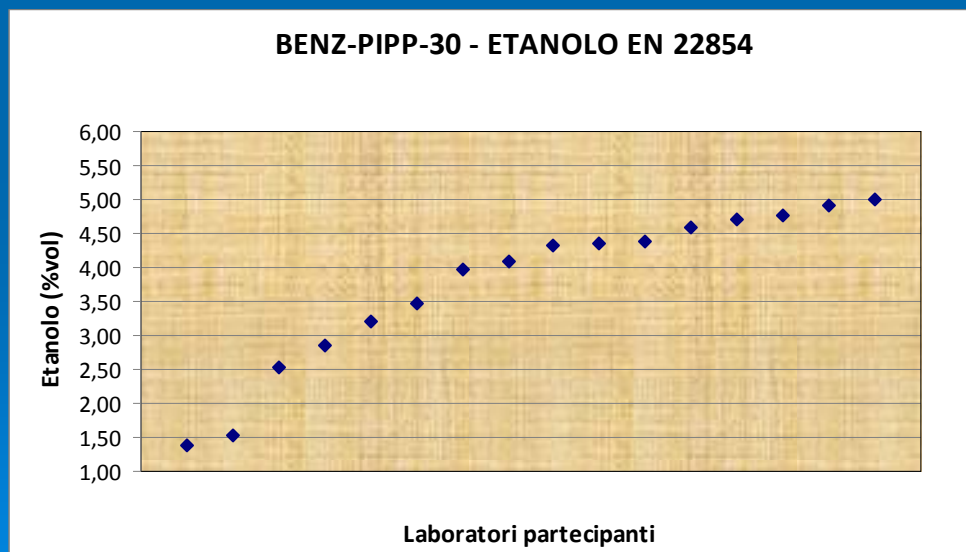
Il valore assegnato per l'ossigeno totale è 1,69 % (m/m).

Il valore assegnato per l'etanolo è 3,84 % (v/v).

Composti ossigenati – EN ISO 22854

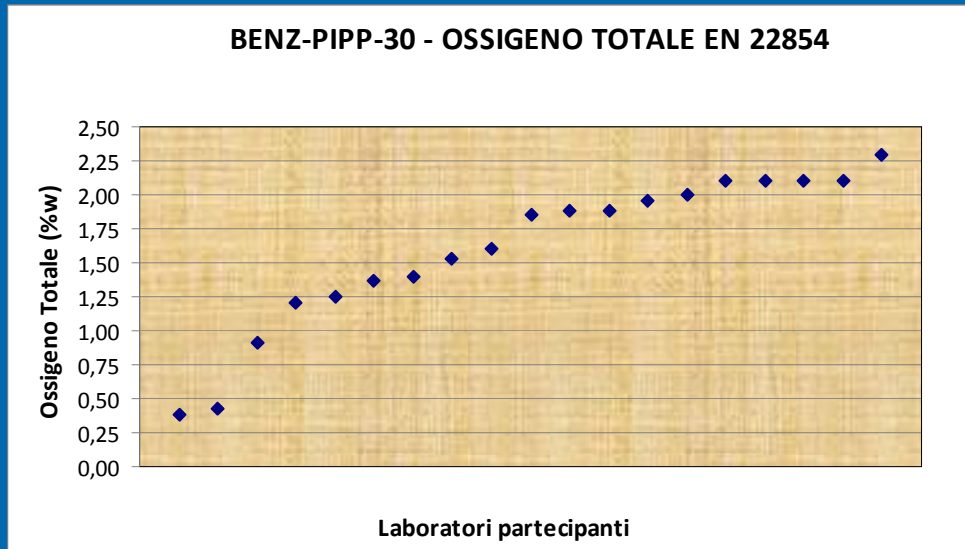
I risultati relativi a etanolo e ossigeno totale sono molto dispersi, la valutazione della prestazione non è stata eseguita. Alcuni risultati relativi all'ossigeno totale sembrano non tener conto della presenza dell'etanolo.

Andamento prova Etanolo EN ISO 22854 nel ciclo 30 (3-2013)



Composti ossigenati – EN ISO 22854

Andamento prova Ossigeno EN ISO 22854 nel ciclo 30 (3-2013)



Il metodo attuale non riporta dati di precisione per il parametro Ossigeno totale, che però saranno disponibili nella prossima revisione con

$$r = 0.04 \% \text{ (m/m)}$$

$$R = 0.31 \% \text{ (m/m)}$$

Composti ossigenati – EN ISO 22854

Considerazioni

- L'attuale scarso impiego di etanolo in qualità di biocarburante additivo nelle benzine limita probabilmente l'interesse nel voler migliorare le performance analitiche.
- L'impiego di un materiale di riferimento o l'aggiunta di etanolo puro in una benzina priva di etanolo può mettere in luce eventuali difetti del metodo gascromatografico.
- Il metodo gascromatografico utilizzato, che dipende dal modello del reformulizer impiegato, può non essere adatto al nuovo profilo di benzina in esame (+5% etanolo):
es. la separazione dei composti ossigenati avviene attraverso una trappola (alcohol trap) la cui efficienza è dipendente dalla quantità di ossigenati presenti nel campione analizzato. La diminuzione della temperatura alla quale lavora la trappola aiuta a trattenere meglio la frazione dei composti ossigenati compreso l'etanolo.