

# ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO

Δημήτριος Θεοδώρου, Γεώργιος Αναστόπουλος, Υπατία Ζαννίκου,  
Φανούριος Ζαννίκος

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο  
Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών  
Πολυτεχνειούπολη, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15773 Ζωγράφου, Αθήνα  
e-mail: dtheodoro@teemail.gr

## Περίληψη

Η θερμογόνο δύναμη είναι μια κρίσιμη ιδιότητα των καυσίμων καθώς εκφράζει το ενεργειακό τους περιεχόμενο και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής τους απόδοσης και των συντελεστών εκπομπής αερίων θερμοκηπίου. Προσδιορίζεται με ακρίβεια με τη χρήση ειδικού θερμιδομέτρου όλμου (bomb calorimeter) ή μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση προτύπων υπολογιστικών μεθόδων οι οποίες όμως έχουν εφαρμογή μόνον σε υδρογονάνθρακες και δεν είναι κατάλληλες για τα βιοκαύσιμα (βιοντήζελ ή/και βιοαιθανόλη).

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας της μέτρησης της θερμογόνου δύναμης είναι θεμελιώδους σημασίας καθώς δηλώνει το βαθμό αξιοπιστίας του αποτελέσματος της μέτρησης και επιτρέπει την ορθή αξιοποίηση του για περαιτέρω υπολογισμούς. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μεθοδολογία της εκτίμησης της αβεβαιότητας της μέτρησης της θερμογόνου δύναμης πετρελαίου κίνησης με τη χρήση θερμιδομέτρου όλμου (ASTM D 240). Η εκτίμηση της αβεβαιότητας γίνεται με εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo, η οποία αποτελεί αριθμητική μέθοδο υπολογισμού και περιγράφεται λεπτομερώς στο ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008 "Propagation of distributions using a Monte Carlo method". Η μεθοδολογία Monte Carlo αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο της ευρέως καθιερωμένης μεθοδολογίας κατά GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement"). Η χρήση προσομοίωσης Monte Carlo δεν απαιτεί πολύπλοκους μαθηματικούς υπολογισμούς (π.χ. υπολογισμούς μερικών παραγώγων), δεν εμπεριέχει παραδοχές και προσεγγίσεις, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την επικύρωση της ορθότητας των υπολογισμών αβεβαιότητας άλλων μεθοδολογιών.

Η εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo απαιτεί την παραγωγή ψευδο-τυχαίων αριθμών καθώς και έναν μεγάλο αριθμό επαναληπτικών υπολογισμών με βάση το μαθηματικό μοντέλο της μέτρησης. Στην παρούσα εργασία η μεθοδολογία Monte Carlo αναπτύχθηκε στο περιβάλλον του μαθηματικού λογισμικού MATLAB, ενώ όλες οι πειραματικές μετρήσεις έγιναν στο διαπιστευμένο κατά ISO/IEC 17025 για την συγκεκριμένη μέθοδο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π.

*Λέξεις-Κλειδιά: Αβεβαιότητα, Monte Carlo, Θερμογόνο Δύναμη, Καύσιμα*

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ  
ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

## Abstract

Fuels are characterized by their heat of combustion for technological, environmental and financial purposes. Heat of combustion of fuels represents the energy available and comprises an input parameter for planning and control of generators. It is also used for efficiency calculations and plays an important role in the estimation of greenhouse gas emission factors. Bomb calorimetry is widely accepted as one of the most reliable and accurate methods for the determination of the heat of combustion of fuels. Many procedures applied for the determination of the heat of combustion are based on standards issued by standardization organizations (e.g. ASTM D240 for liquid fuels).

Correct utilization of the result of a heat of combustion measurement requires some quantitative indication of its quality and reliability. In the present work, the methodology for the estimation of uncertainty described in ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008 "Propagation of distributions using a Monte Carlo method" is implemented. Monte Carlo method comprises an alternative to ISO GUM method (ISO/IEC Guide 98-3:2008) for calculating uncertainty. It involves no complicated calculations (e.g. partial differentials) and no restrictions for valid application concerning the linearity of the measurement model and the applicability of Central Limit Theorem.

Monte Carlo method performs pseudo-random sampling from probability distributions and repeats a large number of calculations using the measurement mathematical model. Monte Carlo algorithm was implemented in the mathematical program MATLAB. All measurements were carried out in an accredited, according to ISO/IEC 17025:2005, laboratory (Lab. of Fuels and Lubricants Technology, National Technical University of Athens).

*Keywords: Uncertainty, Monte Carlo, Heat of Combustion, Fuel*

## 1. Εισαγωγή

Η θερμογόνο δύναμη εκφράζει το θερμικό (ενεργειακό) περιεχόμενο ενός καυσίμου και αποτελεί έτσι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του. Προσδιορίζεται από τη μέτρηση της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου και συνιστά τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής του απόδοσης (Στούρνας, Λόης και Ζαννίκος, 2009). Η θερμογόνο δύναμη υπολογίζεται με ακρίβεια με τη χρήση ειδικού θερμιδομέτρου όλμου (bomb calorimeter) και σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους (π.χ. ASTM D240 (ASTM, 2007) για τα υγρά καύσιμα) ή μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση προτύπων υπολογιστικών μεθόδων οι οποίες όμως έχουν εφαρμογή μόνον σε υδρογονάνθρακες και δεν είναι κατάλληλες για τα βιοκαύσιμα (βιοντήξελ ή/και βιοαιθανόλη).

Το αποτέλεσμα οποιασδήποτε μέτρησης για να χρησιμοποιηθεί σωστά είναι απαραίτητο να συνοδεύεται από μια δήλωση αβεβαιότητας. Η δήλωση αυτή αποτελεί ουσιαστικά μια ποσοτική ένδειξη της ποιότητας και της αξιοπιστίας του αποτελέσματος. Η αβεβαιότητα είναι σημαντική και για τις μετρήσεις θερμογόνου δύναμης καυσίμων καθώς αυτές αξιοποιούνται για περαιτέρω υπολογισμούς με τεχνολογικές, περιβαλλοντικές ή οικονομικές προεκτάσεις (π.χ. υπολογισμό της θερμικής απόδοσης και των συντελεστών εκπομπής αερίων θερμοκηπίου). Εξάλλου, και το Διεθνές Πρότυπο ISO/IEC 17025 (ISO, 2005) σύμφωνα με το οποίο διαπιστεύονται τα εργαστήρια δοκιμών και διακριβώσεων

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

απαιτεί από τα εργαστήρια «να διαθέτουν και να εφαρμόζουν διαδικασίες για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων».

Ο τρόπος εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης περιγράφεται αναλυτικά στην Οδηγία ISO/IEC Guide 98-3:2008 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” (ISO, 2008) που εκδόθηκε αρχικά το 1995 από τη Μικτή Επιτροπή για τους Οδηγούς Μετρολογίας (JCGM) του Διεθνούς Γραφείου Μέτρων και Σταθμών (BIPM). Το 2008 η JCGM εξέδωσε μια συμπληρωματική οδηγία του GUM, το ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008 “Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method” (ISO, 2008). Η οδηγία αυτή περιγράφει έναν εναλλακτικό, σε σχέση με το GUM, τρόπο εκτίμησης της αβεβαιότητας με τη χρήση της αριθμητικής μεθόδου Monte Carlo.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μεθοδολογία της εκτίμησης της αβεβαιότητας της μέτρησης της θερμογόνου δύναμης πετρελαίου κίνησης με τη χρήση θερμοδομέτρου όλμου (ASTM D 240) με εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo απαιτεί την παραγωγή ψευδο-τυχαίων αριθμών καθώς και έναν μεγάλο αριθμό επαναληπτικών υπολογισμών με βάση το μαθηματικό μοντέλο της μέτρησης. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η εφαρμογή της προσαρμοστικής τεχνικής Monte Carlo (Adaptive Monte Carlo), όπου διενεργούνται αυξανόμενοι κύκλοι επαναλήψεων μέχρις ότου τα αποτελέσματα προσεγγίσουν την επιθυμητή αριθμητική ακρίβεια (numerical accuracy). Επιπλέον - αν και η τεχνική Monte Carlo δεν το απαιτεί – κατασκευάστηκε ισοζύγιο αβεβαιοτήτων ώστε να αναγνωριστούν οι παράγοντες που συνεισφέρουν περισσότερο στην αβεβαιότητα της μέτρησης.

## 2. Στάδια εκτίμησης αβεβαιότητας

Τα βασικά στάδια της εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης είναι η διαμόρφωση (formulation), η διάδοση (propagation) και η σύνοψη (summarizing). Οι ενέργειες των σταδίων αυτών αναλύονται στο Σχήμα 1.

## 3. Διαδικασία μέτρησης

Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη (gross) και κατώτερη (net), ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εκτιμήθηκε η αβεβαιότητα της μέτρησης της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης πετρελαίου κίνησης. Όλες οι απαιτούμενες μετρήσεις διενεργήθηκαν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D240: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter, η οποία περιλαμβάνεται στο Επίσημο Πεδίο Διαπίστευσης (ΕΣΥΔ, 2011) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ.

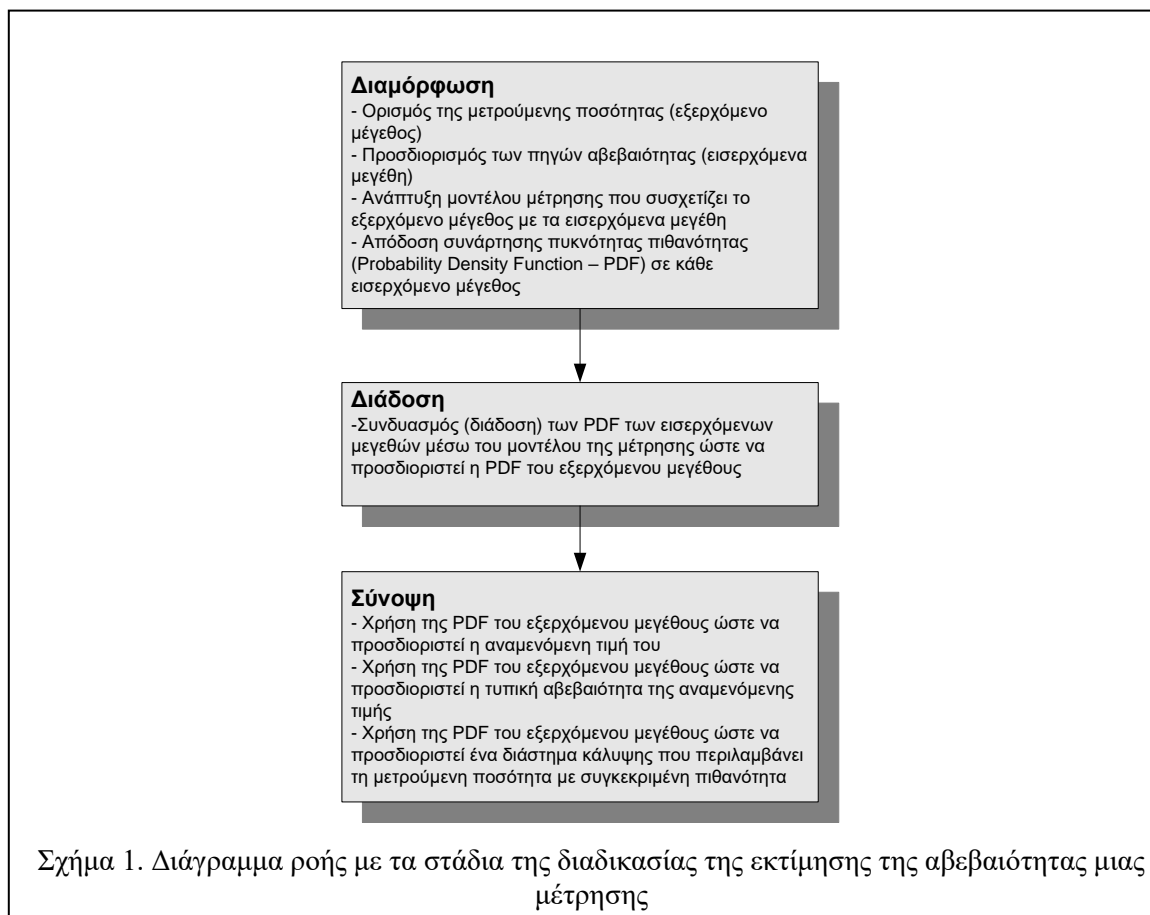
Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012



Η θερμογόνος δύναμη προσδιορίζεται κατά την καύση του δείγματος, με οξυγόνο, σε βαθμονομημένο όλμο θερμιδόμετρου (Parr 6200 Calorimeter) υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η θερμογόνος δύναμη ενός δείγματος υπολογίζεται από θερμοκρασιακές διαφορές πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την καύση, πραγματοποιώντας κατάλληλες παραδοχές για ποσά θερμότητας που προσφέρονται από άλλες διεργασίες μέσω θερμομετρικών και θερμοχημικών διορθώσεων. Η βαθμονόμηση του θερμιδομέτρου πραγματοποιήθηκε με βενζοϊκό οξύ με πιστοποιημένη τιμή θερμογόνου δύναμης.

#### 4. Μαθηματικό Μοντέλο Μέτρησης

Η θερμογόνος δύναμη ενός μη πτητικού καυσίμου με χρήση θερμιδομέτρου όλμου υπολογίζεται μέσω των εξισώσεων (1) – (3). Η επεξήγηση των όρων των εξισώσεων δίνεται στον Πίνακα 1.

$$Q_g = \frac{t \cdot W - e_1 - e_2 - e_3}{g} + \delta_{rep} \quad (1)$$

$$W = \frac{Q \cdot g' + e'_1 + e'_2}{t'} + \delta'_{rep} \quad (2)$$

$$e_2 = 58 \cdot S \cdot g \quad (3)$$

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΜΟΝΤΕ CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Πίνακας 1. Επεξήγηση όρων των εξισώσεων (1)-(3)

Σύμβολο	Μονάδες	Περιγραφή
$Q_g$	$J g^{-1}$	Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη
$t$	K	Αύξηση θερμοκρασίας κατά τη μέτρηση του δείγματος
$W$	$J K^{-1}$	Ισοδύναμη ενέργεια (σταθερά) του θερμοδομέτρου
$e_1$	J	Συντελεστής διόρθωσης σχηματισμού νιτρικού οξέος
$e_2$	J	Συντελεστής διόρθωσης σχηματισμού θειϊκού οξέος
$e_3$	J	Συντελεστής διόρθωσης καύσης σύρματος
$g$	g	Μάζα δείγματος
$\delta_{rep}$	$J g^{-1}$	Μηδενικός όρος που χρησιμοποιείται για να εισάγει την αβεβαιότητα λόγω τυχαίων σφαλμάτων όπως αυτή προσδιορίζεται από τις μετρήσεις αναπαραγωγιμότητας
$t'$	K	Αύξηση θερμοκρασίας κατά τη καύση του βενζοϊκού οξέος
$Q$	$J g^{-1}$	Θερμογόνος δύναμη του βενζοϊκού οξέος
$e'_1$	J	Συντελεστής διόρθωσης σχηματισμού νιτρικού οξέος (καύση βενζοϊκού οξέος)
$e'_2$	J	Συντελεστής διόρθωσης καύσης σύρματος (καύση βενζοϊκού οξέος)
$g'$	g	Μάζα βενζοϊκού οξέος
$\delta'_{rep}$	$J K^{-1}$	Μηδενικός όρος που χρησιμοποιείται για να εισάγει την αβεβαιότητα λόγω τυχαίων σφαλμάτων κατά τον προσδιορισμό της σταθεράς $W$ του θερμιδόμετρου
$S$	%	Περιεκτικότητα θείου του δείγματος

Η σταθερά του θερμιδομέτρου  $W$  προσδιορίστηκε ως μέσος όρος από 7 μετρήσεις βενζοϊκού οξέος ( $W=10093.57 J K^{-1}$ ). Η μέτρηση του δείγματος πετρελαίου κίνησης πραγματοποιήθηκε 1 φορά με αποτέλεσμα  $Q_g=45194.17 J g^{-1}$ . Με στόχο την εκτίμηση της τυπικής απόκλισης σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας έγιναν 20 μετρήσεις ενός δείγματος πετρελαίου κίνησης σε 20 διαφορετικές ημέρες και από 2 χειριστές.

## 5. Βασικές Αρχές Μεθοδολογίας Monte Carlo

Ως μέθοδος Monte Carlo μπορεί να θεωρηθεί οποιαδήποτε τεχνική που χρησιμοποιεί τυχαίους αριθμούς για την επίλυση ενός μοντέλου. Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι ότι μπορούμε να αντικαταστήσουμε ένα ντετερμινιστικό πρόβλημα με ένα πιο απλό πιθανοκρατικό αντίστοιχο. Η ανάλυση προαπαιτεί την παραγωγή τυχαίων αριθμών. Όσο πιο «τυχαίοι» είναι αυτοί οι αριθμοί, τόσο καλύτερα – πιο κοντά στην πραγματικότητα – είναι και τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Σήμερα, οι μέθοδοι Monte Carlo θεωρούνται πολύ χρήσιμες σε θέματα μοντελοποίησης πολύπλοκων φαινομένων, και εμπλέκονται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών της Φυσικής, της Χημείας, Βιολογίας, της Μηχανικής, της Οικονομίας και της Διοίκησης Επιχειρήσεων (Decker, 1991).

Η μέθοδος Monte Carlo μπορεί να εφαρμοστεί και στην διαδικασία της εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην οδηγία –συμπλήρωμα του GUM, Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method. Το πλεονέκτημα της χρήσης της μεθοδολογίας Monte Carlo στην εκτίμηση της αβεβαιότητας έγκειται στο γεγονός ότι η

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

### ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO

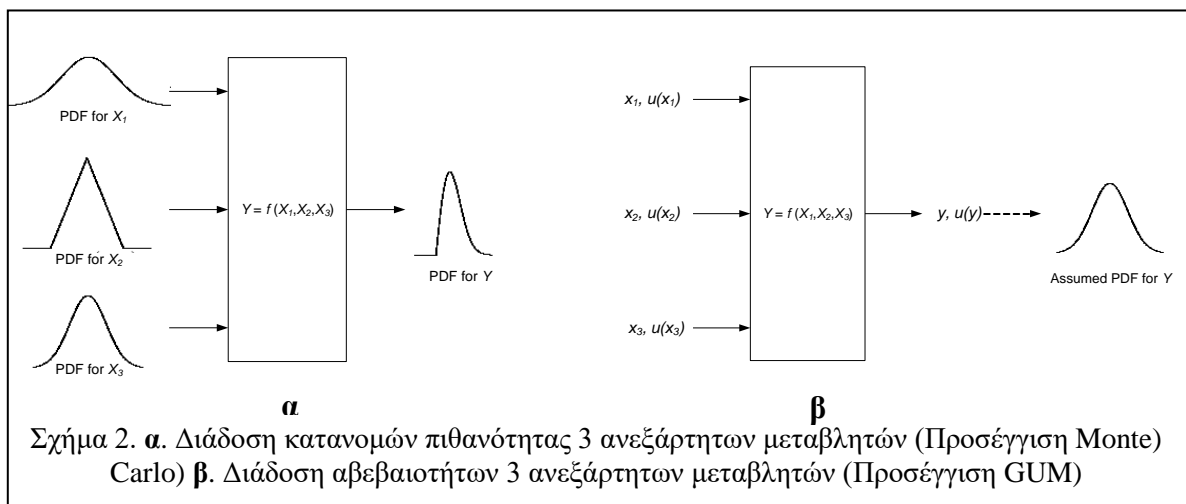
4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

εφαρμογή της δεν υπόκειται στους περιορισμούς της προσέγγισης κατά GUM, όπως η γραμμικότητα του μοντέλου μέτρησης ή η ισχύς του Θεωρήματος Κεντρικού Ορίου (Cox, Harris and Siebert, 2003), ενώ δεν απαιτεί πολύπλοκους μαθηματικούς υπολογισμούς (π.χ. υπολογισμούς μερικών παραγώγων).

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας με τη χρήση της μεθοδολογίας Monte Carlo βασίζεται στην τεχνική διάδοσης κατανομών πιθανότητας και όχι αβεβαιοτήτων (κάτι που ισχύει στην κλασική προσέγγιση κατά GUM). Στο Σχήμα 2 δίνεται ένα παράδειγμα εφαρμογής των 2 μεθοδολογιών για ένα μοντέλο μέτρησης με 3 ανεξάρτητες εισερχόμενες μεταβλητές.



Στα πλαίσια της προσέγγισης GUM εκτιμάται η τυπική αβεβαιότητα,  $u(y)$ , του εξερχόμενου μεγέθους  $Y$  και στη συνέχεια γίνεται η πάντα υπόθεση ότι το εξερχόμενο μέγεθος ακολουθεί κανονική κατανομή ή κατανομή  $t$ -Student. Στην προσέγγιση Monte Carlo, αντιθέτως, προσδιορίζεται απευθείας η κατανομή του εξερχόμενου μεγέθους χωρίς να γίνεται κάποια υπόθεση ή παραδοχή για το είδος της.

Η προσέγγιση Monte Carlo γενικά απαιτεί  $10^6$  επαναληπτικές δειγματοληψίες στις κατανομές των εισερχόμενων μεγεθών για να προσδιορίσει με αξιοπιστία ένα διάστημα κάλυψης με πιθανότητα κάλυψης 95% και με ακρίβεια ενός ή δύο σημαντικών ψηφίων. Στην πράξη είναι προτιμητέο να εφαρμοστεί διαδικασία προσαρμοστικής (adaptive) Monte Carlo κατά την οποία πραγματοποιείται ένας συνεχώς αυξανόμενος αριθμός επαναληπτικών δειγματοληψιών μέχρι τα αποτελέσματα (αναμενόμενη τιμή, τυπική αβεβαιότητα, όρια διαστήματος κάλυψης) να «σταθεροποιηθούν» στατιστικά. Με βάση την συνάρτηση κατανομής πιθανότητας του εξερχόμενου μεγέθους μπορούν να προσδιοριστούν στατιστικές παράμετροι όπως το διάστημα κάλυψης.

Η αναμενόμενη τιμή  $y$  του εξερχόμενου μεγέθους  $Y$  εκτιμάται ως ο μέσος όρος των επαναλήψεων (έστω  $M$ ) που παράγουν  $M$  τιμές του εξερχόμενου μεγέθους ( $y_r, r=1, \dots, M$ ):

$$y = \frac{1}{M} \sum_{r=1}^M y_r \quad (3)$$

ενώ η τυπική αβεβαιότητα  $u(y)$  του  $y$  εκτιμάται ως η τυπική απόκλιση των  $M$  τιμών του εξερχόμενου μεγέθους:

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

$$u(y) = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{r=1}^M (y_r - y)^2} \quad (4)$$

Το διάστημα κάλυψης με πιθανότητα κάλυψης 95% μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί υπολογίζοντας τα 2.5%- και 97.5%- ποσοστμόρια από την κατανομή του εξερχόμενου μεγέθους.

## 6. Εφαρμογή Μεθοδολογίας Monte Carlo

Η προσαρμοστική τεχνική Monte Carlo (Adaptive Monte Carlo) διενεργεί  $h$  σειρές επαναληπτικών δειγματοληψιών μεγέθους  $M'$ , με το  $h$  να παίρνει αρχική τιμή 1 και να αυξάνεται κατά μια μονάδα μετά από κάθε κύκλο δειγματοληψιών αν δεν πληρούνται συγκεκριμένα κριτήρια που σχετίζονται με την αριθμητική ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα επιλέγεται μια αριθμητική ανοχή  $\delta$  και στο τέλος κάθε κύκλου ελέγχεται αν το διπλάσιο της τυπικής απόκλισης των υπολογιζόμενων παραμέτρων (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, όρια διαστήματος κάλυψης) είναι μικρότερη από αυτή. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε  $M'=10^4$  και  $\delta=0.5$ , ενώ η τυπική απόκλιση (τυπική αβεβαιότητα) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας όλες τις τιμές του μοντέλου ( $M=h M'$ ).

Η μεθοδολογία Monte Carlo αναπτύχθηκε στο περιβάλλον του μαθηματικού λογισμικού MATLAB (Mathworks, 2011). Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε διενήργησε δειγματοληψίες από τις κατανομές των εισερχόμενων μεγεθών  $t$ ,  $e_1$ ,  $e_3$ ,  $g$ ,  $\delta_{rep}$ ,  $t'$ ,  $Q$ ,  $e'_1$ ,  $e'_2$ ,  $g'$ ,  $\delta'_{rep}$  και  $S$  (βλ. Πίνακα 2). Για όλα τα μεγέθη χρησιμοποιήθηκαν μονομεταβλητές κατανομές, με εξαίρεση ζεύγη μεγεθών που εμφανίζουν συσχέτιση λόγω κοινής χρήσης εξοπλισμού ( $g - g'$  και  $t - t'$ ) όπου οι δειγματοληψίες έγιναν από διμεταβλητές κατανομές (joint distribution). Η διαδικασία του αλγόριθμου σταθεροποιήθηκε μετά από  $7.2 \times 10^5$  επαναλήψεις και έδωσε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 και στο Σχήμα 3. Ο Πίνακας 3 εμφανίζει επίσης και τα αποτελέσματα του αλγόριθμου για  $\delta=0.1$  καθώς και για  $M=10^6$  (δηλ. με *a priori* επιλεγμένο αριθμό επαναλήψεων).

Πίνακας 2. Στοιχεία κατανομών πιθανοτήτων των εισερχόμενων μεγεθών του μοντέλου της μέτρησης.

Μέγεθος, $X_i$	Αναμενόμενη Τιμή, $x_i$	Ήμισυ εύρους τιμών της αναμενόμενης τιμής	Είδος κατανομής πιθανότητας (Διαίρετης)	Τυπική Αβεβαιότητα, $u_i(x)$	Βαθμοί ελευθερίας, $\nu_i$
$\delta_{rep}$	0 J·g <sup>-1</sup>	-	$t$ - Student	96.0 J·g <sup>-1</sup>	19
$t$	2.6541 K	0.00010 K	Τριγωνική ( $\sqrt{6}$ )	0.00004 K	$\infty$
$e_1$	41.9 J	12.6 J	Ομοιόμορφη ( $\sqrt{3}$ )	7.3 J	$\infty$
$e_3$	209.3 J	20.9 J	Ομοιόμορφη ( $\sqrt{3}$ )	12.1 J	$\infty$
$g$	0.5872 g	0.00021 g	Κανονική (2)	0.0001 g	$\infty$

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

### ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Μέγεθος, $X_i$	Αναμενόμενη Τιμή, $x_i$	Ήμισυ εύρους τιμών της αναμενόμενης τιμής	Είδος κατανομής πιθανότητας (Διαιρέτης)	Τυπική Αβεβαιότητα, $u_i(x)$	Βαθμοί ελευθερίας, $\nu_i$
$S$	0.0035 %	0.0006 %	Κανονική (2)	0.0003 %	$\infty$
$g'$	0.9765 g	0.00021 g	Κανονική (2)	0.0001 g	$\infty$
$Q$	26452.2 J·g <sup>-1</sup>	9.0 J·g <sup>-1</sup>	Ομοιόμορφη ( $\sqrt{3}$ )	5.2 J·g <sup>-1</sup>	$\infty$
$e'_1$	41.9 J	12.6 J	Ομοιόμορφη ( $\sqrt{3}$ )	7.3 J	$\infty$
$e'_2$	209.3 J	20.9 J	Ομοιόμορφη ( $\sqrt{3}$ )	12.1 J	$\infty$
$t'$	2.5840 K	0.00010 K	Τριγωνική ( $\sqrt{6}$ )	0.00004 K	$\infty$
$\delta'_{rep}$	0 J·K <sup>-1</sup>	-	$t$ -Student	21.4 J·K <sup>-1</sup>	6

Πίνακας 3. Αποτελέσματα αλγόριθμου Monte Carlo.

	Adaptive Monte Carlo $\delta=0.5$	Adaptive Monte Carlo $\delta=0.1$	Monte Carlo (fixed trials)
Αριθμός επαναληπτικών δειγματοληψιών, $M$	$7.2 \cdot 10^5$	$1.92 \cdot 10^7$	$10^6$
Εκτιμώμενη τιμή, $Q_g$ (MJ kg <sup>-1</sup> )	45.19	45.19	45.19
Τυπική Αβεβαιότητα $u(Q_g)$ (MJ kg <sup>-1</sup> )	0.16	0.16	0.16
Διάστημα κάλυψης 95% (MJ kg <sup>-1</sup> )	[44.88 – 45.51]	[44.88 – 45.51]	[44.88 – 45.51]
Απαιτούμενος χρόνος υπολογισμών (sec) <sup>1</sup>	0.6	39.9 sec	1.1

<sup>1</sup> Χρησιμοποιήθηκε H/Y με τα εξής χαρακτηριστικά: Intel® Core™ i3 M330, 2.13GHz, 4GB RAM

Ο υπολογισμός συντελεστών ευαισθησίας και των συνεισφορών του κάθε εισερχόμενου μεγέθους στην τελική αβεβαιότητα δεν είναι απαραίτητος όταν εφαρμόζει κανείς την τεχνική Monte Carlo (σε αντίθεση με την προσέγγιση κατά GUM όπου απαιτούνται για την κατασκευή του ισοζυγίου αβεβαιοτήτων). Παρόλα αυτά ο υπολογισμός των συνεισφορών των αβεβαιοτήτων χρησιμεύει στο να προσδιοριστούν κυρίαρχοι παράγοντες αβεβαιότητας. Το «μειονέκτημα» αυτό της προσέγγισης Monte Carlo μπορεί εύκολα να ξεπεραστεί αν ο αλγόριθμος εφαρμοστεί ως εξής:

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

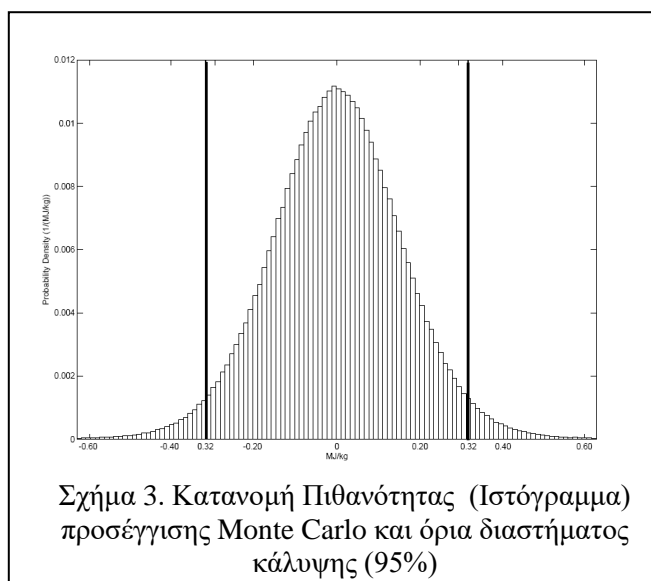
**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012





- διενεργείται δειγματοληψία από την κατανομή πιθανότητας ενός συγκεκριμένου εισερχόμενου μεγέθους (έστω  $X_i$ ) ενώ όλα τα άλλα εισερχόμενα μεγέθη αντιμετωπίζονται ως σταθερές με τιμή ίση με την αναμενόμενη τιμή τους

- μέσω του αλγόριθμου εκτιμάται η τυπική αβεβαιότητα του εξερχόμενου μεγέθους  $s_{Y_i}$  η οποία στην πράξη αποτελεί την συνεισφορά του  $X_i$  στην αβεβαιότητα του  $Y_i$ .

- διαιρώντας την τυπική αβεβαιότητα του εξερχόμενου

μεγέθους  $s_{Y_i}$  με την τυπική αβεβαιότητα εισερχόμενου μεγέθους  $u(x_i)$  προκύπτει ο συντελεστής ευαισθησίας,  $c_i$  του μεγέθους  $X_i$ .

- η παραπάνω διαδικασία εφαρμόζεται για όλα τα εισερχόμενα μεγέθη.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4, όπου φαίνεται ότι οι δύο κυρίαρχοι παράγοντες είναι τα  $\delta_{rep}$  και το  $\delta_{rep}'$  τα οποία συνδέονται με τα τυχαία σφάλματα της βαθμονόμησης και της μέτρησης.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα Monte Carlo για συντελεστές ευαισθησίας και συνεισφορές αβεβαιότητας

Εισερχόμενο μέγεθος	Τυπική απόκλιση του εξερχόμενου μεγέθους Standard $Q_g, s_{Y_i}^{-1}$	Τυπική αβεβαιότητα εισερχόμενου μεγέθους $u(x_i)$	Συντελεστής Ευαισθησίας, $c_i$
$\delta_{rep}$	101.5681302	101.5681302	1.00
$t$	0.7013953	0.0000408	17189.32
$e_1$	12.3497478	7.2517719	1.70
$e_3$	20.5860067	12.0881031	1.70
$g$	7.8898975	0.0001025	76965.89
$S$	0.0173783	0.0002996	58.00
$g'$	4.8283460	0.0001044	46270.11
$Q$	8.8754566	5.1961267	1.71
$e'_1$	12.6819466	7.2501534	1.75
$e'_2$	21.1396086	12.0853218	1.75

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO**

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012

Εισερχόμενο μέγεθος	Τυπική απόκλιση του εξερχόμενου μεγέθους Standard $Q_{gs}, s_{Y1}^{-1}$	Τυπική αβεβαιότητα εισερχόμενου μεγέθους $u(x_i)$	Συντελεστής Ευαισθησίας, $c_i$
$t'$	0.7208433	0.0000408	17655.64
$\delta rep'$	118.3137066	26.1760328	4.52

<sup>1</sup> Τυπική απόκλιση των τιμών του μοντέλου μέτρησης έχοντας ως μεταβλητή μόνο το μέγεθος  $X_i$  και ως σταθερές όλα τα υπόλοιπα μεγέθη με τιμή ίση με την αναμενόμενη τιμή τους

## 7. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε εκτίμηση της αβεβαιότητας της μέτρησης της θερμογόνου δύναμης πετρελαίου κίνησης με τη χρήση θερμιδομέτρου όλμου και σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 240. Η εκτίμηση της αβεβαιότητας έγινε με εφαρμογή της μεθοδολογίας Monte Carlo, η οποία αποτελεί αριθμητική μέθοδο υπολογισμού και περιγράφεται λεπτομερώς στο ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008 “Propagation of distributions using a Monte Carlo method”. Η οδηγία αυτή περιγράφει έναν εναλλακτικό, σε σχέση με το ISO GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”), τρόπο εκτίμησης της αβεβαιότητας ο οποίος υπόκειται σε λιγότερους περιορισμούς και απαιτεί λιγότερες παραδοχές. Η μεθοδολογία Monte Carlo αναπτύχθηκε στο περιβάλλον του μαθηματικού λογισμικού MATLAB. Επιλέχθηκε η εφαρμογή της προσαρμοστικής τεχνικής Monte Carlo (Adaptive Monte Carlo), όπου διενεργούνται αυξανόμενοι κύκλοι επαναλήψεων μέχρις ότου τα αποτελέσματα προσεγγίσουν την επιθυμητή αριθμητική ακρίβεια (numerical accuracy). Η αβεβαιότητα εκτιμήθηκε στα  $0.32 \text{ MJ kg}^{-1}$  με πιθανότητα κάλυψης 95%. Μέσω της μεθοδολογίας Monte Carlo υπολογίστηκαν επίσης οι συντελεστές ευαισθησίας και οι συνεισφορές αβεβαιότητας του κάθε εισερχόμενου μεγέθους. Από τη διαδικασία αυτή αναγνωρίστηκαν ως οι δύο κυρίαρχοι παράγοντες αβεβαιότητας τα τυχαία σφάλματα που συνδέονται με τη μέτρηση και τη βαθμονόμηση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΕΣΥΔ, Παράρτημα F1/2 του Πιστοποιητικού Αρ. 458, [http://www.esyd.gr/eped/1.21264\\_el.doc](http://www.esyd.gr/eped/1.21264_el.doc)
- Στούρνας Σ., Λόης Ε. και Ζαννίκος Φ. «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», 2009, ΕΜΠ
- ASTM D240, “Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter”, 2009
- Cox M. , Harris P. and Siebert B.R.-L. “Evaluation of measurement uncertainty based on propagation of distributions using Monte Carlo simulation”, Measure. Tech. 46, 824-833, 2003
- Decker K.M. “The Monte Carlo method in science and engineering: theory and application”, Comput. Methods Appl. Mech Eng 89, 463-483, 1991
- ISO/IEC 17025 “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories”, 2005
- ISO/IEC Guide 98-3 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, 2008
- ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1 “Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method”, 2008
- Mathworks, MATLAB, [www.mathworks.com](http://www.mathworks.com) (τελευταία πρόσβαση 29.9.2011)

Δ. Θεοδώρου, Γ. Αναστόπουλος, Υ. Ζαννίκου, Φ. Ζαννίκος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

### ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ ΔΥΝΑΜΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ MONTE CARLO

4<sup>ο</sup> Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου

Αθήνα, 3-4 Φεβρουαρίου 2012