



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

innovazione e ricerca

Prove Interlaboratorio 2025

Gas di Raffineria (GAS-GRAF)
GPL (GAS-PGPL)

Davide Faedo



Materiale

- Materiale di riferimento certificati (CRM) ISO/IEC 17034
- Miscela sintetica che simula un gas di raffineria
- 13 componenti



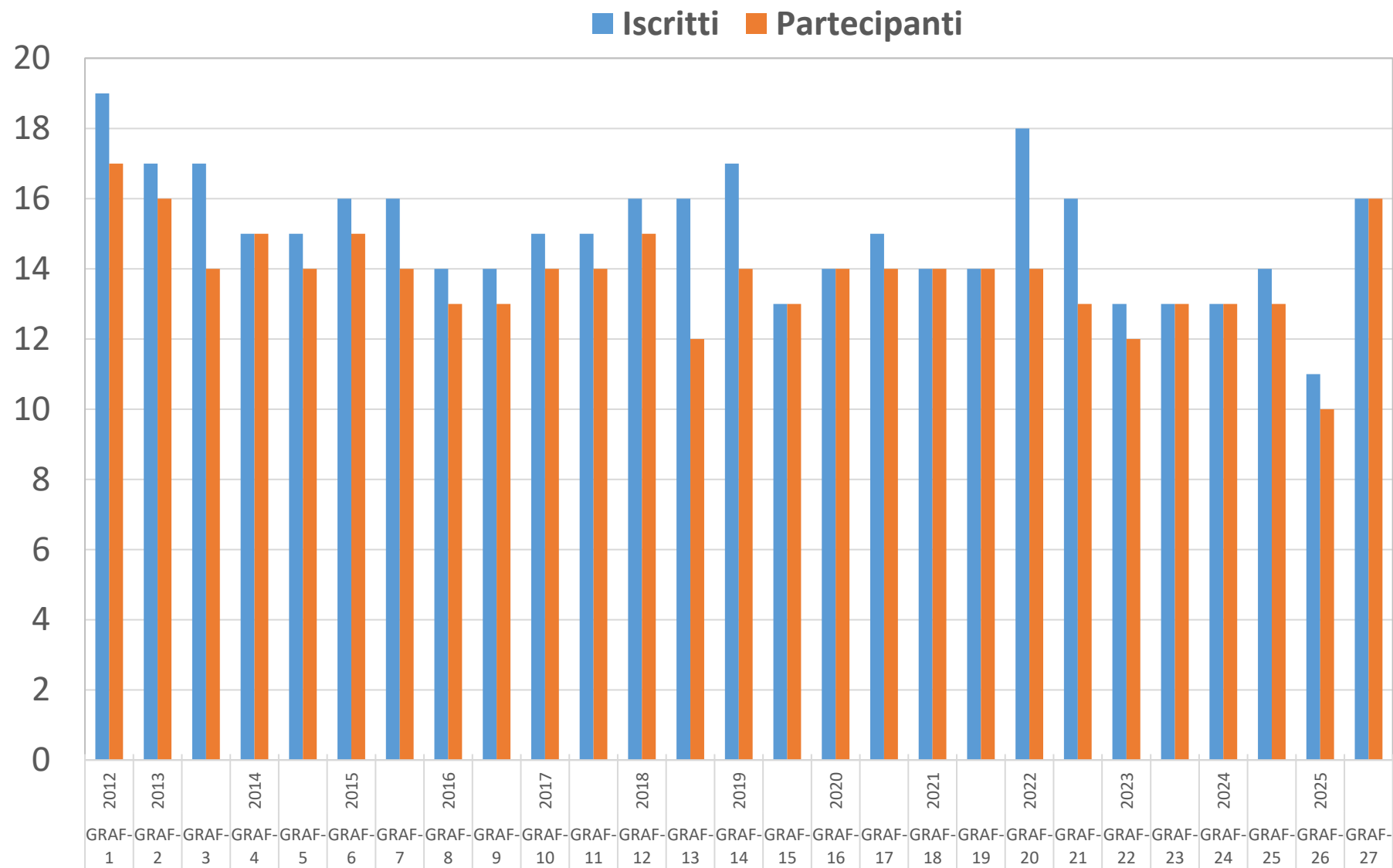
Idrogeno
Azoto
Monossido di carbonio
Metano
Etano
Eteno
Propano
Propene
n-Butano
iso-Butano
1-Butene
n-Pentano
iso-Pentano

Parametri (metodo UNI EN 15984:2022)

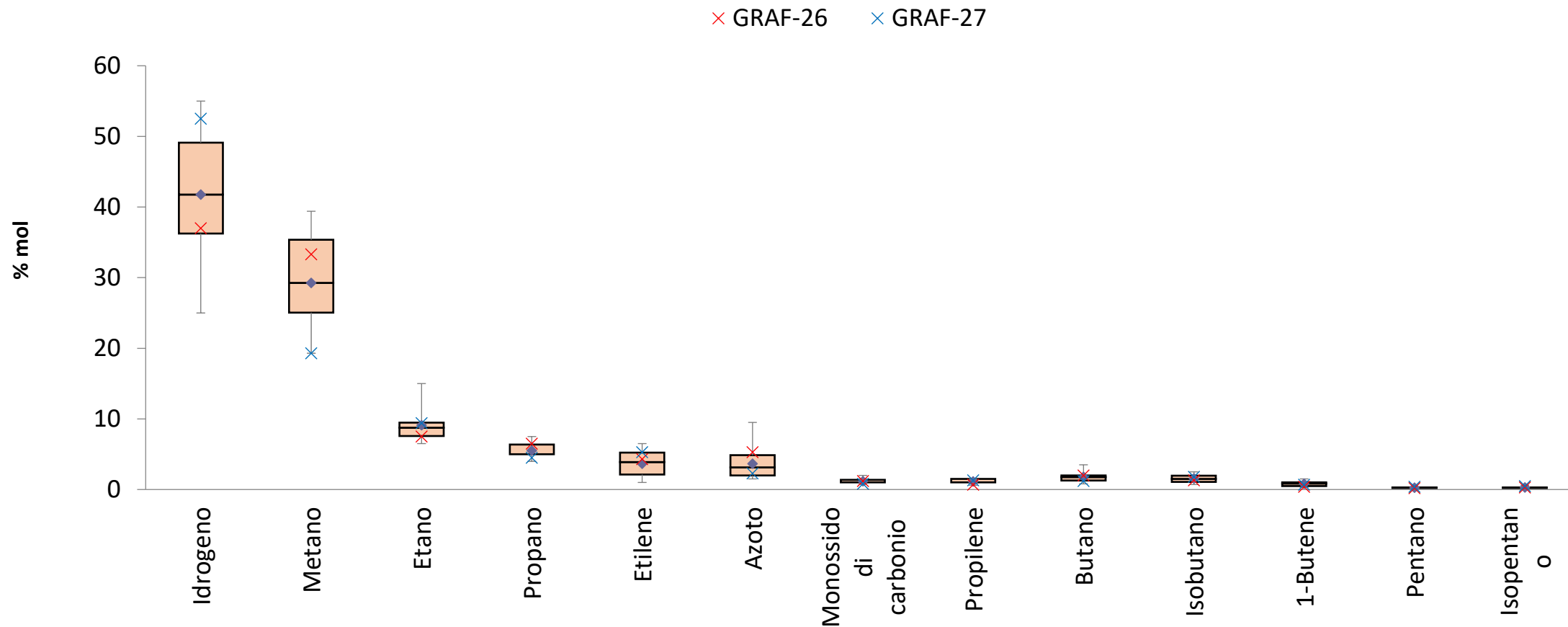
- Composizione
- Potere calorifico inferiore e contenuto di carbonio

Gas di Raffineria (GAS-GRAF)

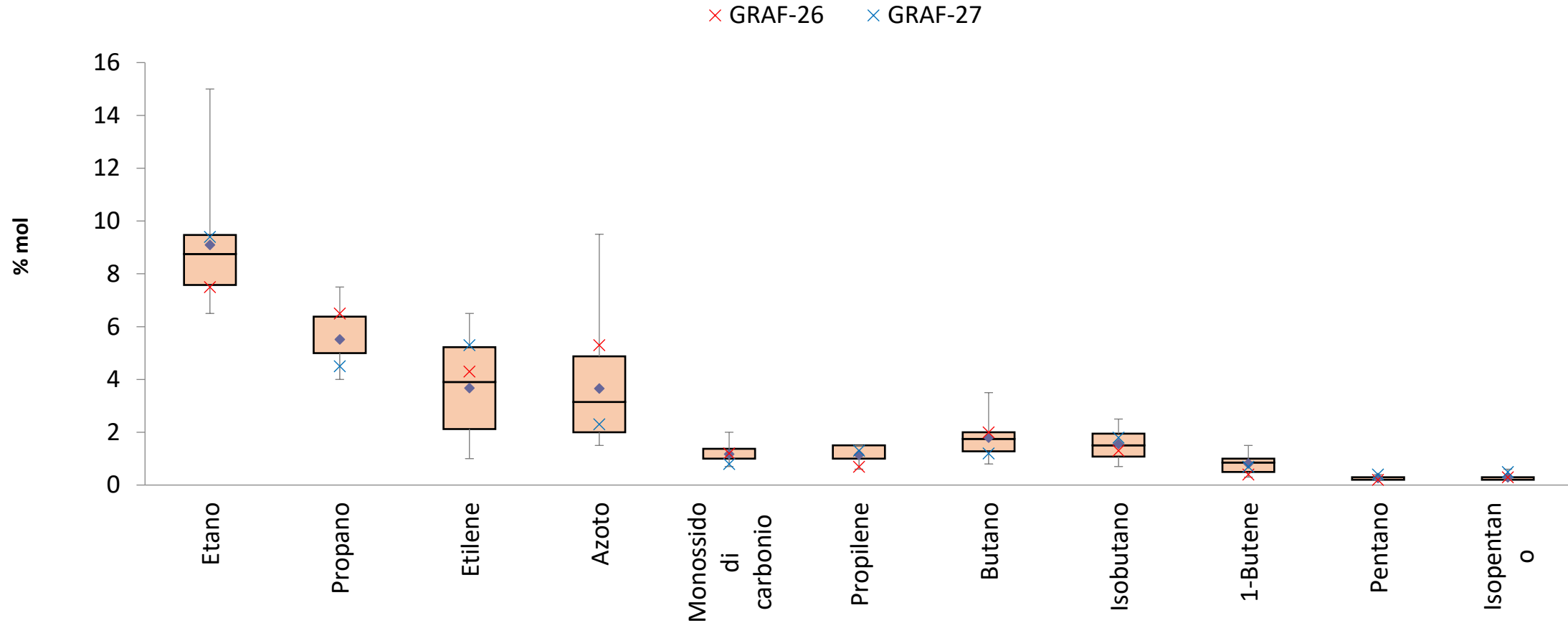
innovazione e ricerca ●



Composizione delle miscele distribuite negli ultimi anni



Composizione delle miscele distribuite negli ultimi anni

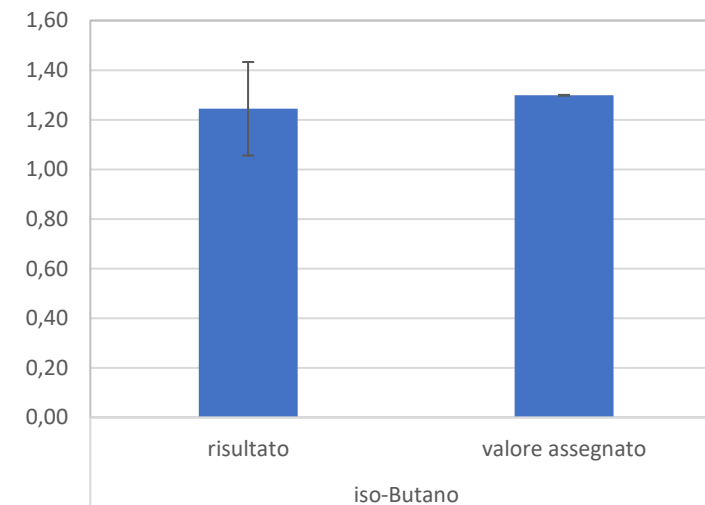
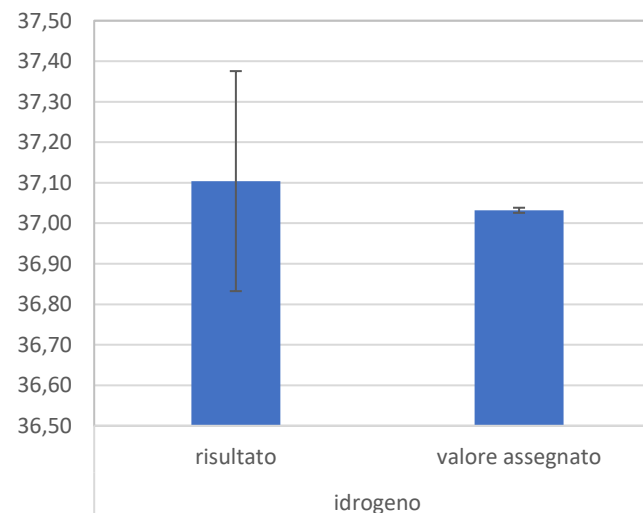




Valore
assegnato

GRAF 26

	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	37,02 ÷ 37,04	37,03	0,02
Azoto	5,3 ÷ 5,31	5,31	0,08
Monossido di carbonio	1,196 ÷ 1,1968	1,1964	0,02
Metano	33,28 ÷ 33,31	33,30	0,03
Etano	7,494 ÷ 7,499	7,496	0,02
Etene	4,295 ÷ 4,298	4,296	0,02
Propano	6,472 ÷ 6,512	6,491	0,19
Propene	0,6914 ÷ 0,6919	0,6916	0,02
n-Butano	1,991 ÷ 2,002	1,997	0,15
iso-Butano	1,294 ÷ 1,301	1,299	0,14
1-Butene	0,3981 ÷ 0,4006	0,3992	0,19
n-Pentano	0,1992 ÷ 0,2008	0,2000	0,24
iso-Pentano	0,2991 ÷ 0,3007	0,2999	0,18

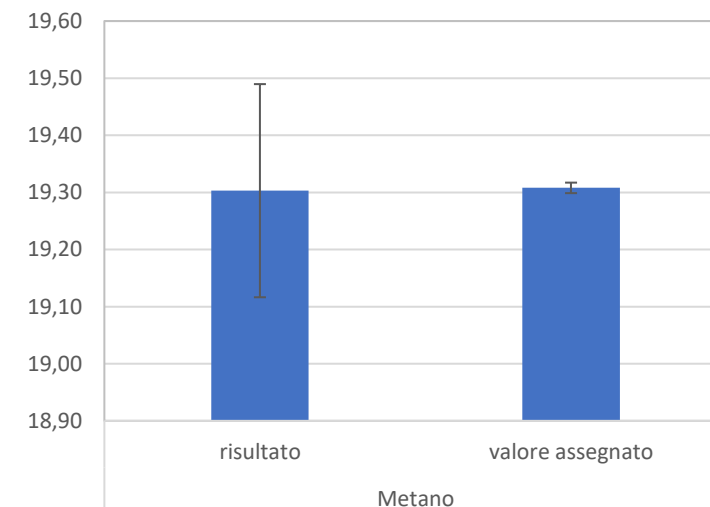
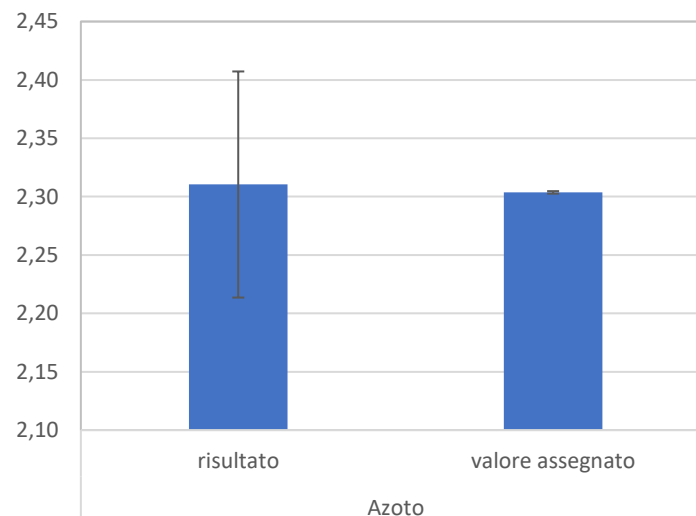


dispersione dei valori certificati << dispersione dei risultati dei laboratori

- Scarto tipo assegnato per contenuto di carbonio e PCI: EN 15984:2022
- Scarto tipo assegnato per l'analisi composizionale: calcolato sulla base dei dati storici della prova (aggiornato nel 2023)

GRAF 27

	Valore certificato	media	Scarto tipo relativo %
Idrogeno	52,44 ÷ 52,53	52,47	0,05
Azoto	2,302 ÷ 2,31	2,304	0,05
Monossido di carbonio	0,8041 ÷ 0,8055	0,8046	0,05
Metano	19,295 ÷ 19,33	19,308	0,05
Etano	9,399 ÷ 9,416	9,405	0,05
Etene	5,302 ÷ 5,312	5,306	0,05
Propano	4,451 ÷ 4,532	4,503	0,48
Propene	1,292 ÷ 1,294	1,2926	0,06
n-Butano	1,1862 ÷ 1,2116	1,2005	0,55
iso-Butano	1,777 ÷ 1,814	1,802	0,52
1-Butene	0,6917 ÷ 0,7027	0,6984	0,38
n-Pentano	0,3962 ÷ 0,4051	0,4017	0,53
iso-Pentano	0,4959 ÷ 0,5042	0,5014	0,47



dispersione dei valori certificati << dispersione dei risultati dei laboratori

- Scarto tipo assegnato per contenuto di carbonio e PCI: EN 15984:2022
- Scarto tipo assegnato per l'analisi composizionale: calcolato sulla base dei dati storici della prova (aggiornato nel 2023)



Verifica del target prestazionale (aggiornato nel 2023)

innovazione e ricerca ●

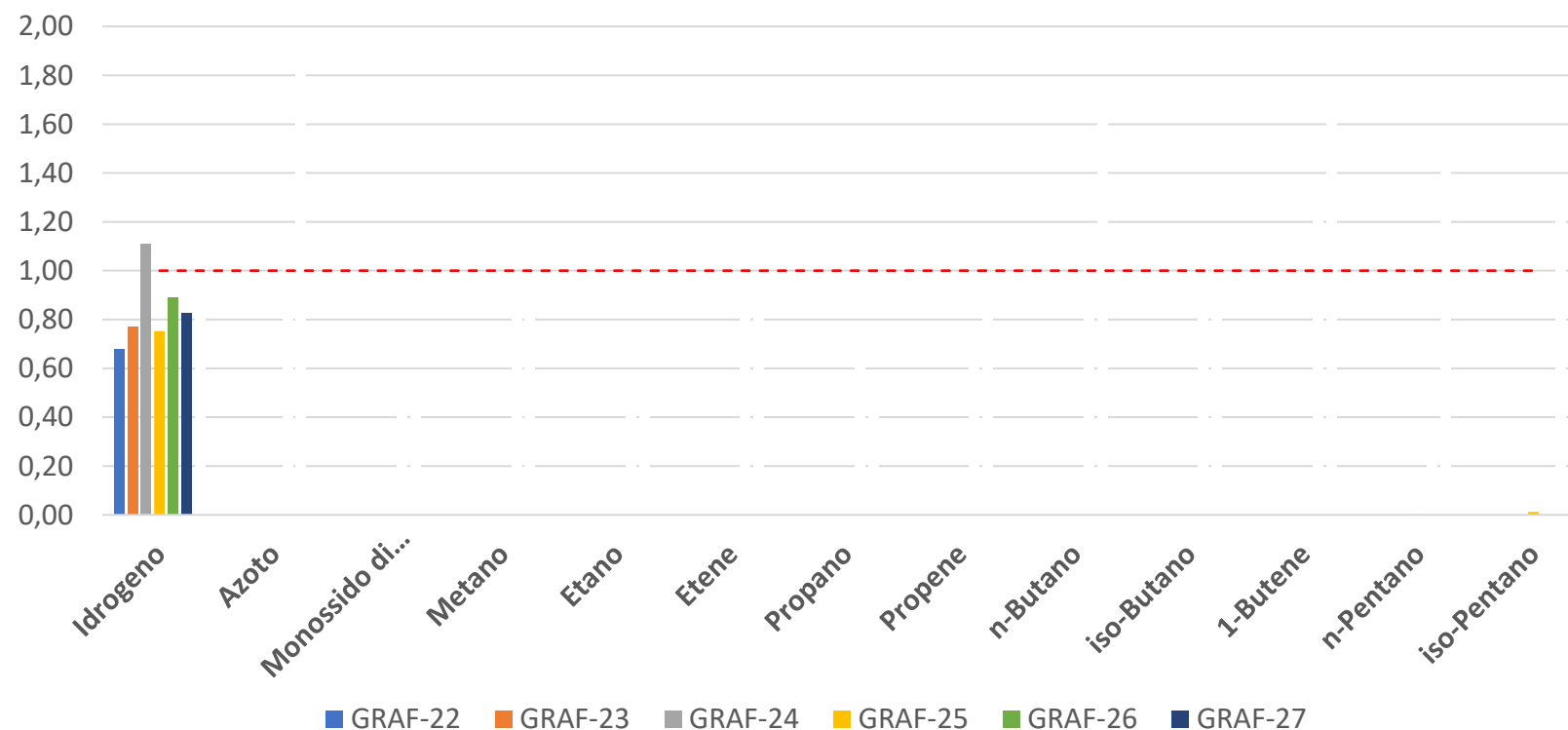
Parametro

Idrogeno
Azoto
Monossido di carbonio
Metano
Idrocarburi saturi (metano escluso)
Idrocarburi insaturi

Riproducibilità

$R = 0,8678$
 $R = 0,0503 * (x_{pt} + 0,8999)$
 $R = 0,0909(x_{pt} + 1,2311)$
 $R = 0,5153$
 $R = 0,039 * x_{pt}^{0,88}$
 $R = 0,0553 * x_{pt}^{0,8631}$

Rrel





Verifica del target prestazionale (aggiornato nel 2023)

innovazione e ricerca ●

Parametro

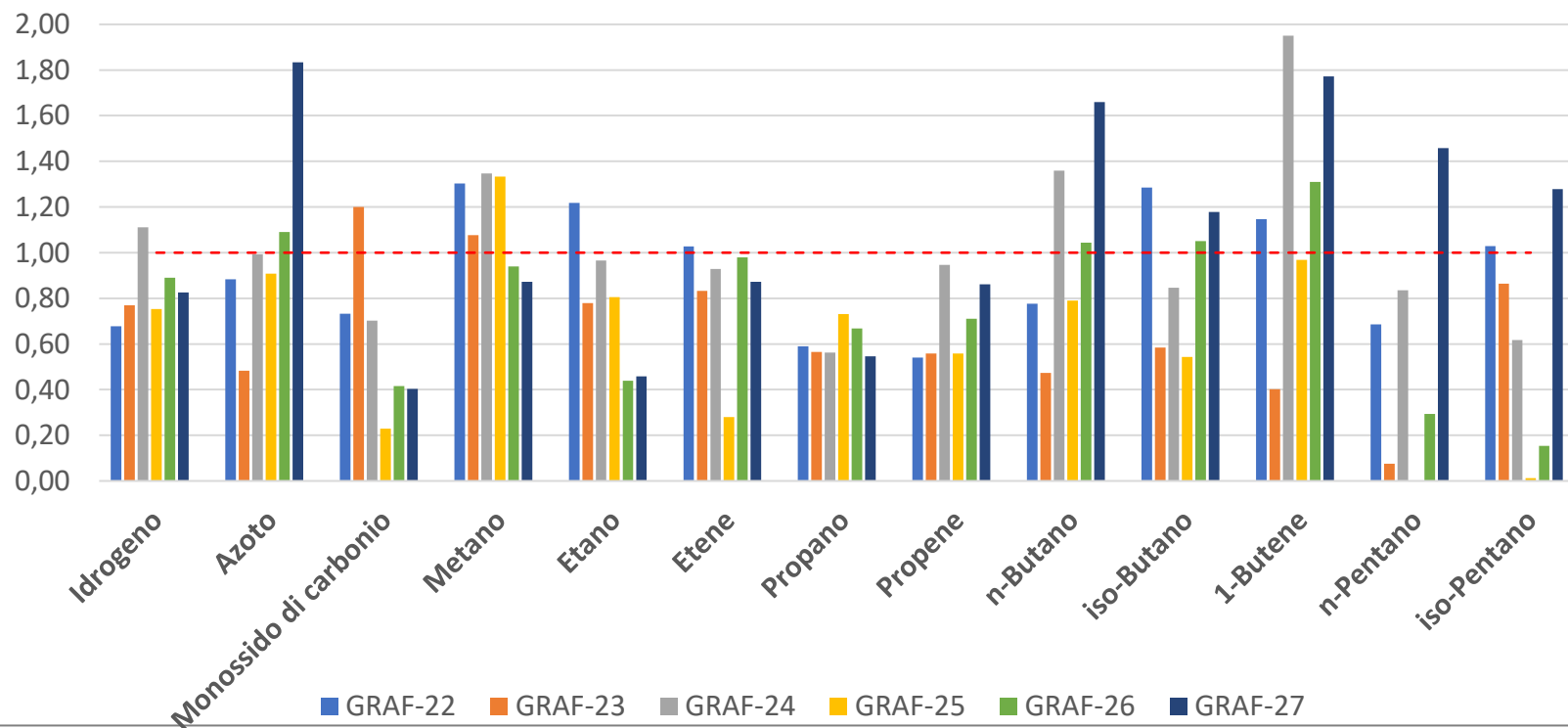
Idrogeno
Azoto
Monossido di carbonio
Metano
Idrocarburi saturi (metano escluso)
Idrocarburi insaturi

Riproducibilità

$R = 0,8678$
 $R = 0,0503 * (x_{pt} + 0,8999)$
 $R = 0,0909(x_{pt} + 1,2311)$
 $R = 0,5153$
 $R = 0,039 * x_{pt}^{0,88}$
 $R = 0,0553 * x_{pt}^{0,8631}$

R_{rel}

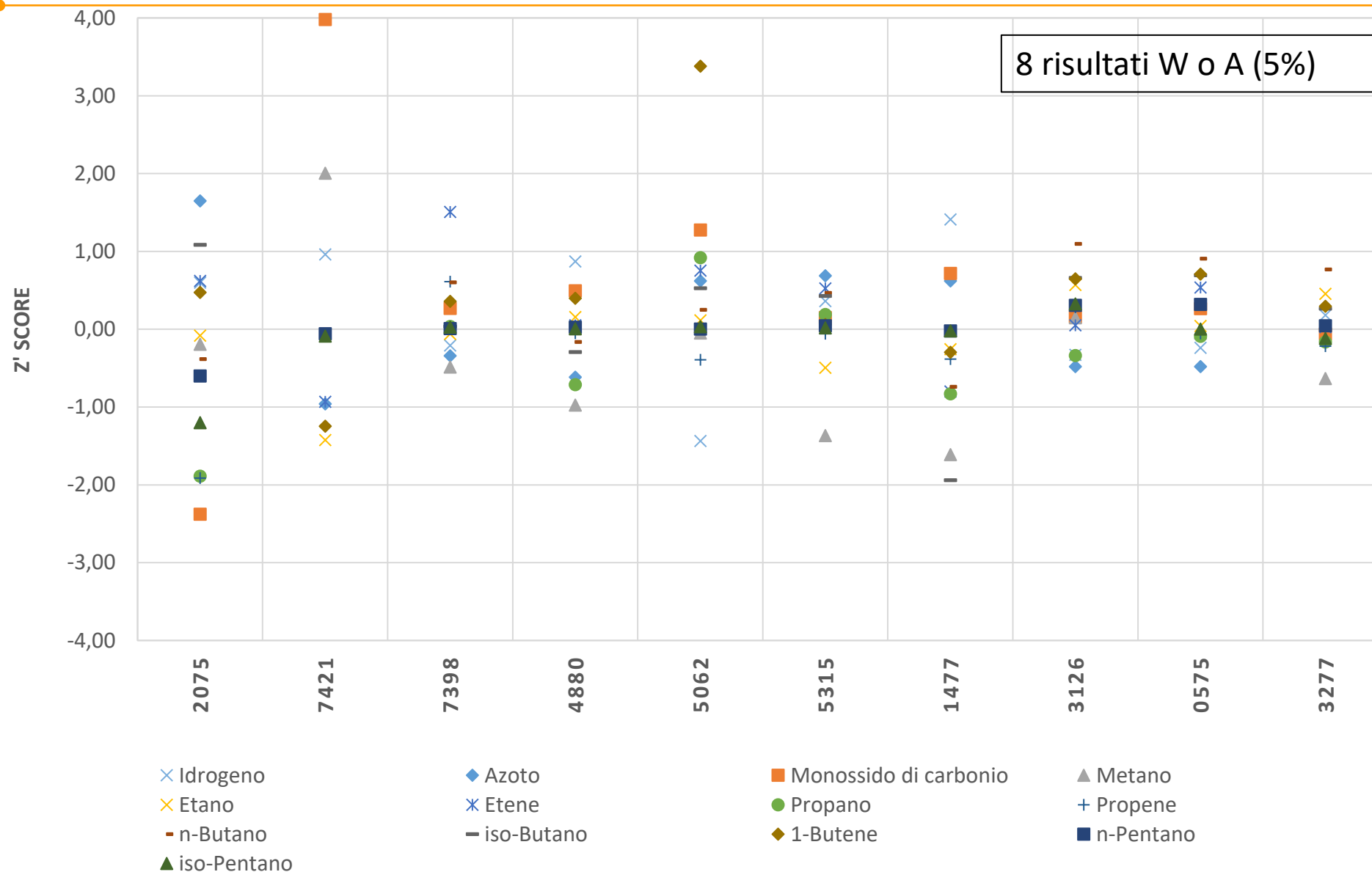
$R_{rel} \text{ medio} = 0,8$





GRAF 26 Z'-score

innovazione e ricerca





GRAF 27 Z'-score

innovazione e ricerca ●

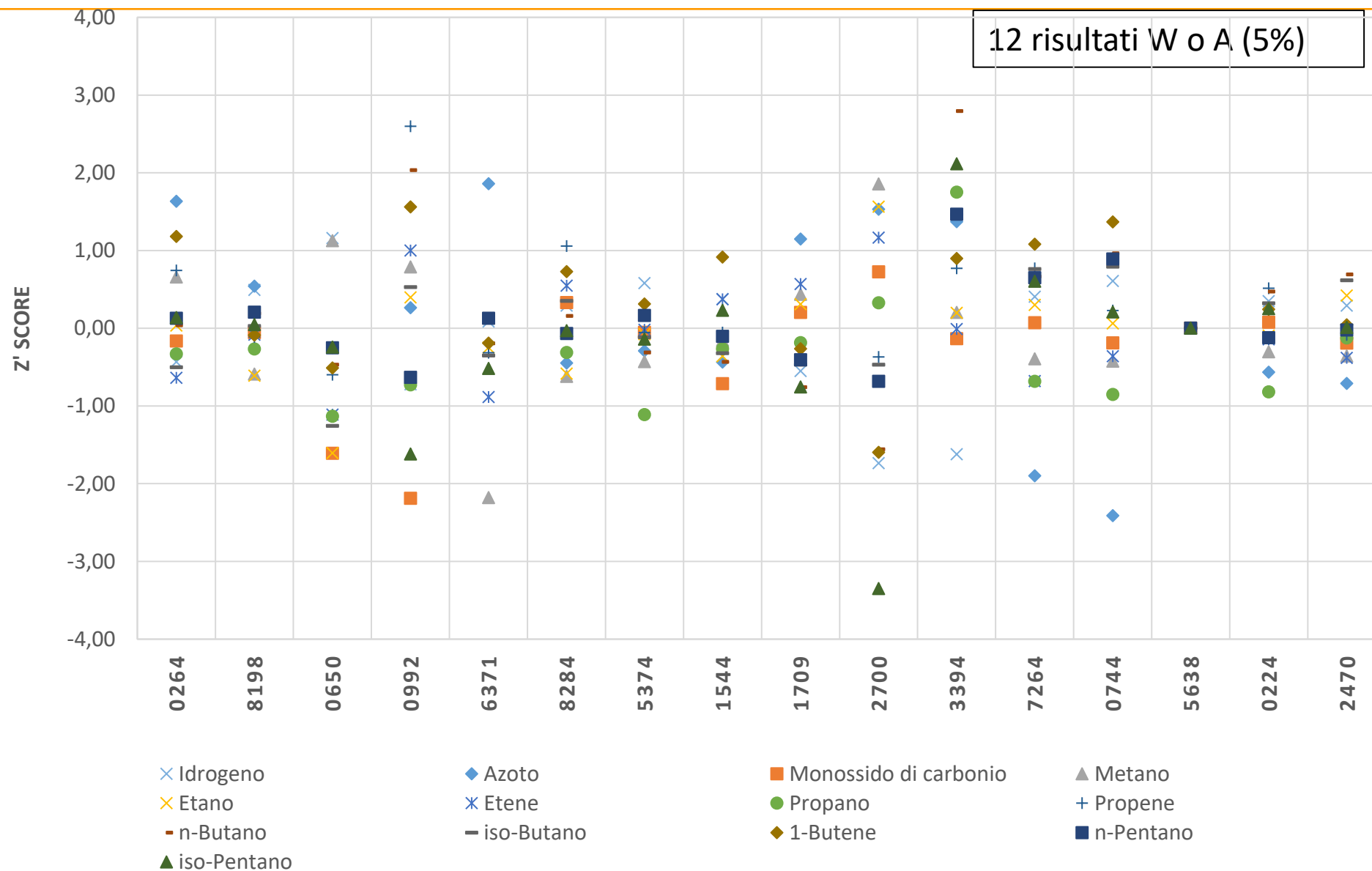


Table E.1 — Estimated precision for selected components in refinery gas

Component	Repeatability	Reproducibility	Applicable range (mol/100 mol)
Hydrogen	$r = 0,002\ 0 * (X + 34,556\ 0)$	$R = 0,0174 * (X + 34,5560)$	3,60-4,60
Oxygen	$r = 0,040\ 0 * (X + 0,357\ 0)$	$R = 0,2270 * (X + 0,3570)$	0,20-2,30
Nitrogen	$r = 0,002\ 7 * (X + 30,994\ 0)$	$R = 0,0173 * (X + 30,9940)$	5,00-57,00
Carbon Monoxide	$r = 0,013\ 6 * (X + 0,174\ 0)$	$R = 0,2360 * (X + 0,1740)$	0,50-3,10
Carbon Dioxide	$r = 0,004\ 0 * (X + 2,935\ 0)$	$R = 0,0299 * (X + 2,9350)$	0,40-10,00
1,3-Butadiene	$r = 0,004\ 6 * (X + 0,740\ 0)$	$R = 0,0229 * (X + 0,7400)$	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 50-60% dei laboratori fornisce due risultati → le condizioni di ripetibilità sono quasi sempre rispettate

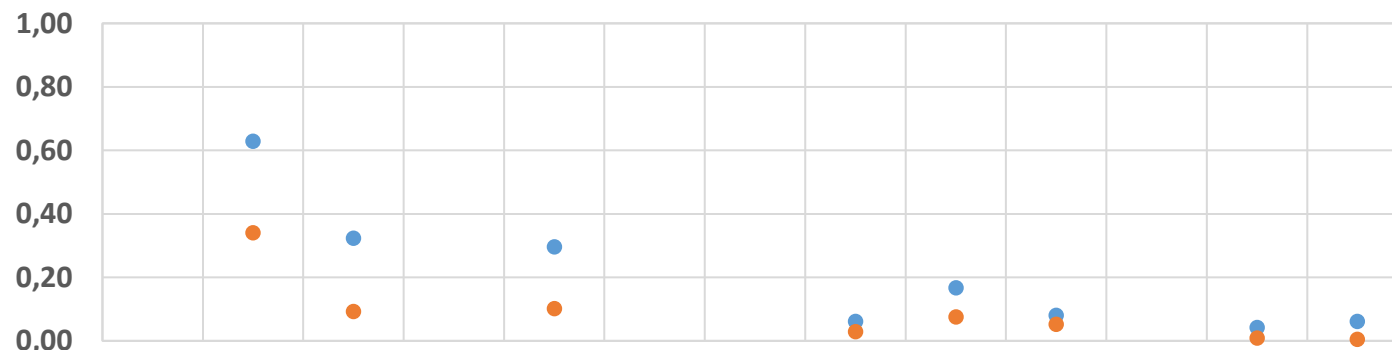
1. Le aliquote vengono considerate tutte "uguali"
2. Si esegue l'analisi robusta e si calcola la R_{prova}
3. Selezione dei parametri per i quali (range di applicabilità) è possibile calcolare la R_{metodo}
4. Confronto tra le due R

In tutti i casi:

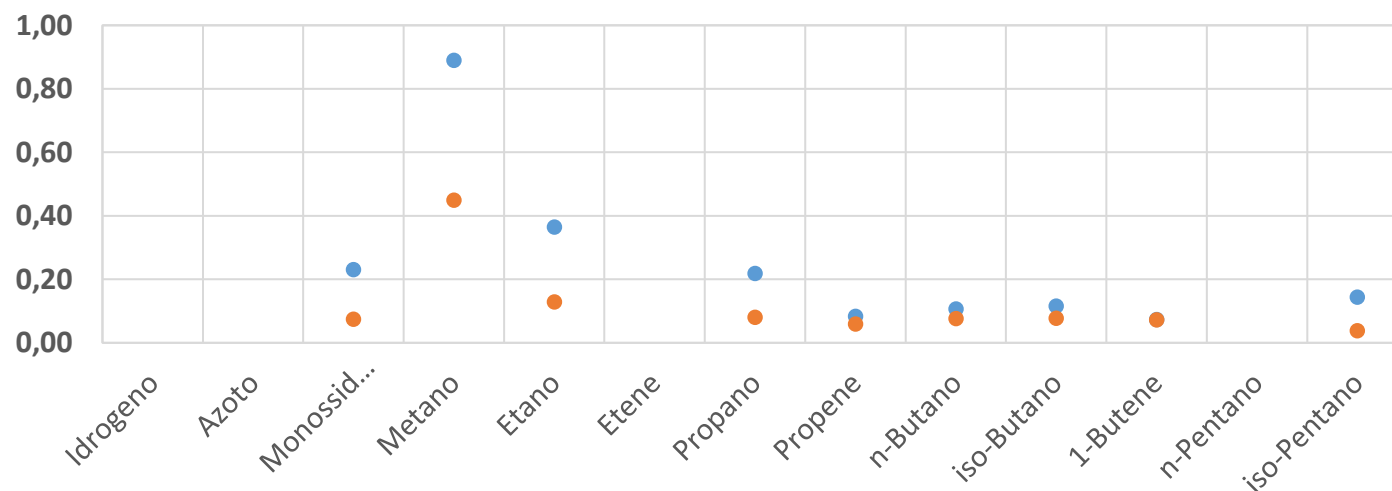
$$R_{\text{prova}} \leq R_{\text{metodo}}$$

Reproducibility

● EN 15984:2022 - Annex E ● GRAF-26_Analisi robusta

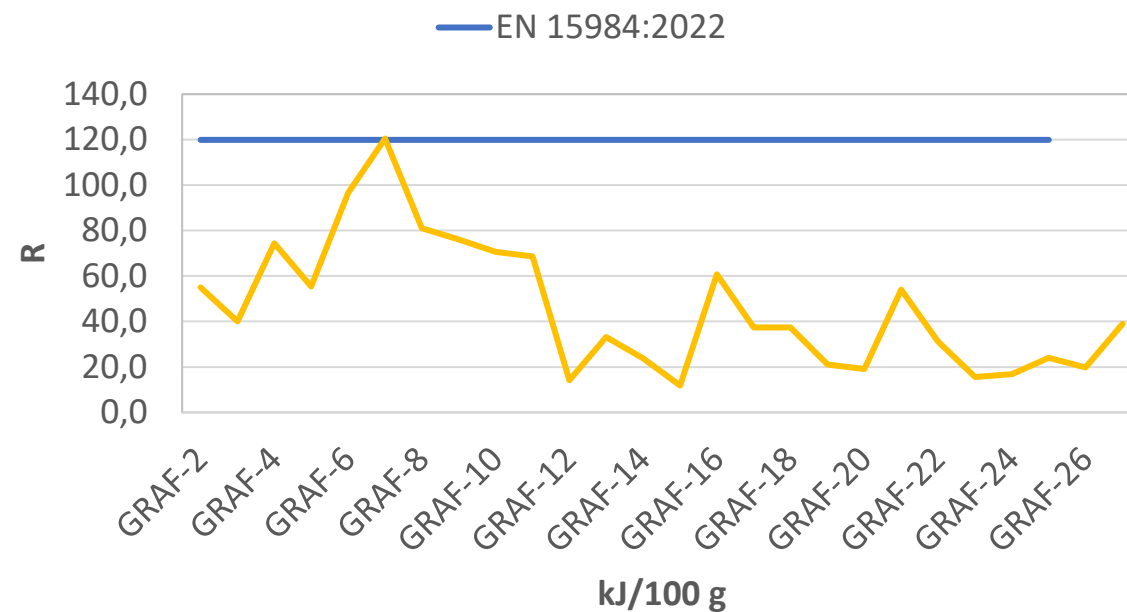
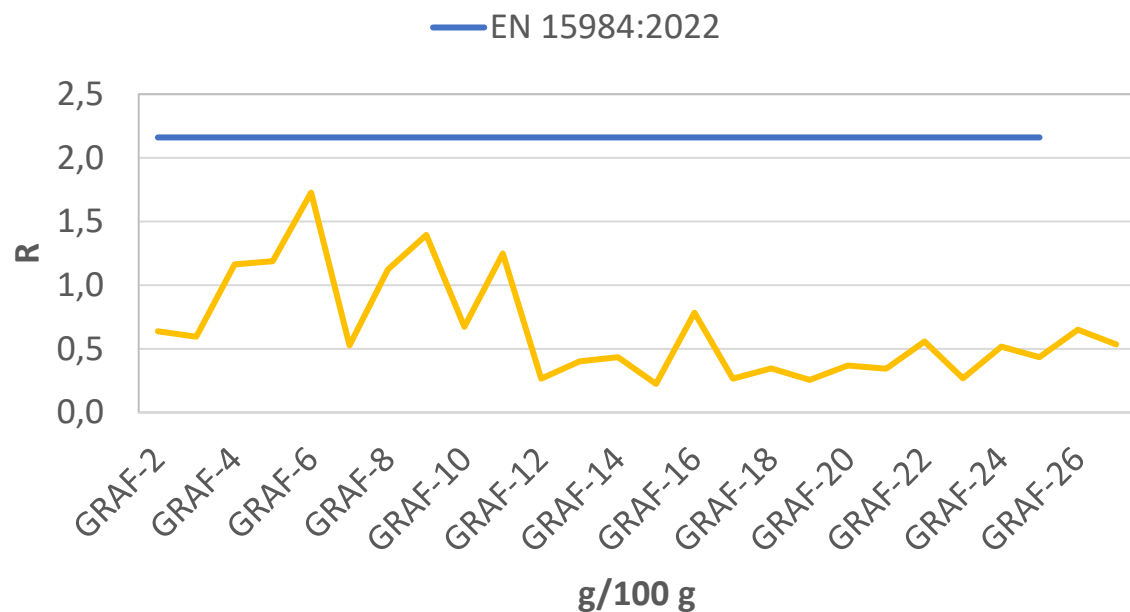


● GRAF-27_Analisi robusta



Contenuto di carbonio e PCI: R_{prova} vs R_{target}

innovazione e ricerca



- 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 2025



Materiale

- Miscela sintetica di gas che simula un GPL
- 9 componenti: Etano*, Propano, Propene, n-Butano, iso-Butano, 1-Butene, 1,3-Butadiene, n-Pentano, 1-Pentene, Etano
- * componente aggiunto nel 2025
- 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.

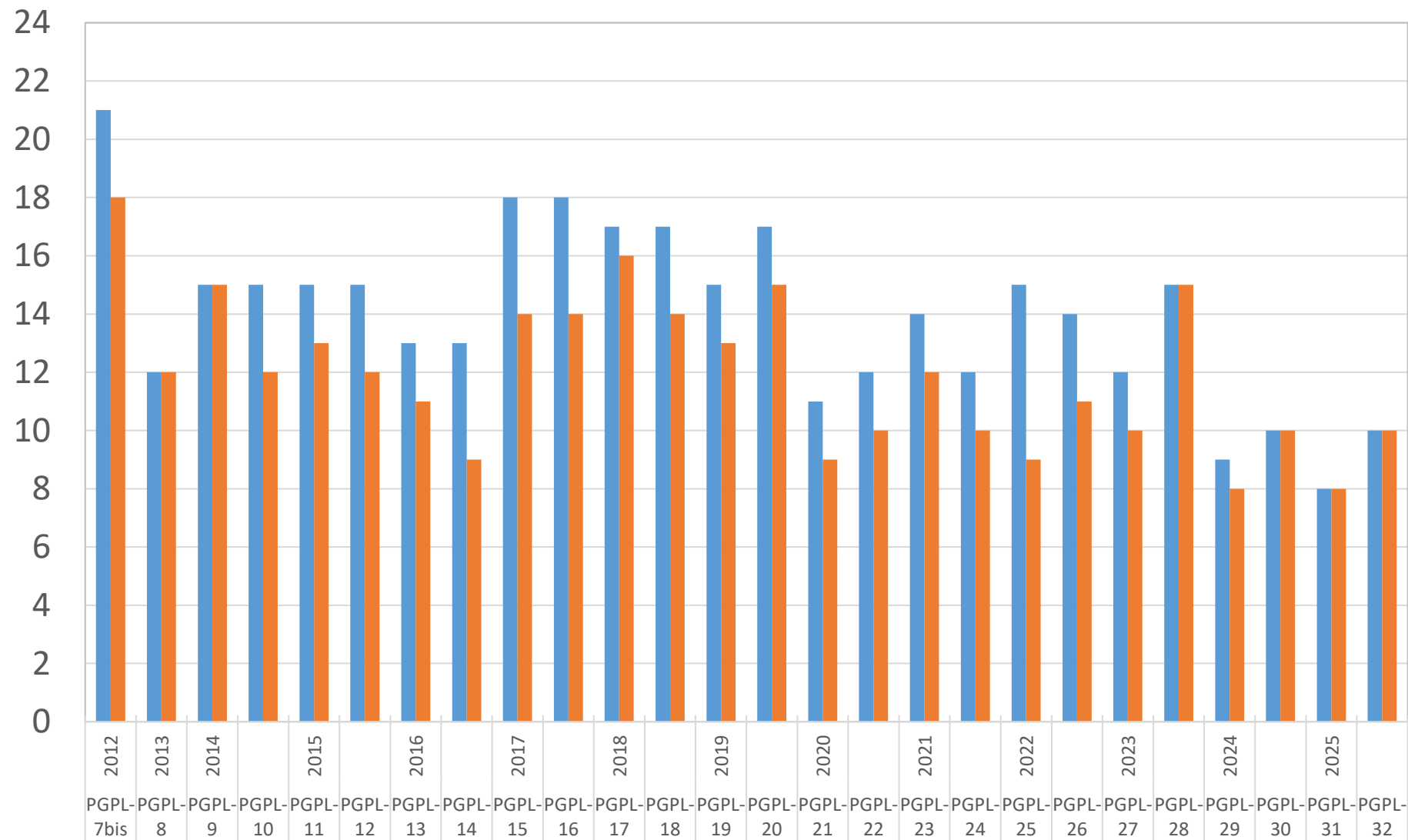
Parametri

- Composizione (dal 2022 eliminato lo zolfo)
- Nel 2026 verrà re-introdotto lo zolfo



■ Iscritti

■ Partecipanti





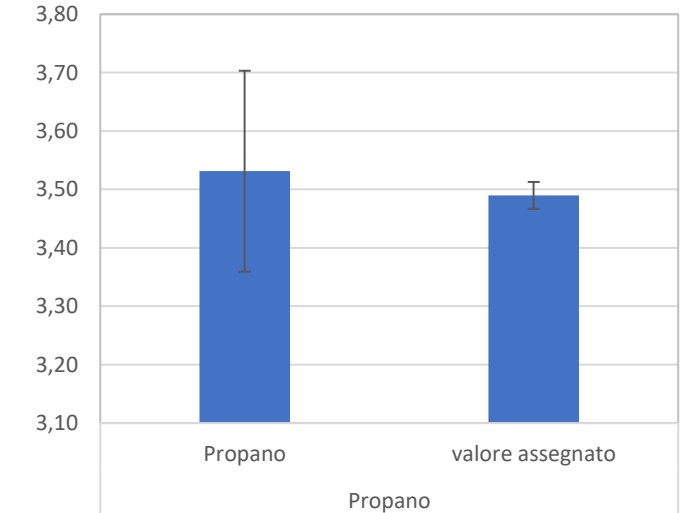
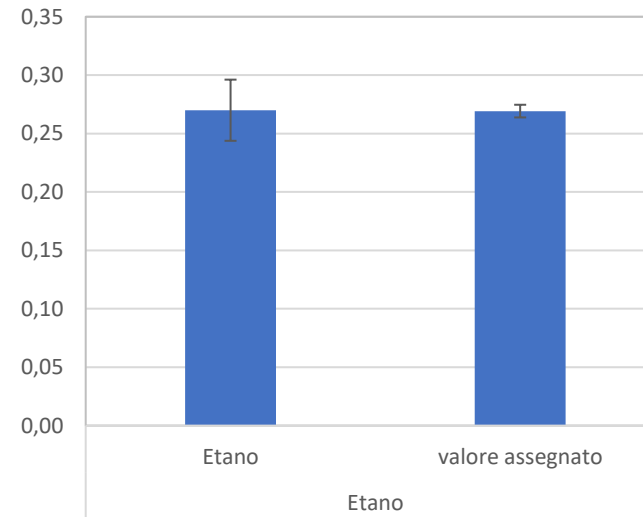
PGPL 31			
	Valore certificate, % (m/m)	media	Scarto tipo relativo %
Etano	0,263 - 0,277	0,269	2,00
Propano	3,47 - 3,529	3,490	0,66
Propene	1,083 - 1,098	1,090	0,48
n-Butano	2,538 - 2,574	2,550	0,47
iso-Butano	88,13 - 88,23	88,18	0,04
1-Butene	1,969 - 2,041	1,997	1,13
1,3-Butadiene	0,0632 - 0,0658	0,0644	1,38
n-Pentano	1,507 - 1,511	1,510	0,09
1-Pentene	0,855 - 0,857	0,856	0,07

PGPL 32			
	Valore certificate, % (m/m)	media	Scarto tipo relativo %
Etano	0,464 - 0,473	0,469	0,57
Propano	82,87 - 83,01	82,940	0,05
Propene	3,19 - 3,26	3,220	0,68
n-Butano	1,911 - 1,959	1,937	0,70
iso-Butano	5,747 - 5,801	5,77	0,28
1-Butene	3,042 - 3,159	3,096	1,17
1,3-Butadiene	0,0557 - 0,0593	0,0574	1,73
n-Pentano	1,897 - 1,906	1,901	0,14
1-Pentene	0,613 - 0,616	0,615	0,15

- *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 31			
	Valore certificate, % (m/m)	media	Scarto tipo relativo %
Etano	0,263 - 0,277	0,269	2,00
Propano	3,47 - 3,529	3,490	0,66
Propene	1,083 - 1,098	1,090	0,48
n-Butano	2,538 - 2,574	2,550	0,47
iso-Butano	88,13 - 88,23	88,18	0,04
1-Butene	1,969 - 2,041	1,997	1,13
1,3-Butadiene	0,0632 - 0,0658	0,0644	1,38
n-Pentano	1,507 - 1,511	1,510	0,09
1-Pentene	0,855 - 0,857	0,856	0,07



dispersione dei valori certificati < dispersione dei risultati dei laboratori



Verifica del target prestazionale

Propano commerciale

Concentrazioni dei componenti:

≥ 0,1% e < 1%

0,05

0,20

≥ 0,1% e < 5%

0,20

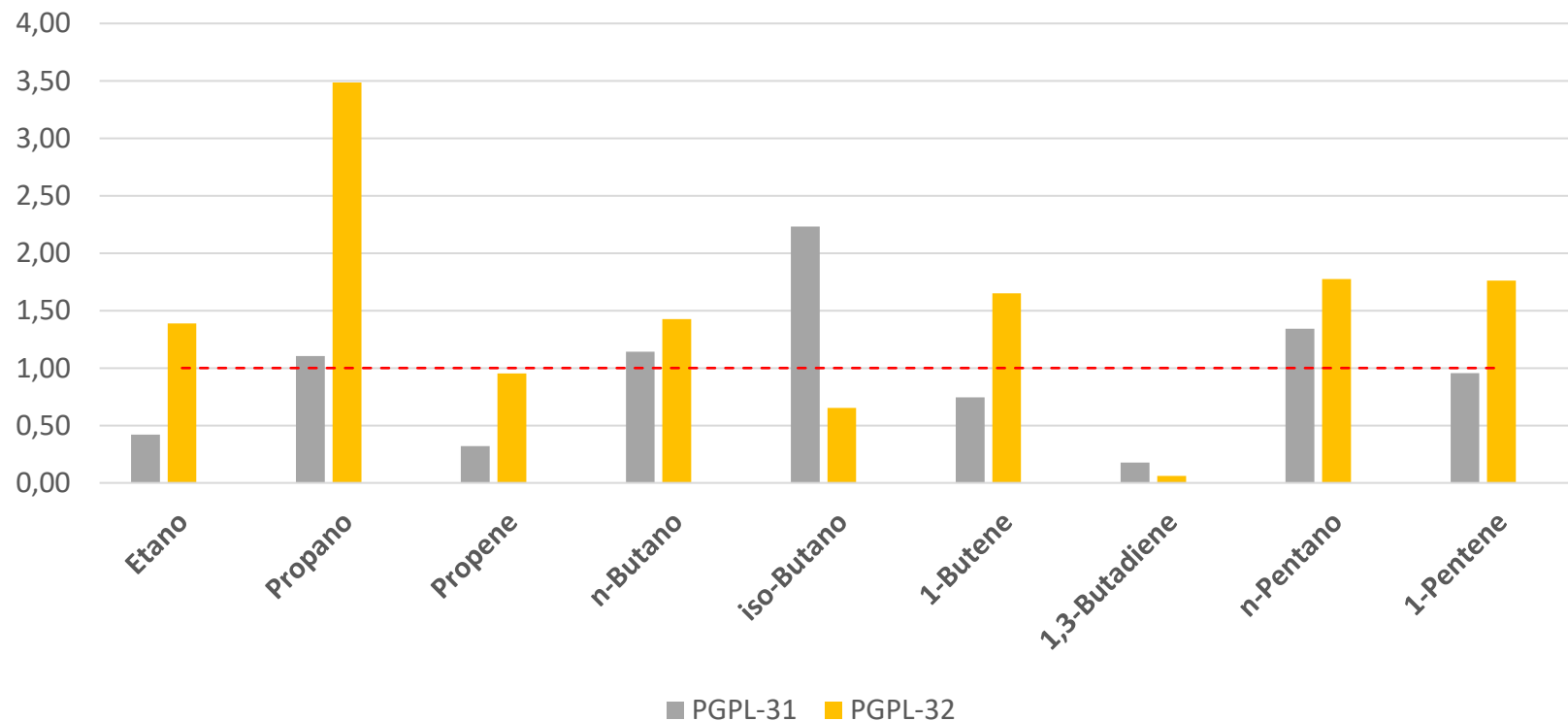
0,50

≥ 5%

0,5

1

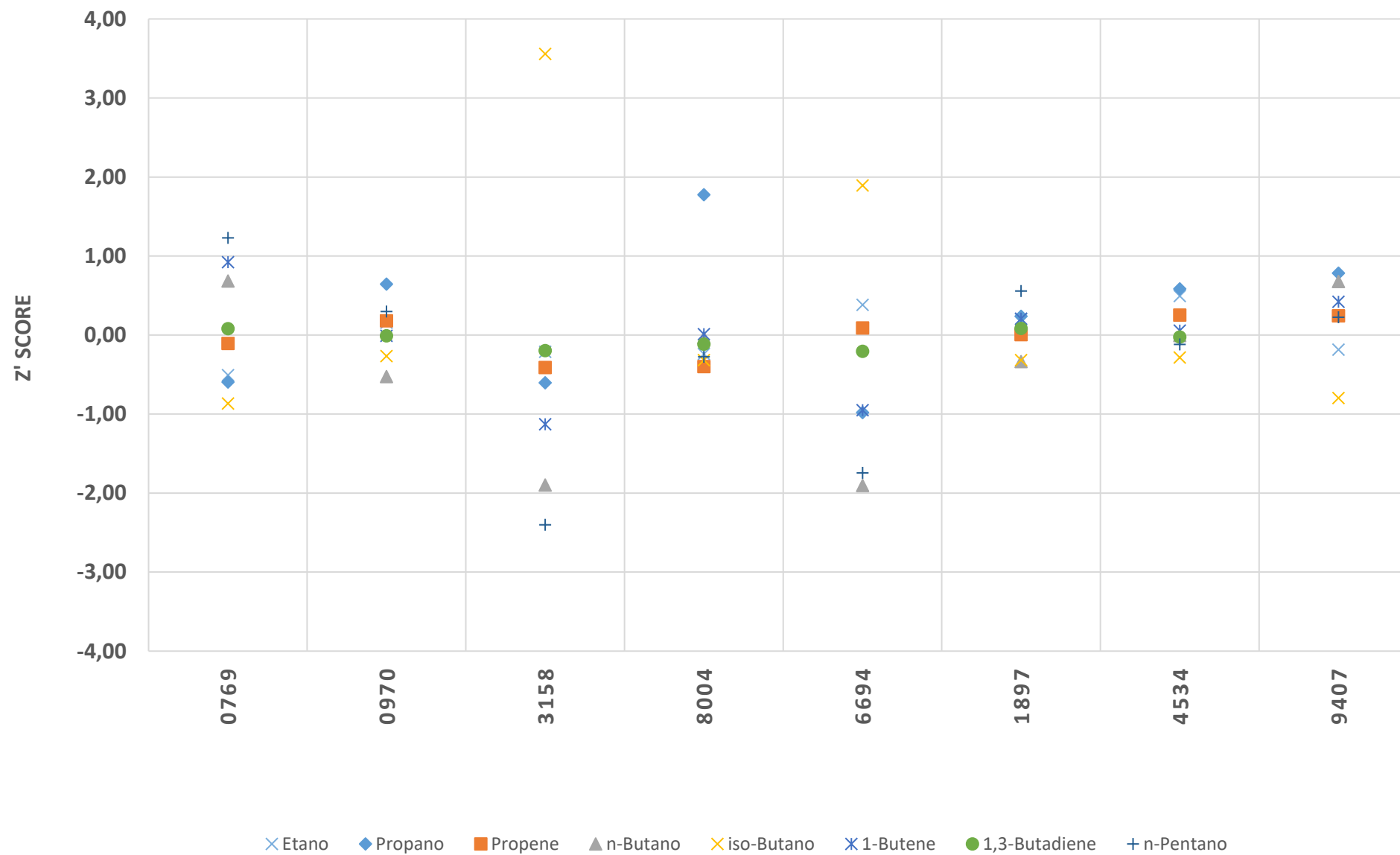
Rrel





PGPL 31 Z'-score

innovazione e ricerca





PGPL 32 Z'-score

innovazione e ricerca

