

INNOVHUB

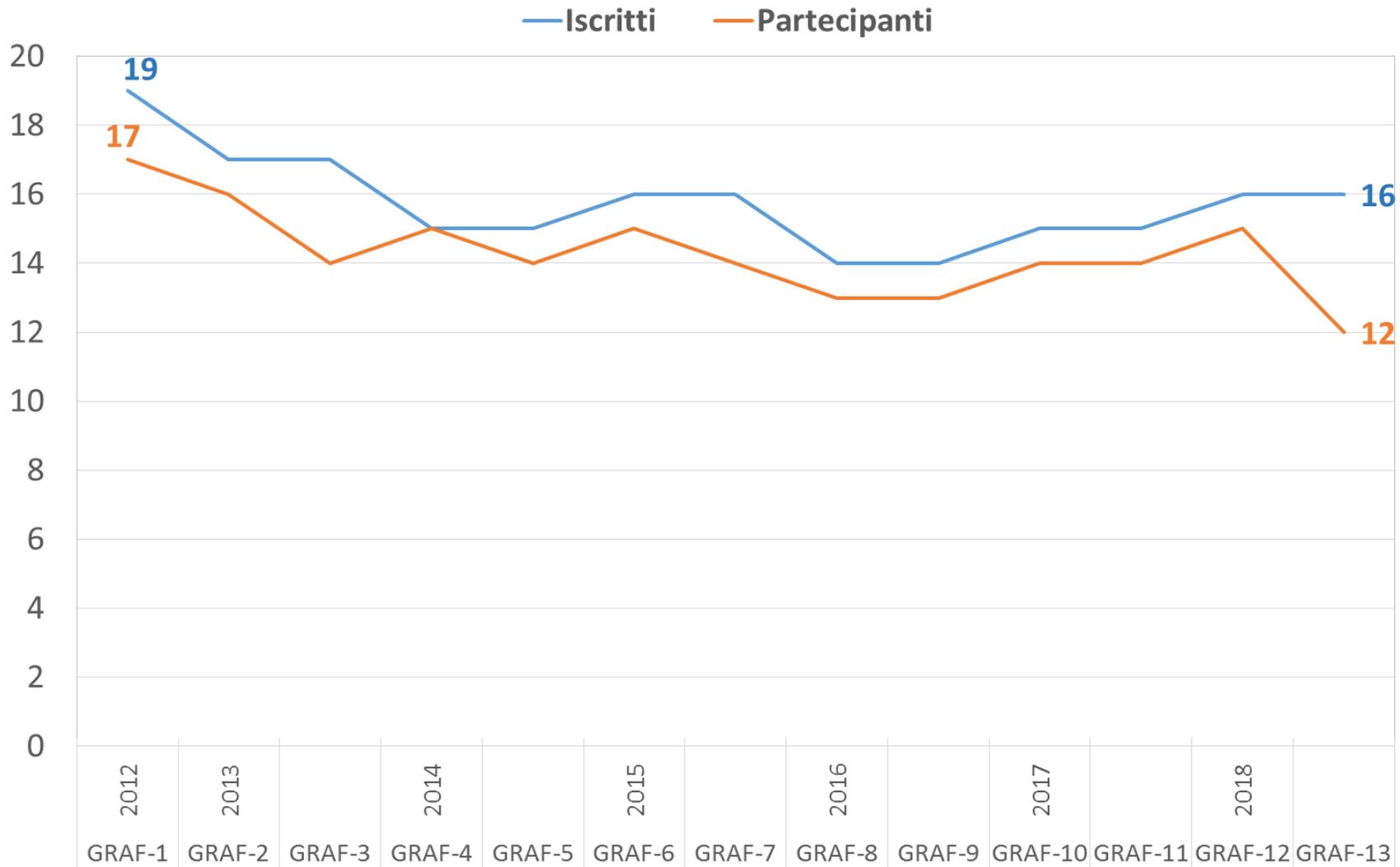
STAZIONI SPERIMENTALI PER L'INDUSTRIA

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018

Davide Faedo

*Exacta+Optech Labcenter
San Prospero MO, 10 aprile 2019*

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018



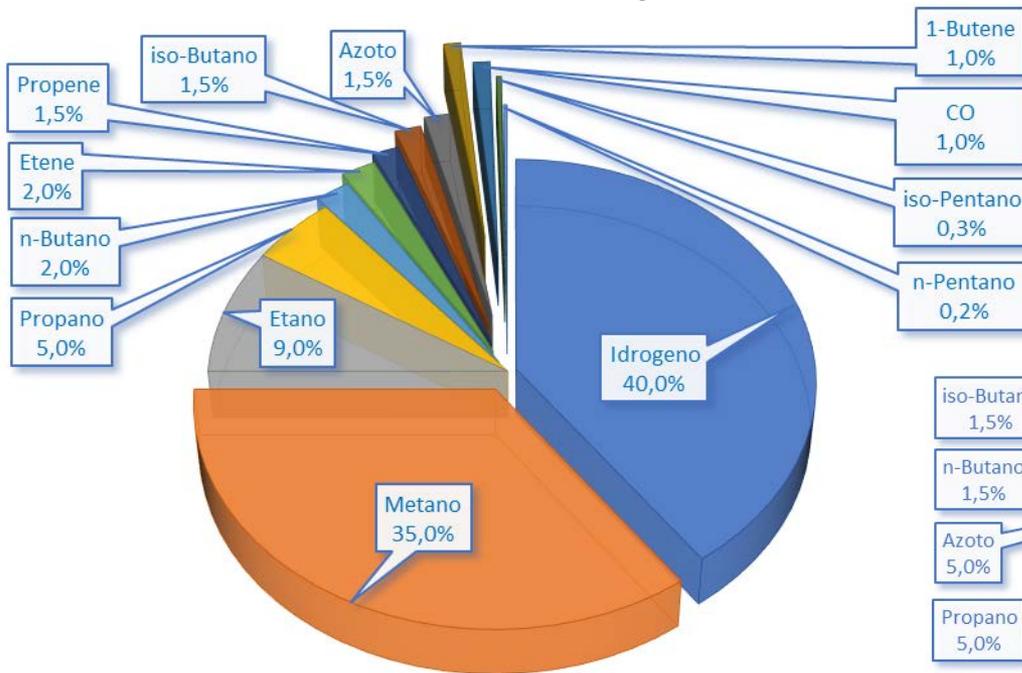
Materiale

- Miscela sintetica di gas che simula un gas di raffineria
- 13 componenti: Idrogeno, Azoto, Monossido di carbonio, Metano, Etano, Etere, Propano, Propene, n-Butano, iso-Butano, 1-Butene, n-Pentano, iso-Pentano

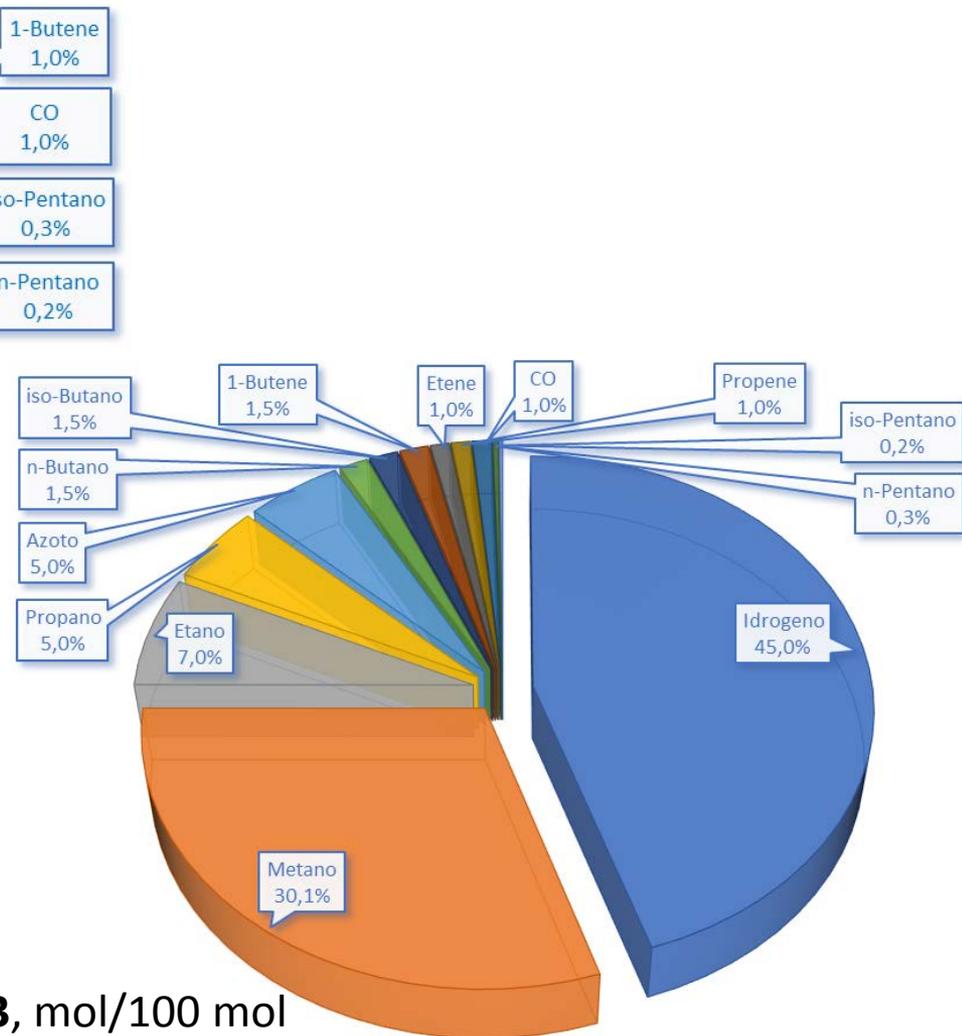
Parametri

- Composizione, potere calorifico inferiore, contenuto di carbonio (metodo UNI EN 15984:2017)

Composizione delle due miscele



GRAF-12, mol/100 mol



GRAF-13, mol/100 mol

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018

GRAF-12, mol/100 mol

Parametro	Valutazione della prestazione	Risultati totali	$ z \text{ score} \leq 2$ $ z' \text{ score} \leq 2$	Valore del produttore	Valore assegnato	R prova
Idrogeno	SI	15	12	39,995	40,488	0,752
Azoto	SI	15	13	1,479	1,513	0,152
Monossido di carbonio	SI	15	11	1,000	0,959	0,118
Metano	SI	15	13	34,994	34,719	0,472
Etano	SI	15	12	8,991	8,943	0,223
Etene	SI	15	12	1,988	1,975	0,099
Propano	SI	15	13	5,016	5,008	0,064
Propene	SI	15	13	1,515	1,495	0,054
n-Butano	SI	15	13	2,007	1,988	0,062
iso-Butano	SI	15	14	1,505	1,495	0,048
1-Butene	SI	15	14	1,003	1,003	0,063
n-Pentano	SI	15	14	0,201	0,200	0,002
iso-Pentano	SI	15	14	0,301	0,299	0,024

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018

GRAF-12, mol/100 mol

Parametro	Valutazione della prestazione	Risultati totali	$ z \text{ score} \leq 2$ $ z' \text{ score} \leq 2$	Unità di misura	Valore assegnato	R prova	R metodo
Contenuto di carbonio	SI	15	15	g/100 g	72,715	0,266	2,16
Potere calorifico inferiore	SI	15	14	kJ/100 g	4958,697	14,212	119,90

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018

GRAF-13, mol/100 mol

Parametro	Valutazione della prestazione	Risultati totali	$ z \text{ score} \leq 2$ $ z' \text{ score} \leq 2$	Valore del produttore	Valore assegnato	R prova
Idrogeno	SI	13	12	44,944	44,880	0,906
Azoto	SI	13	11	4,964	5,000	0,277
Monossido di carbonio	SI	13	11	0,998	0,993	0,149
Metano	SI	13	12	30,051	30,054	0,403
Etano	SI	13	12	7,013	7,070	0,152
Etene	SI	13	12	1,001	0,995	0,052
Propano	SI	13	11	5,001	5,039	0,177
Propene	SI	13	12	1,001	1,000	0,043
n-Butano	SI	13	11	1,502	1,508	0,064
iso-Butano	SI	13	11	1,501	1,503	0,048
1-Butene	SI	13	12	1,501	1,494	0,128
n-Pentano	SI	13	12	0,300	0,300	0,001
iso-Pentano	SI	13	12	0,200	0,201	0,008

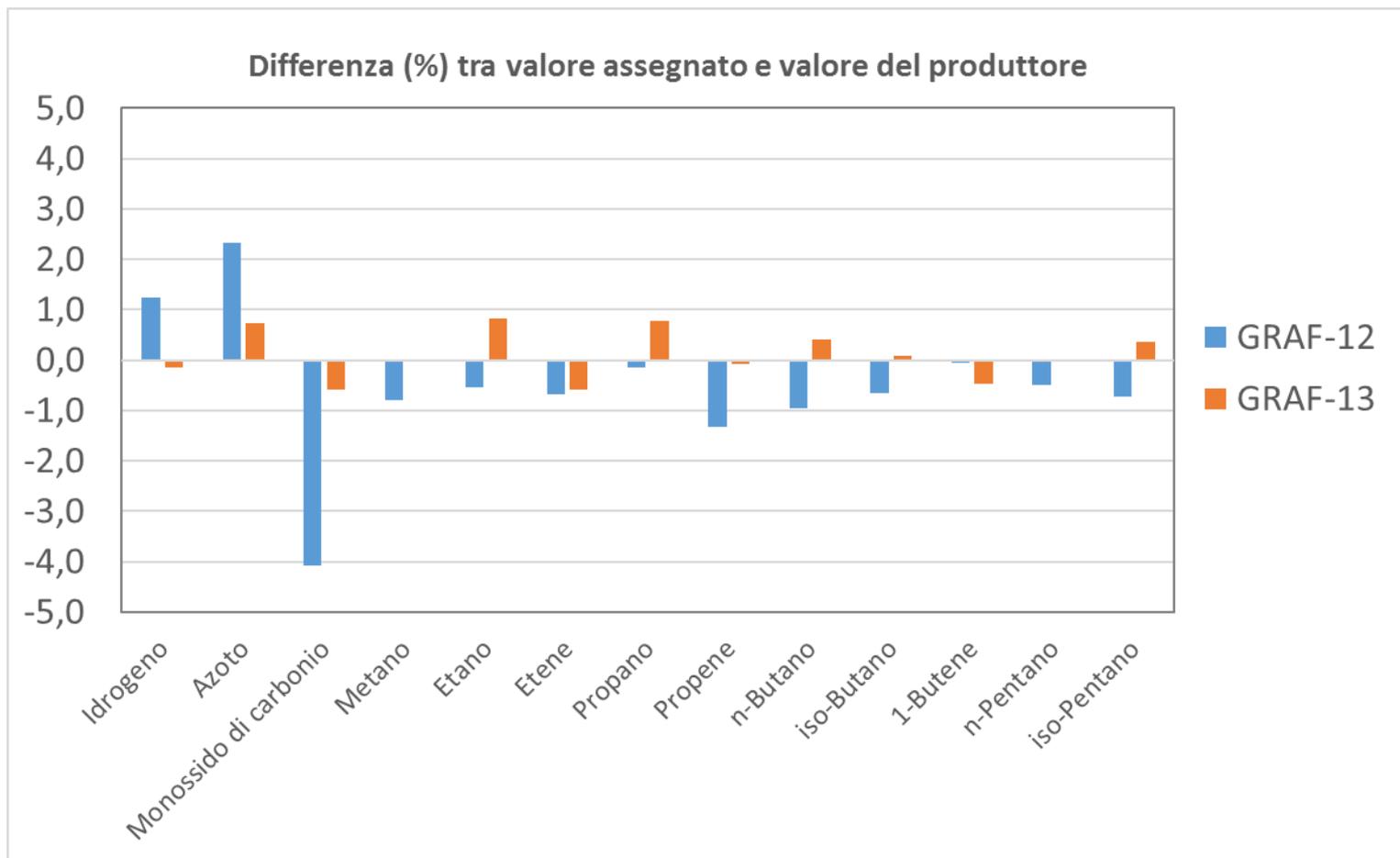
Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018

GRAF-13, mol/100 mol

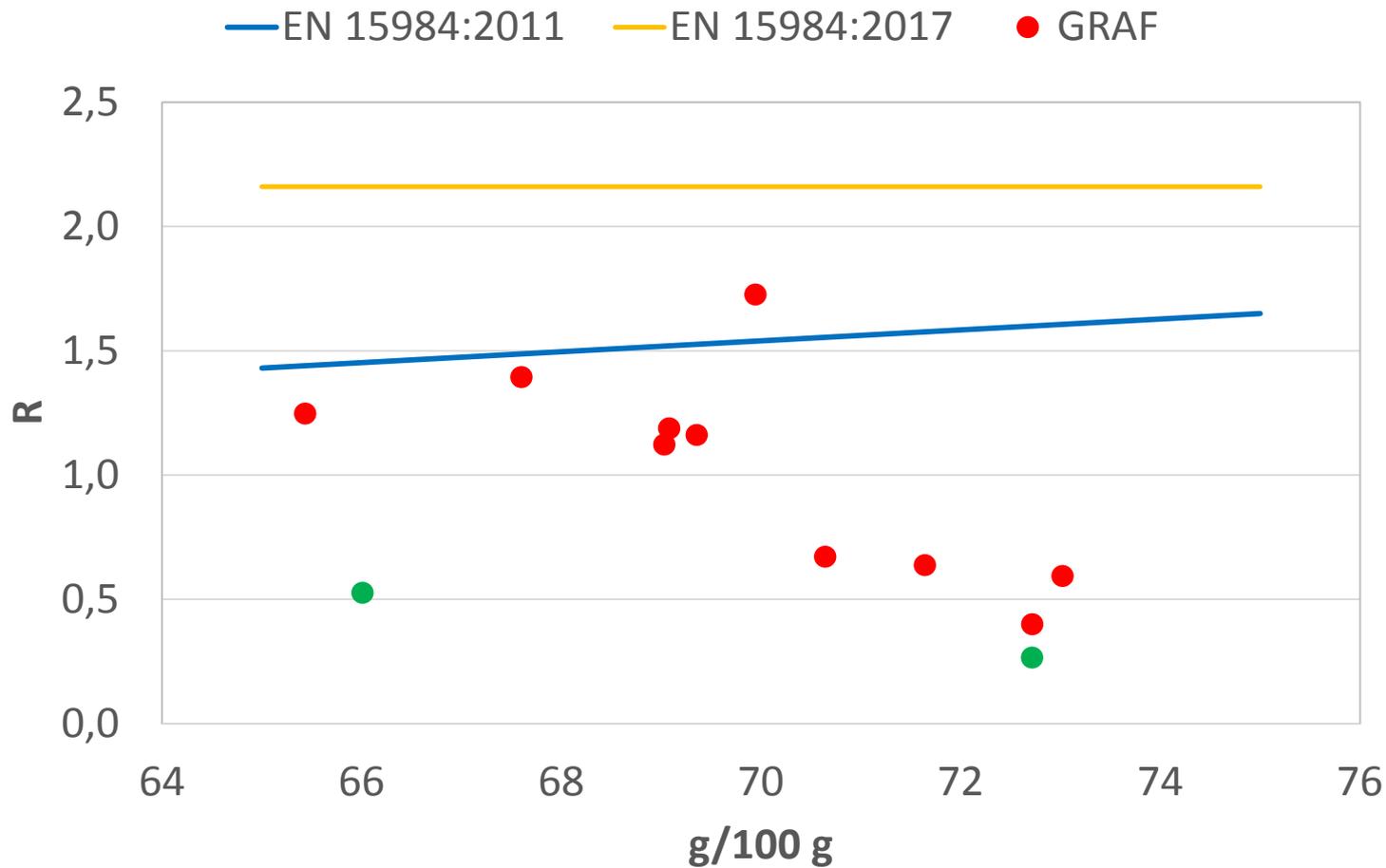
Parametro	Valutazione della prestazione	Risultati totali	$ z \text{ score} \leq 2$ $ z' \text{ score} \leq 2$	Unità di misura	Valore assegnato	R prova	R metodo
Contenuto di carbonio	SI	13	11	g/100 g	66,923	0,400	2,16
Potere calorifico inferiore	SI	12	10	kJ/100 g	4695,085	33,216	119,90

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2018

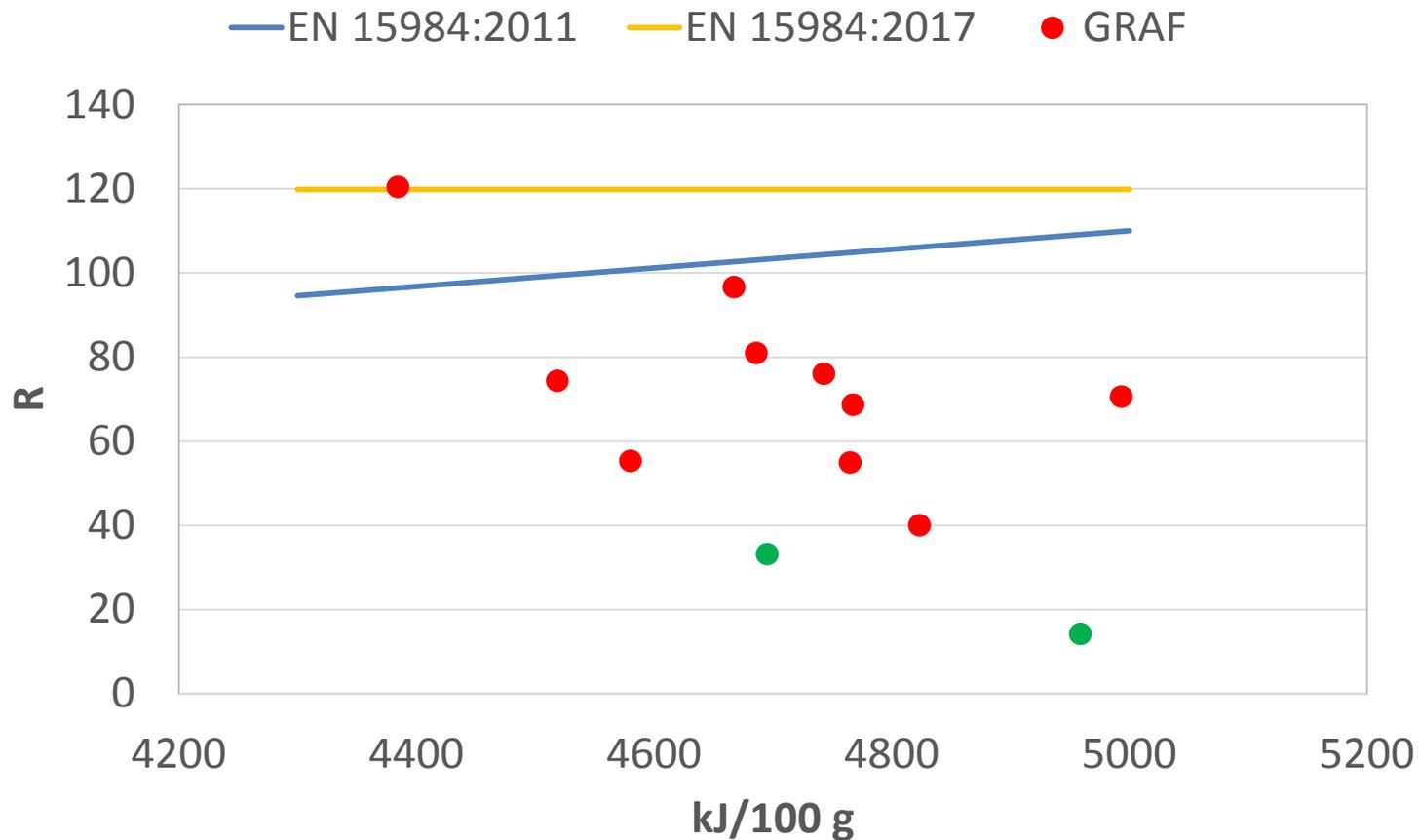
Per tutti i componenti presenti nella miscela (salvo qualche eccezione), il valore assegnato è in buon accordo con il valore del produttore (media delle prove di omogeneità).



Confronto dati di precisione (in verde i dati 2018)



Confronto dati di precisione (in verde i dati 2018)



Fornitore

- 2017: SIAD
 - Miscele preparate in accordo alla ISO 6142 e verificate in accordo alla ISO 6143: approccio applicato sulla singola bombola
 - Verifica omogeneità
- 2018: Air Liquide (stesso fornitore del periodo 2012-2016)
 - Miscele preparate in accordo alla ISO 6142 e verificate in accordo alla ISO 6143: questo approccio viene applicato sulla bombola madre
 - Verifica omogeneità

In entrambi i casi il valore assegnato è stato il valore di consenso della prova

Modifiche da introdurre nel 2019

- 1) La disponibilità di un valore di riferimento certificato per ogni aliquota è stata giudicata da UNICHIM un'esigenza prioritaria: disponendo di una certificazione per singola bombola (**materiale di Riferimento Gassoso CRM, ISO 17034**), sarà possibile utilizzare il valore certificato come valore assegnato.
- 2) Grazie allo storico della prova, è stato possibile calcolare i dati di precisione relativi all'analisi composizionale: in questo modo il target di riferimento è costante (non verrà utilizzato lo scarto tipo della prova):
 - sono stati considerati i dati delle ultime 7 prove GRAF, selezionando solo i laboratori che hanno partecipato a 6/7 cicli
 - dataset: 11 laboratori, 7 campioni, 91 "parametri/componenti"
 - $R = 0,06438 * X^{0,7664}$ (% mol)

Prova Interlaboratorio Gas di Raffineria 2019

R = definita sulla base dello storico



GRAF-12					
Parametro	Unità di misura	Valore assegnato	Riproducibilità della prova	Riproducibilità	Rrel
Idrogeno	mol/100 mol	40,488	0,752	1,098	0,7
Azoto	mol/100 mol	1,513	0,152	0,088	1,7
Monossido di carbonio	mol/100 mol	0,959	0,118	0,062	1,9
Metano	mol/100 mol	34,719	0,472	0,976	0,5
Etano	mol/100 mol	8,943	0,223	0,345	0,6
Etene	mol/100 mol	1,975	0,099	0,108	0,9
Propano	mol/100 mol	5,008	0,064	0,221	0,3
Propene	mol/100 mol	1,495	0,054	0,088	0,6
n-Butano	mol/100 mol	1,988	0,062	0,109	0,6
iso-Butano	mol/100 mol	1,495	0,048	0,088	0,6
1-Butene	mol/100 mol	1,003	0,063	0,065	1,0
n-Pentano	mol/100 mol	0,200	0,002	0,019	0,1
iso-Pentano	mol/100 mol	0,299	0,024	0,026	1,0
Contenuto di carbonio	g/100 g	72,715	0,266	2,16	
Potere calorifico inferiore	kJ/100 g	4958,697	14,212	119,90	

GRAF-12, Azoto

σ_{pt} = scarto tipo della prova

Codice	Risultato	z' score	Segnale
0529	1,59	1,35	-
9256	1,54	0,47	-
7081	1,42	-1,64	-
0670	1,58	1,18	-
9970	1,48	-0,59	-
9858	1,53	0,29	-
4127	1,51	-0,06	-
4606	1,48	-0,59	-
3933	1,19	-5,70	A
2934	1,57	1,00	-
9441	0,95	-9,93	A
7686	1,48	-0,59	-
9697	1,47	-0,76	-
0181	1,49	-0,41	-
2373	1,52	0,12	-

σ_{pt} = definito sulla base dello storico

Codice	Risultato	z' score	Segnale
0529	1,59	2,11	W
9256	1,54	0,73	-
7081	1,42	-2,57	W
0670	1,58	1,83	-
9970	1,48	-0,92	-
9858	1,53	0,46	-
4127	1,51	-0,09	-
4606	1,48	-0,92	-
3933	1,19	-8,89	A
2934	1,57	1,56	-
9441	0,95	-15,49	A
7686	1,48	-0,92	-
9697	1,47	-1,19	-
0181	1,49	-0,64	-
2373	1,52	0,18	-

GRAF-12, Etano

σ_{pt} = scarto tipo della prova

Codice	Risultato	z' score	Segnale
0529	9,37	5,12	A
9256	8,87	-0,87	-
7081	9,04	1,17	-
0670	8,50	-5,31	A
9970	8,97	0,33	-
9858	8,89	-0,63	-
4127	9,00	0,69	-
4606	9,05	1,29	-
3933	8,91	-0,39	-
2934	8,77	-2,07	W
9441	8,93	-0,15	-
7686	8,86	-0,99	-
9697	8,98	0,45	-
0181	8,98	0,45	-
2373	8,95	0,09	-

σ_{pt} = definito sulla base dello storico

Codice	Risultato	z score	Segnale
0529	9,37	3,50	A
9256	8,87	-0,60	-
7081	9,04	0,80	-
0670	8,50	-3,63	A
9970	8,97	0,22	-
9858	8,89	-0,43	-
4127	9,00	0,47	-
4606	9,05	0,88	-
3933	8,91	-0,27	-
2934	8,77	-1,41	-
9441	8,93	-0,10	-
7686	8,86	-0,68	-
9697	8,98	0,31	-
0181	8,98	0,31	-
2373	8,95	0,06	-

Davide Faedo

Tel. 02 8515 3516

davide.faedo@mi.camcom.it

www.innovhub-ssi.it