



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

innovazione e ricerca

Prove Interlaboratorio 2020

Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

GPL (GAS-PGPL)

Bitume (PETR-BITU)

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: H₂, N₂, CO, idrocarburi C₁-C₅

Parametri

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

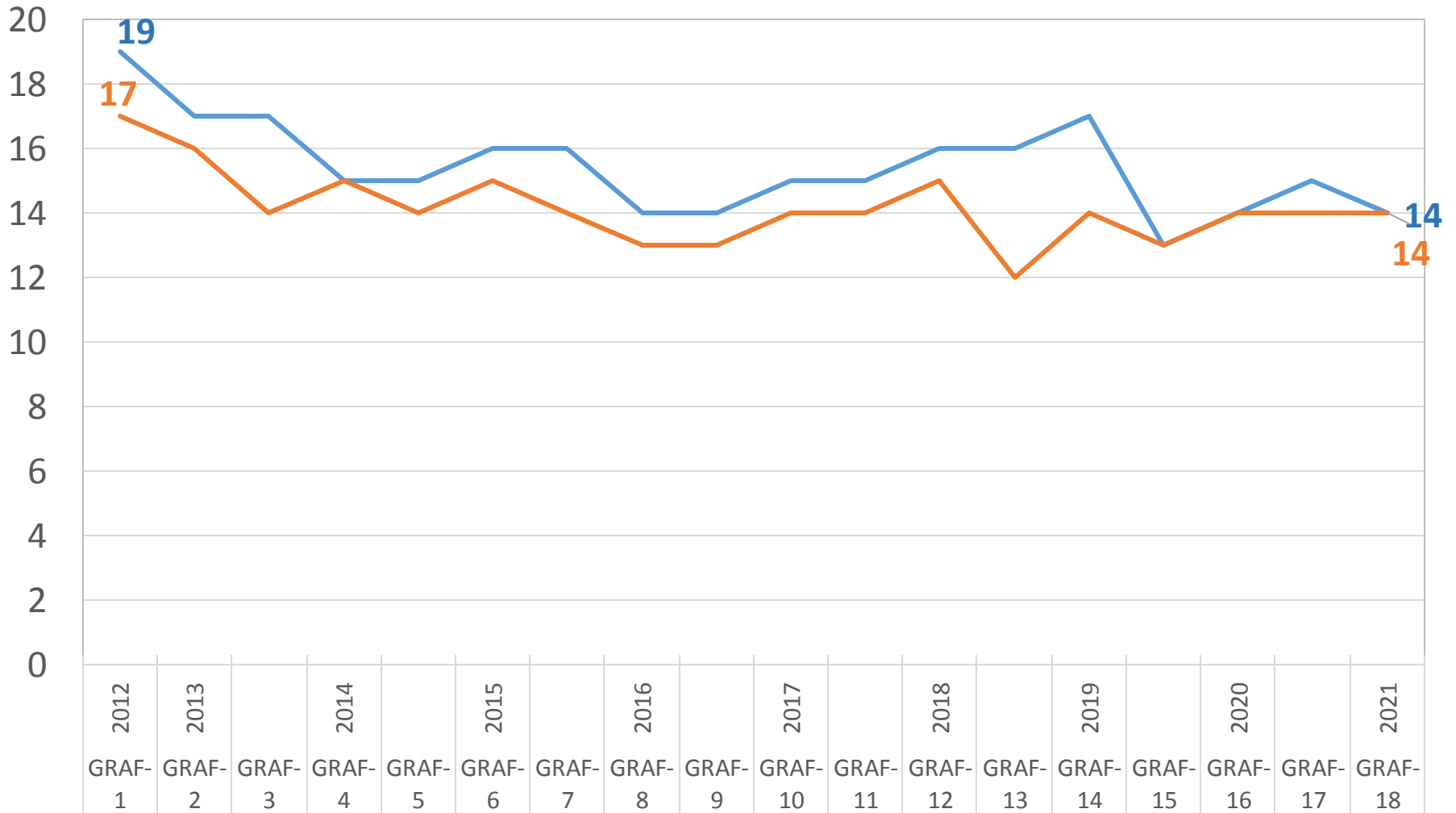
**la UNI EN 15984:2022 conterrà un annesso informativo contenente i dati di precisione relativi alla composizione*



Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

innovazione e ricerca ●

— Iscritti — Partecipanti





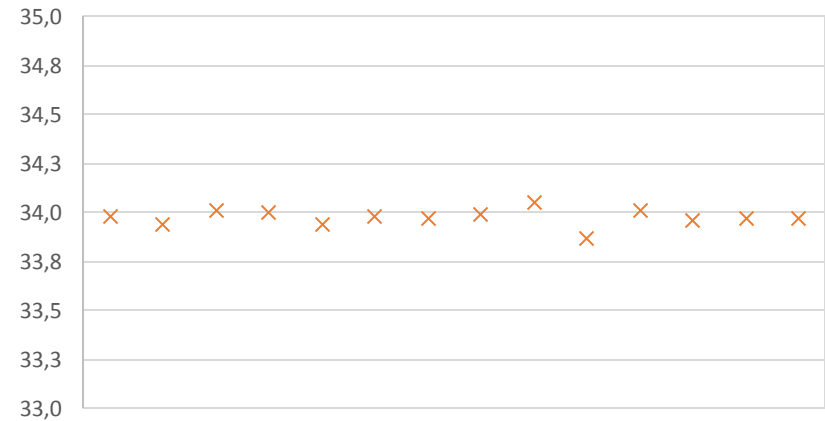
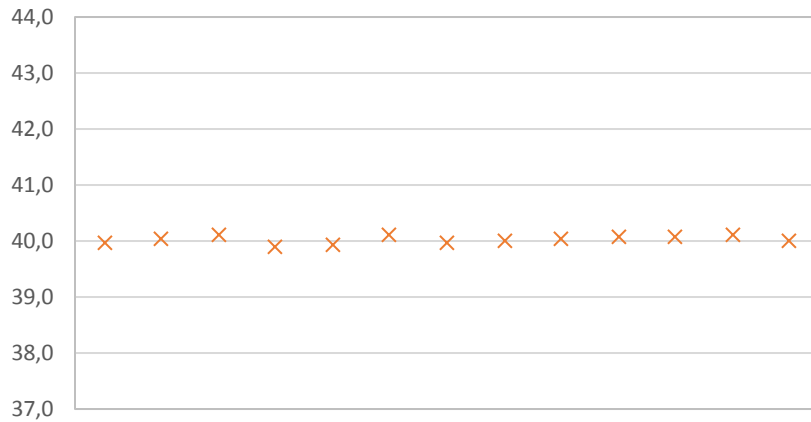
	GRAF 16			GRAF 17		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	39,89 ÷ 40,12	40,01	0,17	33,87 ÷ 34,05	33,98	0,13
Azoto	3,79 ÷ 3,81	3,80	0,18	4,98 ÷ 5,01	5,00	0,14
Monossido di carbonio	0,7971 ÷ 0,8017	0,7995	0,17	1,3951 ÷ 1,4027	1,3997	0,13
Metano	28,422 ÷ 28,584	28,508	0,17	30,364 ÷ 30,53	30,463	0,13
Etano	10,887 ÷ 11,092	10,969	0,48	14,929 ÷ 15,106	15,002	0,37
Etene	5,456 ÷ 5,714	5,558	1,35	5,465 ÷ 5,743	5,584	1,27
Propano	6,93 ÷ 7	6,969	0,33	4,965 ÷ 4,998	4,985	0,23
Propene	0,5914 ÷ 0,5996	0,5967	0,39	0,9929 ÷ 0,9998	0,9971	0,22
n-Butano	0,9884 ÷ 0,9988	0,9948	0,34	0,7944 ÷ 0,7995	0,7969	0,19
iso-Butano	0,9906 ÷ 1,0007	0,9961	0,34	0,6954 ÷ 0,7015	0,6991	0,25
1-Butene	0,3956 ÷ 0,4005	0,3984	0,40	0,4962 ÷ 0,5002	0,4983	0,23
n-Pentano	0,19793 ÷ 0,2002	0,1992	0,38	0,2973 ÷ 0,2999	0,2991	0,23
iso-Pentano	0,19843 ÷ 0,201	0,1996	0,40	0,2984 ÷ 0,301	0,3000	0,23

- *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 15984:2017*



GRAF 16			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	39,89 ÷ 40,12	40,01	0,17

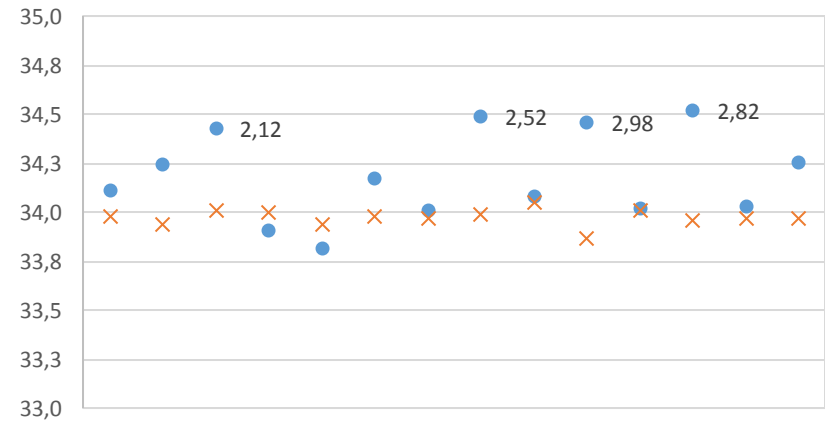
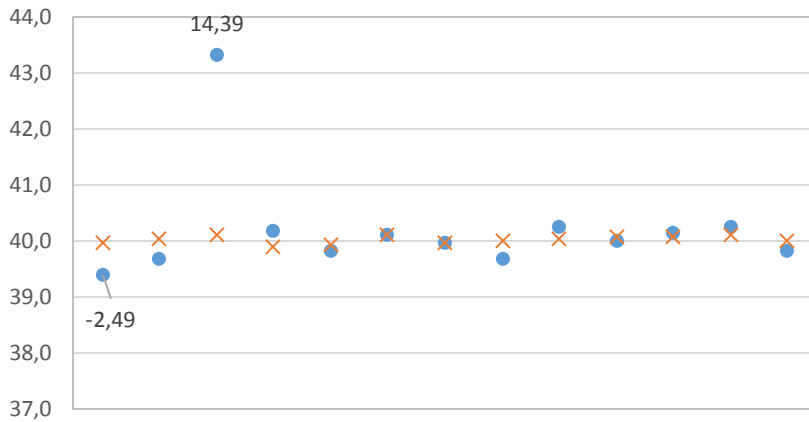
GRAF 17		
Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
33,87 ÷ 34,05	33,98	0,13





GRAF 16			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	39,89 ÷ 40,12	40,01	0,17

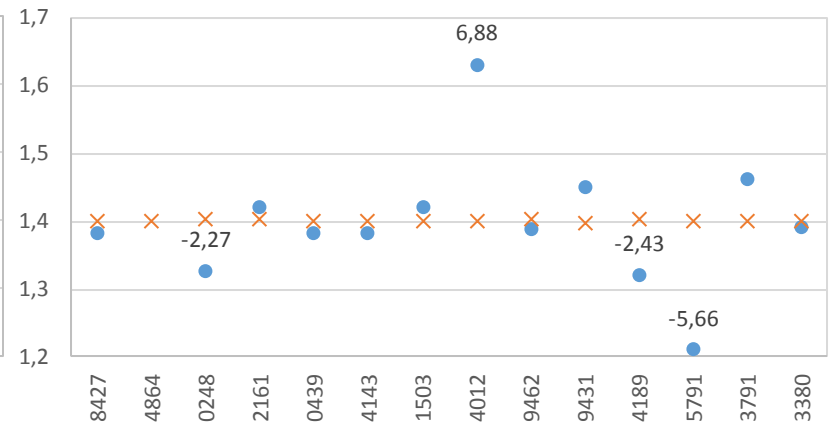
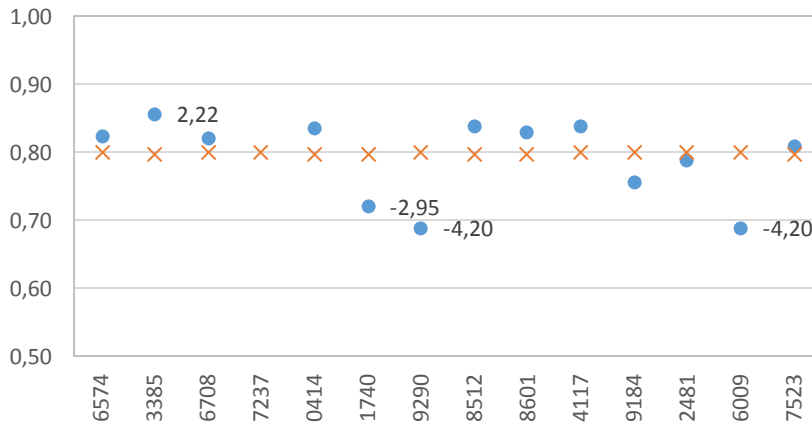
GRAF 17		
Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
33,87 ÷ 34,05	33,98	0,13





GRAF 16			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Monossido di carbonio	0,7971 ÷ 0,8017	0,7995	0,17

GRAF 17			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
	1,3951 ÷ 1,4027	1,3997	0,13



- Fino alla **GRAF-13** (preparazione aliquota da bombola madre)

σ_{pt} % prova = scarto tipo robusto %

σ_{pt} % target = σ_{pt} % prova

- Dalla **GRAF-14** (preparazione aliquote singolarmente)

σ_{pt} % prova = scarto tipo robusto %

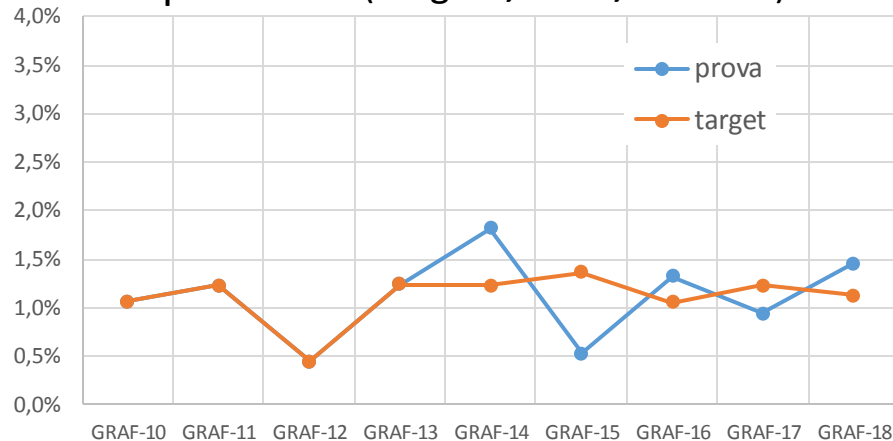
(assumendo che le bombole siano tutte uguali)

σ_{pt} % target = σ_{pt} % = $1,8759 \cdot x_{pt}^{-0,376}$

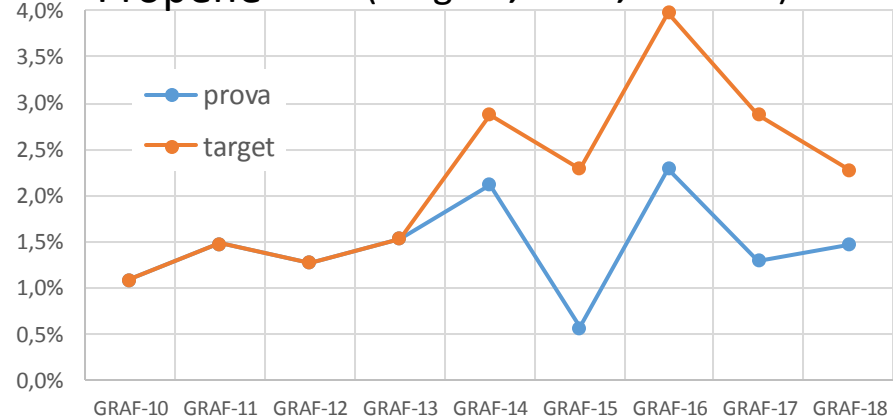
(calcolato sulla base dei dati storici della prova)

Risultati in linea con le aspettative
(mostrati solo due esempi)

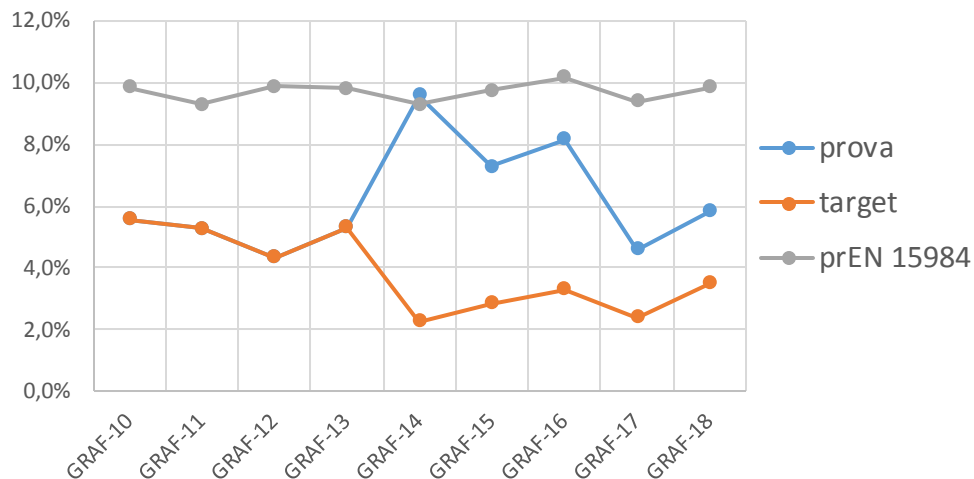
Propano (range 3,99 - 6,94 %mol)



Propene (range 0,59 - 1,51 %mol)



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



σ_{pt} % target non raggiungibile
(in linea con i risultati DIN-FAM)

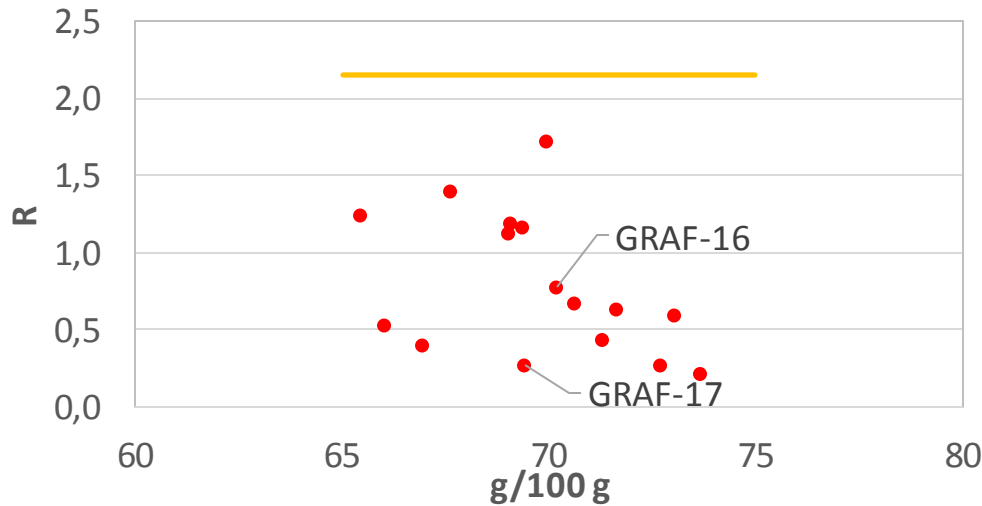


Decisione di passare al 6,0 %
a partire dalla GRAF-19

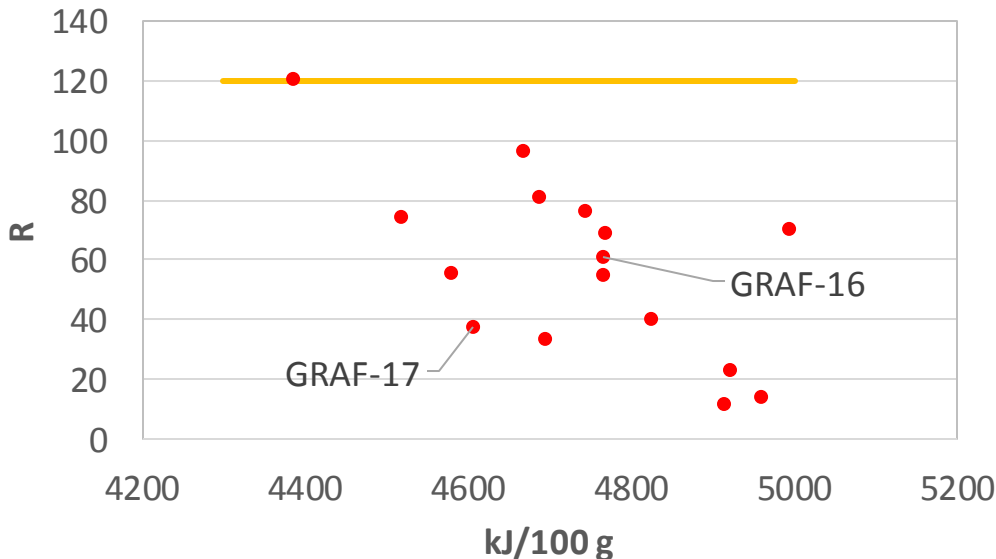
Nota: prEN 15984 = PT del DIN-FAM



— EN 15984:2017



- 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

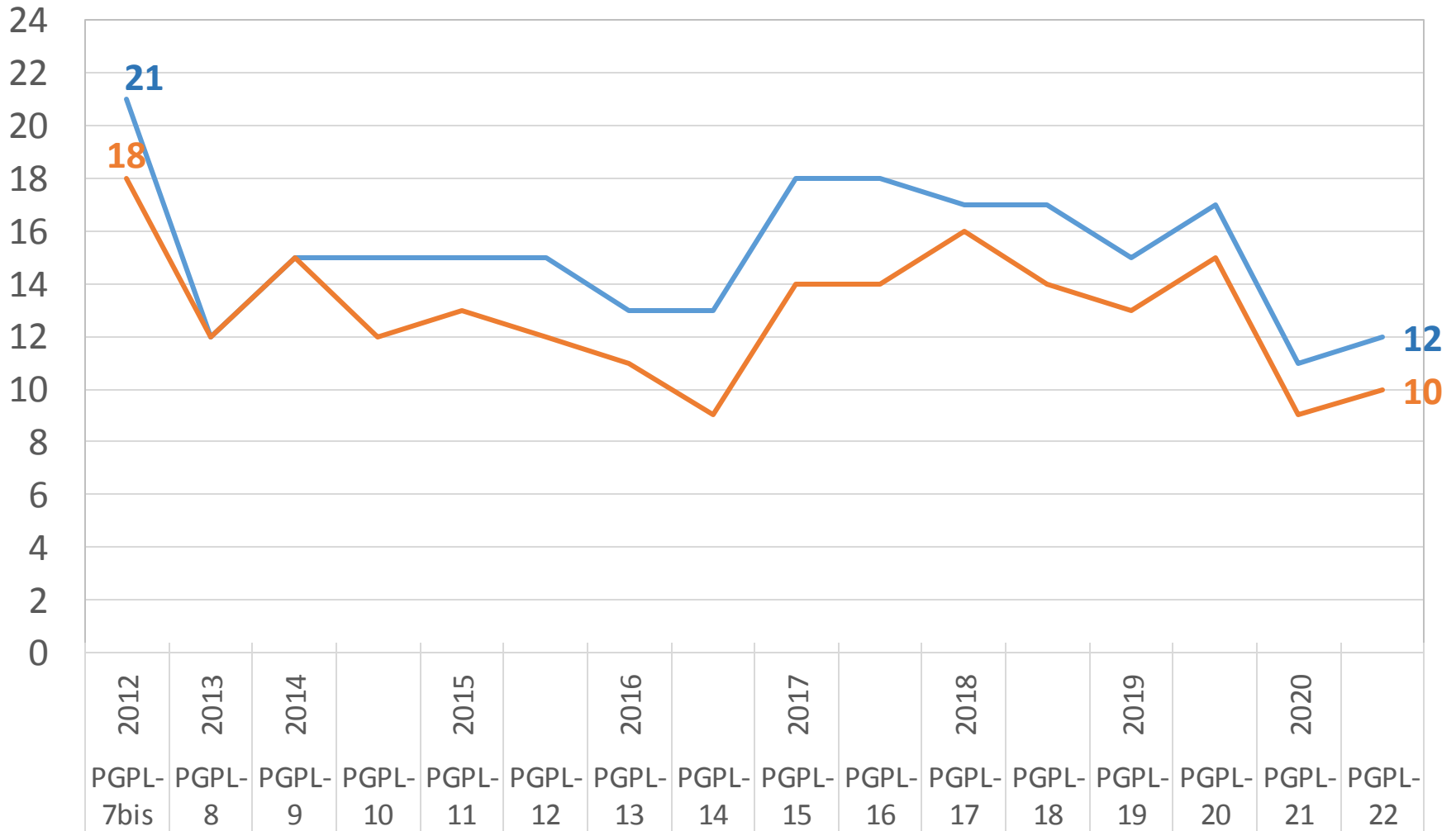
	Idrogeno	Azoto	Monossido di carbonio	Metano	Etano	Etene	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	n-Pentano	iso-Pentano
GRAF 16		0,47	0,86	2,73			0,33						
	-2,49	3,06	2,22	4,19	-1,23	-4,76	-2,10	-0,31	-2,18	0,68	-0,47	0,61	0,01
	-1,67	2,22	0,76	-5,23	6,73	4,85	0,62	-3,70	-1,21	-0,89	0,09	-0,56	-0,55
	14,39	8,46	-30,29	-13,46	-8,14	-3,92	-5,63	-1,04	-2,41	-1,76	-1,25	-1,07	-1,09
	1,31	-1,20	1,51	-0,20	-0,86	-0,08	-0,31	-0,15	-0,10	0,01	-0,10	-0,13	-0,05
	-0,54	-1,11	-2,95	1,23	0,61	0,39	0,30	0,52	0,80	0,35	0,48	-0,01	-0,02
	0,09	-0,28	-4,20	-0,77	0,35		0,14	0,37	0,06	0,32	0,21	0,10	0,09
	0,00	-0,21	1,58	-0,33	-0,25	2,02	-1,25	-0,64	-0,39	-0,44		0,07	2,42
	-1,36	0,21	1,17	-0,15	1,47	0,71	0,64	0,17	0,42	0,46	0,04	0,03	0,02
	0,99	0,00	1,52	-0,78	-0,83	-0,55	-0,27	-0,40	0,06	0,34	-0,01	0,01	-0,06
	-0,23	1,93	-1,68	-0,43	-0,03	-0,38	-1,70	0,50	0,71	0,10	-0,13	-0,42	-0,07
	0,36	-0,76	-0,39	-0,76	-0,29	2,61	0,57	-0,77	0,19	-0,20	-0,42	0,04	0,05
	0,72	-0,42	-4,20	1,96	0,17	0,46	-1,91	-0,63	-2,58	-2,23	-1,33	-1,70	-1,75
	-0,77	0,69	0,42	-0,61	-0,47	3,51	0,04	-0,35	-0,64	-0,69	0,95	0,00	-0,02
GRAF 17	0,71	0,00	-0,59	0,87	-4,26	3,70	-0,70	1,49	-0,67	0,05	0,11	-0,50	-0,51
	1,56	3,10	-38,54	2,02	-6,66	3,13	3,98	13,24	-0,28	-0,36	-22,48	-1,53	-1,11
	2,12	-0,47	-2,27	0,52	-1,30	-1,10	-1,14	-0,42	-0,50	-0,38	-0,35	-0,37	-0,15
	-0,45	0,11	0,58	-0,44	-0,40	0,23	0,86	0,16	1,29	0,89	0,57	1,13	0,55
	-0,61	0,79	-0,55	-1,36	-0,03	2,92	0,37	0,36	-0,30	0,36	0,03	0,02	-0,05
	1,01	0,00	-0,60	-0,98	-0,72	-0,75	1,22	0,16	0,91	0,09	0,10	0,61	0,03
	0,20	0,26	0,62	-1,36	1,30	-0,43	-0,05	0,37	0,18	-0,01	0,05	0,05	-0,03
	2,52	-0,16	6,88	-2,01	-1,97	-0,62	-0,76	-0,64	0,02	-0,06	-0,44	-0,51	-0,53
	0,15	-0,87	-0,47	-0,94	2,46	-0,35	0,76	-0,24	0,38	0,24	0,02	0,03	-0,02
	2,98	-0,95	1,65	-1,55	-1,28	-0,93	-0,41	0,55	0,21	0,18	0,11	0,14	0,01
	0,05	-0,05	-2,43	0,32	0,21	0,23	0,36	0,08	0,05	-0,02	-0,46	0,03	-0,01
	2,82	-0,05	-5,66	-0,62	-1,28	-0,32	-0,70	-0,26	-0,28	-0,02	-0,37	-0,51	-0,53
	0,30	-0,53	1,81	-1,93	0,24	3,11	0,37	0,11	0,93	0,45	0,97	-0,46	0,03
	1,46	-0,26	-0,28	-1,69	-0,15	1,79	-0,13	-0,34	-0,31	-0,02	-0,41	-0,52	-0,04



Prova Interlaboratorio GPL 2020



— Iscritti — Partecipanti





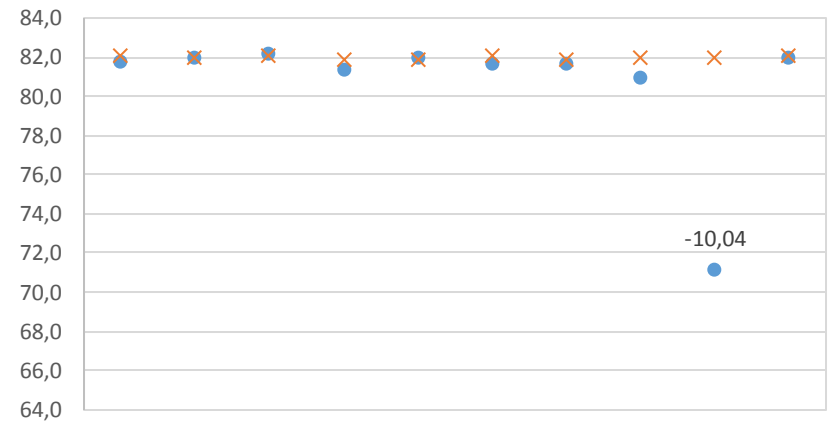
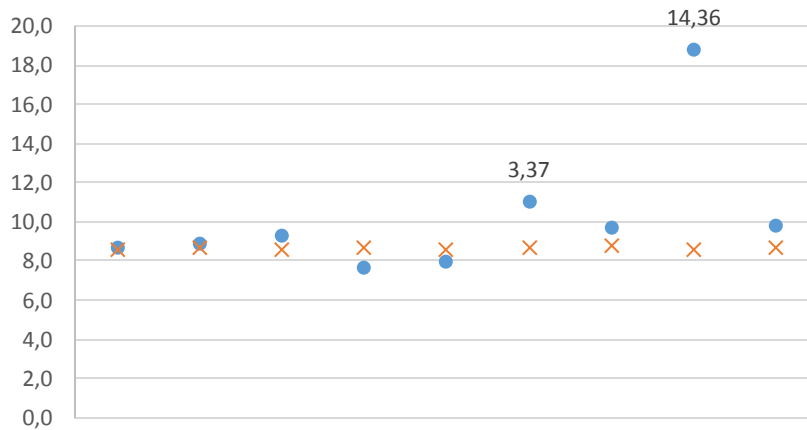
	PGPL 21		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Propano	8,55 ÷ 8,77	8,63	0,78
Propene	0,74 ÷ 0,75	0,74	0,18
n-Butano	8,17 ÷ 8,39	8,25	0,72
iso-Butano	76,98 ÷ 77,31	77,19	0,12
1-Butene	2,97 ÷ 2,98	2,98	0,13
1,3-Butadiene	0,93 ÷ 0,94	0,93	0,44
n-Pentano	1,27 ÷ 1,28	1,28	0,18

	PGPL 22		
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
	81,85 ÷ 82,04	81,96	0,08
	2,67 ÷ 2,84	2,74	1,87
	3,74 ÷ 3,83	3,79	0,77
	8,84 ÷ 8,99	8,91	0,52
	1,22 ÷ 1,23	1,23	0,15
	0,57 ÷ 0,58	0,57	0,35
	0,79 ÷ 0,79	0,79	0,19



PGPL 21			
	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Propano	8,55 ÷ 8,77	8,63	0,78

PGPL 22		
Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
81,85 ÷ 82,04	81,96	0,08





PGPL 21	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	1,3- Butadiene	n-Pentano	Zolfo
	0,14	-0,01	0,07	-0,25	0,08	0,03	-0,03	
	0,25	0,02	0,16	-0,43	0,03	0,01	0,02	
	0,87	0,08	-1,06	1,29	-0,39	-0,23	-0,73	-23,63
	-1,35	-0,14	0,71	0,73	0,14	-0,27	0,04	0,15
	-0,97	-0,06	-0,34	1,08	-0,11	-0,04	0,17	
	3,37	0,29	-0,45	-2,89	0,35	-0,01	-0,28	
	1,32	0,11	0,81	-2,82	1,03	-0,05	0,00	
	14,36	1,75	2,57	-14,88		0,97	0,96	42,16
	1,46	0,04	-1,50	4,30			-1,09	

PGPL 22	Propano	Propene	n-Butano	iso-Butano	1-Butene	1,3- Butadiene	n-Pentano	Zolfo
	-0,20	0,01	0,05	0,21	0,03	0,01	0,00	
	-0,04	0,08	0,01	-0,01	0,02	0,00	0,00	
	0,11	0,14	-0,18	0,25	-0,06	-0,08	-0,24	-2,84
	-0,50	-0,12	0,23	0,98	-0,02	-0,22	-0,08	-2,97
	0,06	-0,06	0,11	-0,34	-0,03	-0,11	0,02	
	-0,35	-0,09	0,06	0,30	0,18	-0,04	0,13	
	-0,27	0,12	0,10	0,19	-0,04	0,04	0,02	
	-0,95	-0,05	0,27	0,93	0,23	0,15	-0,07	
	-10,04	2,90	3,63	5,95			0,58	26,58
-0,05	-0,21	1,85	0,28		-0,26	-0,41		

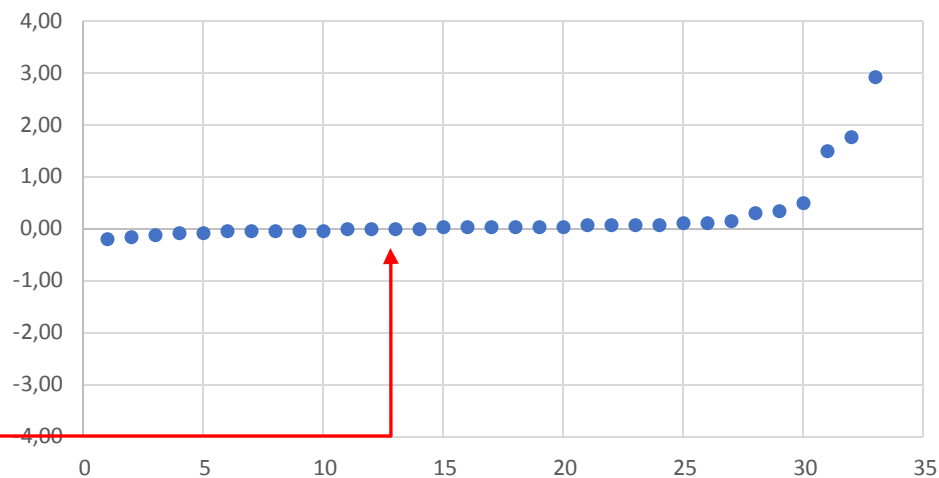
Modifica del target prestazionale

Prospetto V - Ripetibilità e riproducibilità

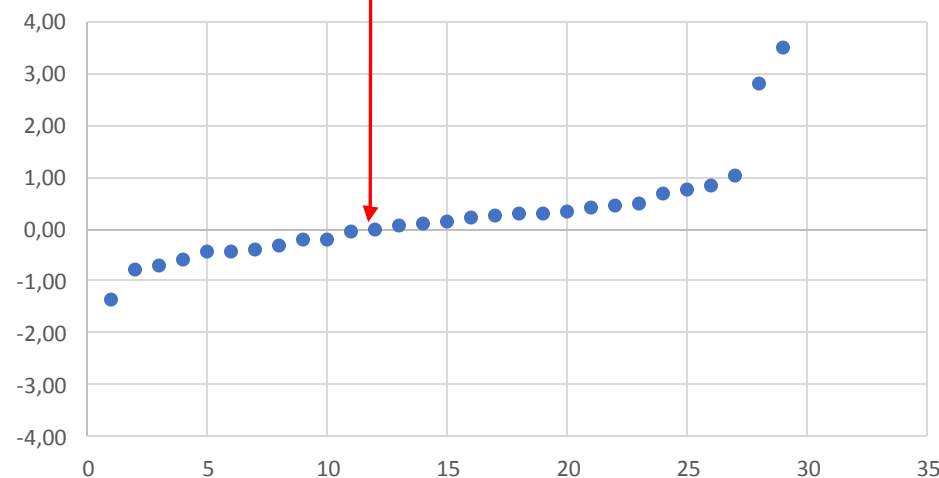
Condizioni di esercizio	Prodotti e componenti	Ripetibilità	Riproducibilità
Iniezione in fase gassosa con rivelatore a conducibilità termica o a ionizzazione di fiamma e diversi tipi di colonna che soddisfano le prestazioni di risoluzione (vedere 6.3.3)	Propano commerciale Tutti i componenti	0,25	1
	Butano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

A partire dalla PGPL-23 (2021)

Z' score - Propene

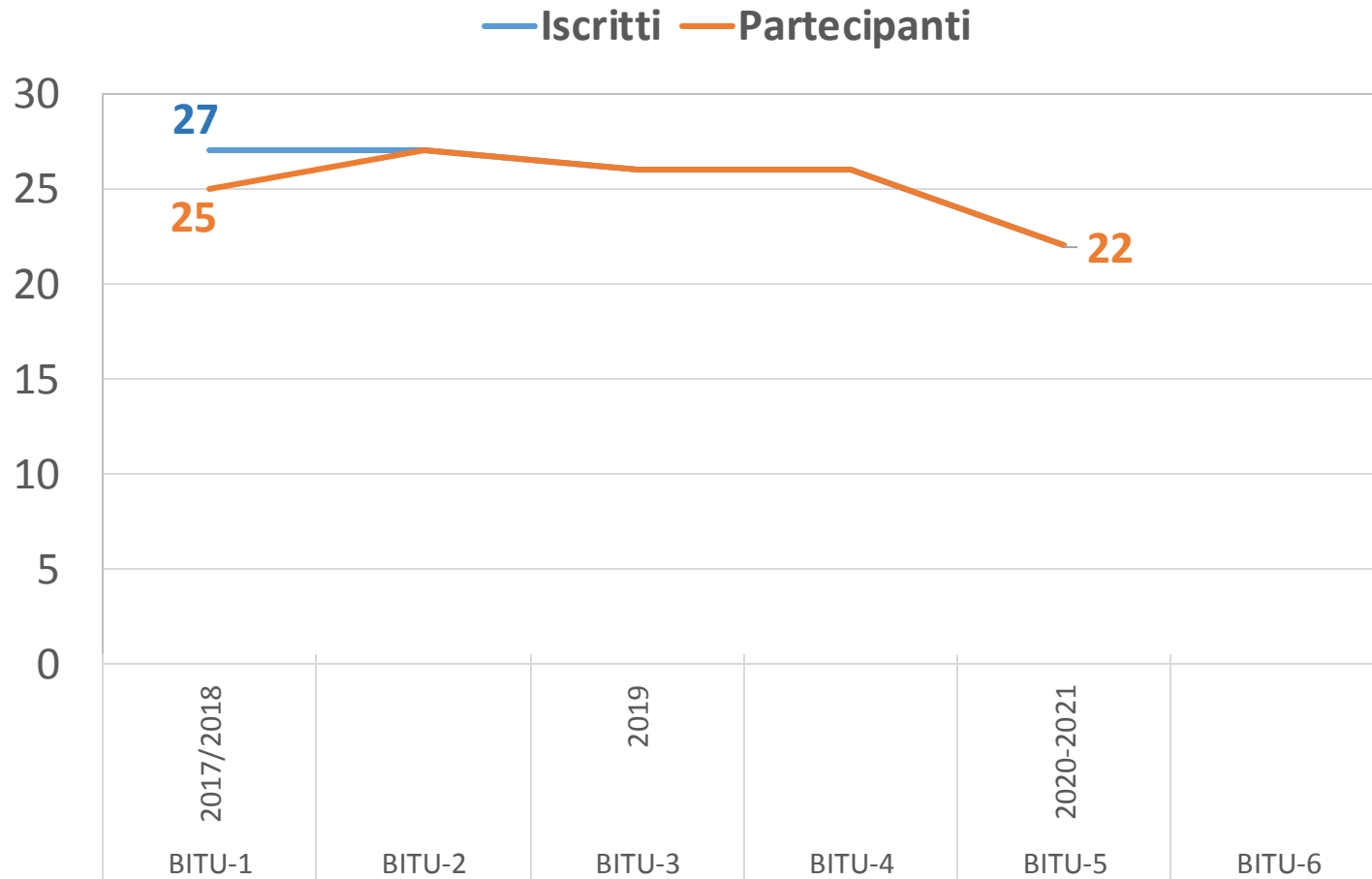


Z' score - Propene





Prova Interlaboratorio Bitume (2020-2021)



Materiali

- Bitume stradale, EN 12591

Parametri accreditati

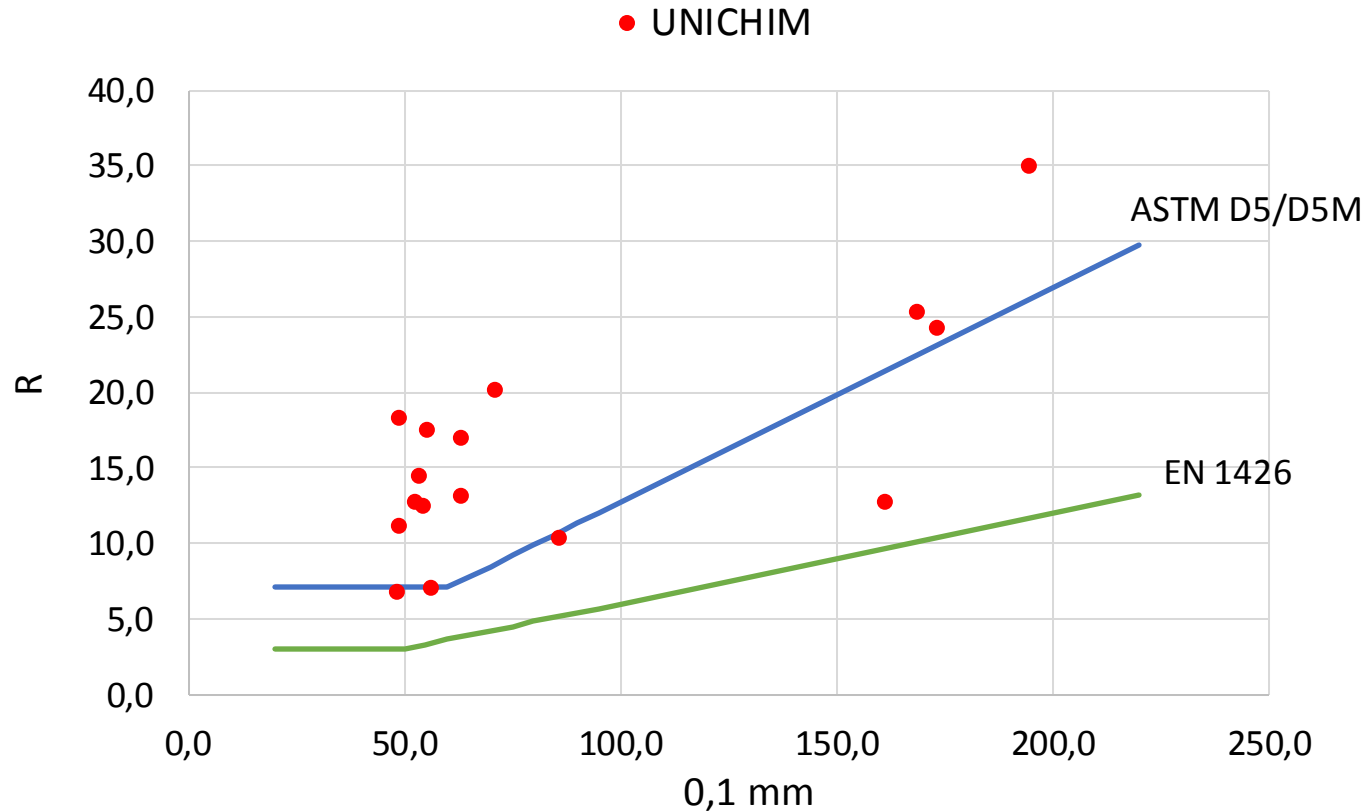
- Accreditemento a partire dalla BITU-5 (2021)
- Penetrazione a 25 °C, Punto di rammollimento, Punto di rottura FRAASS, Resistenza all'indurimento

Note

- E' possibile, se di interesse, distribuire anche il bitume modificato (EN 14023).

Parametro	Metodo	Valutazione della prestazione	W	A	R _{prova}	R _{metodo}	R _{rel}
Massa volumica a 25 °C (*)	EN 15326	NO	-	-	19,7	5,0	3,9
Penetrazione a 25 °C	EN 1426	SI	3	1	8,7	7,1	1,2
Punto di rammollimento	EN 1427	SI	1	2	3,6	2,0	1,8
Punto di rottura FRAASS	EN 12593	SI	0	1	11,7	6,0	1,9
Punto di infiammabilità (*)	EN ISO 2592	SI	1	1	52	18	2,9
Solubilità (*)	EN 12592	NO	-	-	-	-	-
Resistenza all'indurimento: Variazione in massa	EN 12607-1	SI	2	0	0,33	0,20	1,6
Resistenza all'indurimento: Penetrazione residua a 25 °C	EN 12607-1	SI	1	1	18	10	1,8
Resistenza all'indurimento: Aumento punto di rammollimento	EN 12607-1	SI	2	0	2,2	4,0	0,5
Viscosità cinematica a 135 °C (*)	EN 12595	NO	-	-	-	-	-
Viscosità dinamica a 135 °C (*)	EN 13302	SI	1	2	248,1	79,6	3,1
Viscosità dinamica a 60 °C (*)	EN 12596	NO	-	-	-	-	-

- Tutti i parametri accreditati sono stati valutati
- Massa volumica: dispersione elevata. Nei casi restanti il numero di risultati utili < 8
- Penetrazione a 25°C: riproducibilità calcolata a partire dallo scarto tipo del metodo ASTM D5_D5M (vedi slide successiva)



- Nel grafico, oltre ai risultati BITU, anche PT precedenti (ex prova PIPP)
- la precisione del metodo EN 1426 non è mai raggiunta: la medesima osservazione vale per altri PT europei
- la precisione del metodo ASTM è un target ragionevole



R_{rel}

