ΠΡΟΟΔΕΥΤΙΚΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ MON ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ

Αλ. Χατζηγάκης και Ε. Ραπτόπουλος

Ελληνικά Πετρέλαια, Διυλιστήριο Ασπροπύργου, Χημείο

e-mail: achatzigakis@helpe.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο Αριθμός Οκτανίου (Α.Ο.) είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους στην Προδιαγραφή των Βενζινών και κύριος δείκτης της Ποιότητας της. Η μείωση της αβεβαιότητας της μέτρησης του Α.Ο. είναι προυπόθεση για την παραγωγή ποιοτικής βενζίνης με ανταγωνιστικό κόστος. Στην εργασία αυτή περιγράφεται η στρατηγική που ακολουθήσαμε για να μειώσουμε, την αβεβαιότητα της μέτρησης MON.

Αρχικά η αβεβαιότητα της μέτρησης εκτιμήθηκε από σειρά πειραματικών μετρήσεων στην Πρότυπη Μηχανή. Στη συνέχεια εντοπίστηκαν επιμέρους τομείς της μετρητικής διαδικασίας που συνεισφέρουν καθοριστικά στην αβεβαιότητα της μέτρησης: i) εύρεση του βέλτιστου λόγου Air/Fuel για την καύση, ii) ακριβής ρύθμιση του λόγου συμπίεσης του κυλίνδρου κατά την μέτρηση, iii) ανάγνωση της ένδειξης του Knockmeter από τον χειριστή της μηχανής και iv) επίδραση της σύστασης των καυσίμων βαθμονόμησης.

Για την βελτίωση των τριών πρώτων παραμέτρων προσαρμόστηκε στην Πρότυπη Μηχανή ένα Αυτοματοποιημένο Σύστημα Ελέγχου των βασικών λειτουργιών της, με βελτιωμένα χαρακτηριστικά σταθερότητας. Σε δεύτερο στάδιο, υιοθετήθηκε η σταθμική παρασκευή των καυσίμων βαθμονόμησης PRF. Το συνολικό αποτέλεσμα των βελτιώσεων αυτών ήταν η μείωση της αβεβαιότητας προσδιορισμού MON στο Εργαστήριο από 0.28 σε 0.22 MON.

ABSTRACT

Octane Number is one of the most important properties in gasoline specification. In this paper we describe the procedure we followed in order to decrease the uncertainty in the MON determination. Initially the uncertainty was evaluated from experimental data. Then four critical points were identified, in the measurement process, that contribute

significantly in the uncertainty. New hardware components were installed in the measurement system to improve the uncertainty in those critical sections. The result was an overall reduction of the uncertainty from 0.28 to 0.22 MON, in accordance with the pre-evaluation.

Αριθμός Οκτανίου, Πρότυπη Μηχανή, Αβεβαιότητα

1. Εισαγωγή

Ο Αριθμός Οκτανίου (Α.Ο.) είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους στην Προδιαγραφή των Βενζινών και βασικός δείκτης της Ποιότητας της. Χαρακτηρίζει την τάση της βενζίνης για εμφάνιση του φαινόμενου "Knock" στην μηχανή εσωτερικής καύσης, το οποίο οφείλεται σε φαινόμενα αυτανάφλεξης: κατά την καύση εντός του θαλάμου είναι ζητούμενο η ομαλή μετάδοση της φλόγας από τον σπινθηριστή σε όλο τον χώρο καύσης και έτσι η προοδευτική καύση όλης της, εντός του θαλάμου, βενζίνης. Όμως η διάδοση της φλόγας προκαλεί την εμφάνιση υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων στον γύρω της χώρο οι οποίες επάγουν αντιδράσεις στην βενζίνη και δημιουργία νέων θερμοευαίσθητων ενώσεων (π.χ. υπεροξειδίων). Όταν η συγκέντρωση τέτοιων παράγωγων ενώσεων αυξηθεί, αυτές αυτό-αναφλέγονται εκτός του μετώπου της φλόγας και η εκτόνωση γίνεται αισθητή σαν Knock, που οδηγεί σε απώλειες ισχύος (και αν αυξηθεί και σε βλάβες) στον κινητήρα.

Η τάση να εμφανιστεί knock εξαρτάται από:

- τον σχεδιασμό της μηχανής (λόγος αέρα/καυσίμου, σύστημα ψύξης)
- τις συνθήκες λειτουργίας της μηχανής (αυξάνεται με τον λόγο συμπίεσης, τον φόρτο λειτουργίας και την θερμοκρασία εισαγωγής του μίγματος, ενώ μειώνεται με την ταχύτητα περιστροφής)
- τις συνθήκες περιβάλλοντος (αυξάνεται με την ατμοσφαιρική πίεση και την θερμοκρασία, ενώ μειώνεται με την υγρασία του αέρα)
- και την Χημική Σύσταση της βενζίνης

Χημικές ενώσεις με χαμηλή τάση για knock είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και ισοπαραφίνες με υψηλό βαθμό διακλάδωσης. Μέτρια τάση για knock παρουσιάζουν τα κυκλοαλκάνια και οι ισοπαραφίνες με χαμηλό βαθμό διακλάδωσης. Οι n-παραφίνες έχουν υψηλή τάση για knock. Ως Αριθμός Οκτανίου ενός καυσίμου ορίζεται το ποσοστό (%v/v) ισοοκτανίου σε ένα μίγμα ισοοκτανίου/επτανίου που έχει τα ίδια "knock" χαρακτηριστικά με το υπό εξέταση καύσιμο.

Στα διυλιστήρια, η βενζίνη παράγεται με ανάμιξη ενδιάμεσων ρευμάτων από τις μονάδες παραγωγής του Διυλιστήριου. Στο Διυλιστήριο Ασπροπύργου τα βασικότερα ρεύματα είναι: i) το Isomerate (προιόν του ολικού ισομερισμού της ελαφριάς νάφθας, που αποτελείται αποκλειστικά από κορεσμένες οργανικές ενώσεις), ii) το Reformate (προιόν καταλυτικής αναμόρφωσης της βαριάς νάφθας, πλούσιο σε αρωματικές ενώσεις) iii) το προιόν FCC (προιόν της καταλυτικής πυρόλυσης βαρέων κλασμάτων του αργού

πετρέλαιου προς ελαφρύτερα, πλούσιο σε ολεφίνες και σε αρωματικά) καθώς και iv) Αιθέρες (MTBE, TAME), που παράγονται σε ειδικές Μονάδες Παραγωγής.

Η αριστοποίηση του Αριθμού Οκτανίου έχει εξαιρετικά σημαντική επίδραση στα οικονομικά της Διύλισης καθώς αύξηση στον Α.Ο. της παραγόμενης βενζίνης απαιτεί υψηλότερο ποσοστό ακριβών συστατικών (όπως π.χ. καταλυτικά αναμορφωμένης νάφθας ή αιθέρων). Η όσο το δυνατόν χαμηλή αβεβαιότητα στη μέτρηση του Αριθμού Οκτανίου είναι συνεπώς προυπόθεση για την παραγωγή ποιοτικής βενζίνης με ανταγωνιστικό κόστος. Στην εργασία αυτή περιγράφεται η στρατηγική που ακολουθήσαμε για να μειώσουμε, σε διαδοχικά βήματα, την αβεβαιότητα της μέτρησης MON, στο Εργαστήριο προσδιορισμού Αριθμών Οκτανίου. Η επιλογή του αριθμού MON έγινε λόγω της διαμόρφωσης του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου, όπου η συμμόρφωση με την προδιαγραφή MON διασφαλίζει και την υπερ-συμμόρφωση στην προδιαγραφή RON.

2. Μεθοδολογία

2.1 Σύνοψη της Μεθόδου Προσδιορισμού Αριθμού Οκτανίου

Ο προσδιορισμός του Α.Ο., στο Εργαστήριο, γίνεται με την χρήση Πρότυπης Μηχανής ακολουθώντας Standard Μεθόδους (ASTM D-2699 ή EN ISO 5164 για RON και ASTM D-2700 ή EN ISO 5163 για MON). Οι συνθήκες λειτουργίας της μηχανής είναι ήπιες για RON (χαμηλή θερμοκρασία εισαγωγής μίγματος και χαμηλό φορτίο μηχανής) και πιο έντονες για MON (υψηλή θερμοκρασία εισαγωγής μίγματος και υψηλό φορτίο μηχανής). Σε κάθε περίπτωση η πρότυπη Μέθοδος συγκρίνει την ένταση του knock κατά την καύση του δείγματος με την ένταση του knock κατά την καύση πρότυπων μιγμάτων γνωστού Α.Ο., των PRF (Primary Reference Fuels).

Ο κλασσικός τρόπος για την σύγκριση αυτή είναι η μέθοδος της μεταβαλλόμενης συμπίεσης, που υλοποιείται σε Πρότυπη Μηχανή, όπου η συμπίεση δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται. Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση της μηχανής κατά την οποία ανευρίσκεται η Πρότυπη Ένταση Knock (Standard Knock Intensity): για τον σκοπό αυτό επιλέγεται το κατάλληλο (κοντινό στο δείγμα) PRF, τίθεται η μηχανή σε αντίστοιχη συγκεκριμένη συμπίεση, που καθορίζεται σε Οδηγούς Πίνακες και τροφοδοτείται η Μηχανή με το PRF, οπότε παράγεται η Standard Knock Intensity. Στη συνέχεια ακολουθεί η μέτρηση κατά την οποία η μηχανή λειτουργεί με το υπό προσδιορισμό δείγμα και μεταβάλλεται συστηματικά η συμπίεση της μέχρι να παραχθεί ακριβώς η Standard Knock Intensity (που εντοπίστηκε στο προηγούμενο βήμα). Από την νέα αυτή συμπίεση, μέσω των Οδηγών Πινάκων (αντίστροφη διαδικασία από τη βαθμονόμηση) υπολογίζεται ο Αριθμός Οκτανίου του δείγματος.

2.2. Αρχική Εκτίμηση Αβεβαιότητας στον προσδιορισμό MON

Για την εκτίμηση της αρχικής αβεβαιότητας της μέτρησης MON στο Εργαστήριο Προσδιορισμού Αρ. Οκτανίου έγινε εκτίμηση α) της ορθότητας (bias) και β) της πιστότητας.

2.2.1. Εκτίμηση αρχικής Ορθότητας (bias)

Χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από την συμμετοχή του Εργαστηρίου στο Διεργαστηριακό Πρόγραμμα Μέτρησης Αριθμών Οκτανίου του BSI (British Standard Institution). Κατά την διάρκεια ενός έτους γίνονται μετρήσεις Αριθμού Οκτανίου σε 12 δείγματα και στο τέλος του έτους το BSI προσδιορίζει και αναφέρει το bias του κάθε Εργαστηρίου έναντι του Μέσου Όρου των Μετρήσεων των Εργαστηρίων, που συμμετέχουν στο πρόγραμμα. Αναλύθηκαν (βλ. Πίνακα 1) δεδομένα έξι ετών και προέκυψε ότι το bias (+0.02 MON), στη μέτρηση MON του Χημείου Ασπροπύργου, είναι αμελητέο.

Πίνακας 1. Bias των Προσδιορισμού MON, στο Εργαστήριο Προσδιορισμού Αριθμών Οκτανίου του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου κατά τα έτη 2002-2007, κατά την συμμετοχή στο Διεργαστηριακό Πρόγραμμα του British Standard Institution

Έτος Διεργαστη-ριακού	Αρ. Προσδιορισμών/Ετος	Bias (vs. τον Μ.Ο. συμμετεχόντων Εργαστηρίων),	Αριθμός Εργαστηρίων στο Διεργαστηριακό Πρόγραμμα
2007	12	+0,16	49
2006	12	-0,07	57
2005	12	+0,009	55
2004	12	-0,10	53
2003	12	-0,13	51
2002	12	-0,02	49
2002 έως 2007		+0,02	

2.2.2. Εκτίμηση της αρχικής Πιστότητας, από μετρήσεις Ενδοεργαστηριακής Αναπαραγωγιμότητας

Για την εκτίμηση της Ενδοεργαστηριακής Αναπαραγωγιμότητας σχεδιάστηκε ένα ειδικό πρόγραμμα διπλών μετρήσεων MON, σε 40 δείγματα Παραγωγής (δειγματοληψία από τελικές δεξαμενές), που κάλυπταν ένα διάστημα ενός έτους. Όλα τα δείγματα βενζίνης που μετρήθηκαν ήταν σύμφωνα με το Ευρωπαικό Πρότυπο EN 228 της αμόλυβδης βενζίνης. Στις μετρήσεις αυτές συμμετείχαν και οι 5 χειριστές της Πρότυπης Μηχανής που έχουν πιστοποιηθεί στο εσωτερικό Πρόγραμμα Εκπαίδευσης του Διυλιστηρίου, για μέτρηση Αριθμών Οκτανίου.

Η Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα του Εργαστηρίου συγκρίνεται καλά με την Αναπαραγωγιμότητα της Πρότυπης Μεθόδου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Στοιχεία Πιστότητας της Μέτρησης MON, στο Διυλιστήριο Ασπροπύργου

	Τυπική απόκλιση μέτρησης MON
Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα Εργαστηρίου Διυλιστηρίου	$\sigma_{R,Lab}$ (= $u_{R,Lab}$): 0.27
Επαναληψιμότητα Μεθόδου ASTM D-2700	s_r: 0.09
Αναπαραγωγιμότητα Μεθόδου ASTM D-2700	s_R: 0.33

2.2.3. Συνδυασμένη Αβεβαιότητα του προσδιορισμού MON

Η τυπική αβεβαιότητα που σχετίζεται με το bias υπολογίζεται από τον τύπο

$$u_{bias} = \sqrt{bias^2 + u_{crm}^2 + \sigma_{\varepsilon\rho\gamma_crm}^2 / n_{\varepsilon\rho\gamma}} \ ,$$

όπου u_{crm} η τυπική αβεβαιότητα του crm, $\sigma_{\varepsilon\rho\gamma_crm}$ η τυπική απόκλιση των μετρήσεων του crm που έγιναν στο Εργαστήριο και $n_{\varepsilon\rho\gamma}$ ο αριθμός των μετρήσεων του crm στο Εργαστήριο, οι οποίες διενεργήθηκαν κατά τον έλεγχο για bias.

Στην παρούσα προσέγγιση, όπου ως crm χρησιμοποιήθηκαν τα διεργαστηριακά δείγματα, η τιμή αναφοράς είναι ο μέσος όρος των μετρήσεων όλων των συμμετεχόντων σε κάθε ετήσιο διεργαστηριακό σχήμα, και για την αβεβαιότητα της τιμής αναφοράς ισχύει

$$u_{crm} = s_R / \sqrt{n_{\delta\iota\varepsilon\rho\gamma}} \ ,$$

όπου s_R είναι η τυπική απόκλιση της μέτρησης MON σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας και $n_{\delta\iota\varepsilon\rho\gamma}$ είναι ο αριθμός των μετρήσεων από τους συμμετέχοντες στο διεργαστηριακό. Συνεπώς s_R =0.33 και $n_{\delta\iota\varepsilon\rho\gamma}$ =49, που είναι ο ελάχιστος αριθμός των εργαστηρίων που συμμετείχαν σε έκαστο ετήσιο Διεργαστηριακό, οπότε u_{crm} = 0.047

Η $\sigma_{\varepsilon\rho\gamma_crm}$ ταυτίζεται με την $\sigma_{R,Lab}$, άρα $\sigma_{\varepsilon\rho\gamma_crm}$ =0.27 και $n_{\varepsilon\rho\gamma}$ = 72 (12 μετρήσεις/έτοςX6 έτη), οπότε $\sigma_{\varepsilon\rho\gamma_crm}^2 / n_{\varepsilon\rho\gamma}$ = 0.001

Αντικαθιστώντας στον τύπο, προκύπτει ότι

u_{bias} = 0.058

Η Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα του προσδιορισμού MON, στο Διυλιστήριο Ασπροπύργου, είναι:

$$u_{\Delta\iota\upsilon\lambda} = \sqrt{(u_{bias})^2 + (u_{R,Lab})^2} = 0.28 \text{ MON},$$

Ουσιαστική συνεισφορά στην συνδυασμένη αβεβαιότητα του προσδιορισμού MON έχει μόνο η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα του Εργαστηρίου. Η τιμή της είναι ικανοποιητική σύμφωνα με τις απαιτήσεις της μεθόδου, χαμηλότερη από την τιμή της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου. Παρόλα αυτά αποφασίστηκε να αναληφθεί μια συστηματική προσπάθεια για την περαιτέρω βελτίωση της, λόγω της οικονομικής σημασίας της μέτρησης MON.

2.3 Εντοπισμός κρίσιμων σταδίων του προσδιορισμού MON, με σημαντική συνεισφορά στην τιμή της Ενδοεργαστηριακής Αναπαραγωγιμότητας

Το επόμενο βήμα στην προσπάθεια, για την βελτίωση της πιστότητας, ήταν να εντοπιστούν οι επιμέρους τομείς της μετρητικής διαδικασίας που αυξάνουν ουσιαστικά την $\sigma_{R,Lab}$. Εντοπίστηκαν 4 βασικοί τομείς που είναι οι εξής:

i) η εύρεση του **βέλτιστου λόγου αέρα/καυσίμου (A/F)** για την καύση: Ο λόγος αυτός έχει μεγάλη επίδραση στο knock: το μέγιστο knock παρατηρείται όταν ο λόγος A/F γίνει ίσος με την στοιχειομετρία της αντίδρασης της καύσης του καυσίμου. Η Πρότυπη Μέθοδος απαιτεί να μεγιστοποιείται το knock του εξεταζόμενου καυσίμου κατά την αρχική φάση της μέτρησης MON: η αναζήτηση του λόγου A/F που μεγιστοποιεί το knock γίνεται μεταβάλλοντας την στάθμη του καυσίμου στην δεξαμενή τροφοδοσίας του καρμπυρατέρ σε ένα εύρος από 0 έως 2 ίντσες. Όταν κατά την διάρκεια της μέτρησης μεταβάλλονται άλλες λειτουργικές παράμετροι (π.χ. η συμπίεση) ο λόγος A/F πρέπει να επαναβελτιστοποιείται. Οι Adams και McCullough έδειξαν ότι διακύμανση της στάθμης κατά 0,1 ίντσες μεταβάλει την μέτρηση MON κατά 0.2 MON. Η εκτίμηση της στάθμης γίνεται από τον χειριστή οπτικά μέσω ενός βαθμονομημένου υαλοδείκτη. Η διακριτική ικανότητα του χειριστή της μηχανής είναι +/-0.1 ίντσες συνεπώς εισάγει μία διευρυμένη (k=2, 95%) αβεβαιότητα $U_{A/F}$=0.2 MON. Αντίστοιχα η τυπική αβεβαιότητα $u_{A/F}$ είναι ίση με 0.1 MON

ii) η ακριβής **ρύθμιση της συμπίεσης του κυλίνδρου** κατά την μέτρηση: Όπως περιγράφηκε, κατά την μέτρηση MON, πρωτογενώς μετράται η συμπίεση που υφίσταται το καύσιμο εντός του κυλίνδρου, η οποία προκαλεί Standard Knock Intensity. Από αυτή τη συμπίεση, μέσω Οδηγών Πινάκων Συσχέτισης υπολογίζεται ο αντίστοιχος Αριθμός Οκτανίου. Η συμπίεση ρυθμίζεται μεταβάλλοντας το ύψος του κυλίνδρου ως προς το έμβολο. Η ανοχή της Πρότυπης Μεθόδου στον ακριβή καθορισμό του ύψους του κυλίνδρου είναι +/- 0,025 inches. Οι Adams και McCullough έδειξαν ότι 0,025 inches απόκλιση στο-μεταβαλλόμενο- ύψος του κυλίνδρου (C.H.) προκαλεί διαφορά 0,08 O.N. Η διευρυμένη αβεβαιότητα που εισάγεται στη μέτρηση O.N. λόγω αυτού του παράγοντα είναι συνεπώς $U_{C.H.}$=0.08 MON. Αντίστοιχα η τυπική αβεβαιότητα $u_{C.H.}$ είναι ίση με 0.04 MON

iii) η **ανάγνωση της ένδειξης του knockmeter** από τον χειριστή της μηχανής. Το knock που παράγεται κατά την καύση συλλαμβάνεται από το pick up, ακολουθεί επεξεργασία του σήματος και τελικά η ανάγνωση του στο knockmeter. Η αβεβαιότητα της ανάγνωσης του knockmeter είναι +/-1 knock, Με δεδομένο ότι η Πρότυπη Μέθοδος συνιστά η Μηχανή να ρυθμίζεται (Spread) έτσι, ώστε η διαφορά στην ένταση κρούσης σε δύο καύσιμα, που διαφέρουν κατά 1 MON, να είναι από 12 ως 14 knocks προκύπτει ότι η ανάγνωση του knockmeter εισάγει μια διευρυμένη αβεβαιότητα στη μέτρηση ίση με $U_{\alpha\nu}$:0.08 MON. Αντίστοιχα η τυπική αβεβαιότητα $u_{\alpha\nu.}$ είναι ίση με 0.04 MON.

iv) επίδραση της **σύστασης των καυσίμων βαθμονόμησης**.

Τα Primary Reference Fuels (PRF) είναι μίγματα ισοοκτανίου/επτανίου με καθορισμένη ογκομετρική σύσταση (π.χ. 85% iso-octane/15% heptane, για Αριθμό Οκτανίου 85)

Η παρασκευή των PRF γίνεται από τον Χειριστή της Μηχανής, ογκομετρικά, χρησιμοποιώντας ειδικές προχοίδες. Η αβεβαιότητα της ανάγνωσης τους είναι: +/- 0.1%,

οπότε εισάγει διευρυμένη αβεβαιότητα $U_{\pi\rho}$=0.1 MON και αντίστοιχα η τυπική αβεβαιότητα $u_{\pi\rho}$ είναι 0.05 MON. Με την ημιαυτόματη διάταξη παρασκευής PRF, που χρησιμοποιείτο στο Εργαστήριο Προδιορισμού Αρ. Οκτανίου, η παρασκευή ενός PRF απαιτεί τέσσερις αναγνώσεις προχοίδων (για το επτάνιο και το ισοοκτάνιο, αρχική και τελική). Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα παρασκευής του PRF είναι συνεπώς

$u_{PRF} = \sqrt{4u_{\pi\rho}^2}$ =0.1 O.N.

Η αβεβαιότητα που εισάγουν στην μέτρηση MON, τα κρίσιμα στάδια που εντοπίστηκαν συνοψίζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Τυπική Αβεβαιότητα (MON), που εισάγεται στον προσδιορισμό MON, στο Εργαστήριο του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου, από κρίσιμα στάδια της μέτρησης καθώς και η συνολική. Πριν τις βελτιωτικές ενέργειες

1	2	3	1,2,3	4	1,2,3,4
από εύρεση A/F	**από ρύθμιση συμπίεσης**	**από ανάγνωση Knockmeter**	**Συνδυασμός Παραμέτρων Μηχανής**	**Από παρασκεή των PRF**	**συνολική από αυτά τα κρίσιμα στάδια**
$u_{A/F}$	$u_{C.H}$	$u_{\alpha\nu}$	u_{eng}	u_{PRF}	$u_{\kappa\rho.\sigma\tau.}$
0.1	0.04	0.04	0.12	0.1	0.16

2.4. Μείωση της Αβεβαιότητας της μέτρησης MON με βελτιωτικές ενέργειες

Μετά από τον εντοπισμό των κρίσιμων αυτών παραγόντων αβεβαιότητας δρομολογήθηκαν παρεμβάσεις στο συνολικό σύστημα προσδιορισμού MON για μείωση της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, οι οποίες υλοποιήθηκαν σε δύο στάδια: αρχικά στην Πρότυπη Μηχανή και μετά στην διαδικασία Παρασκευής των προτύπων βαθμονόμησης (PRF).

2.4.1. Μείωση της Αβεβαιότητας που οφείλεται στις λειτουργικές παραμέτρους της Μηχανής.

Για την βελτίωση των τριών αυτών παραμέτρων προσαρμόστηκε στην Πρότυπη Μηχανή, ένα Αυτοματοποιημένο Σύστημα Ελέγχου των βασικών λειτουργιών της, με βελτιωμένα χαρακτηριστικά σταθερότητας. Το σύστημα αποτελείται από Η/Υ με ειδικό λογισμικό ελέγχου, τροποποιημένο σύστημα εισαγωγής του καυσίμου και την τοποθέτηση ηλεκτρονικών controller στην Πρότυπη Μηχανή. Με το σύστημα αυτό:

Η ανίχνευση του λόγου A/F που προκαλεί το μέγιστο Knock, γίνεται αυτόματα από το σύστημα με την βηματική μεταβολή μικρο-βαλβίδας παροχής του καυσίμου σε βήματα που είναι ισοδύναμα με μεταβολή της στάθμης του καυσίμου κατά 0,0005 inches (vs. 0,05 inches). Η αβεβαιότητα γίνεται έτσι 100 φορές μικρότερη, πρακτικά αμελητέα ($u'_{A/F}$ =0.0005 MON).

Η Ρύθμιση της Συμπίεσης (καθορισμός του ύψους του κυλίνδρου C.H.) γίνεται ηλεκτρονικά με LVTD (Load Variable Differential Transformer), οπότε πρακτικά μηδενίζεται η συμμετοχή της αβεβαιότητας του ύψους του κυλίνδρου στην αβεβαιότητα της μέτρησης MON

Η αποτύπωση της έντασης του knock γίνεται ψηφιακά, το οποίο οδηγεί σε μηδενισμό της αβεβαιότητας λόγω ανάγνωσης του knockmeter.

Οι ανωτέρω εκτιμήσεις υποδεικνύουν, ότι η εισαγωγή του Αυτοματοποιημένου Συστήματος Ελέγχου της Μηχανής οδηγεί πρακτικά σε εξαφάνιση της αβεβαιότητας u_{eng} (που οφείλεται στις κρίσιμες λειτουργικές παραμέτρους της μηχανής, που εντοπίστηκαν).

2.4.2. Μείωση της Αβεβαιότητας που οφείλεται στην Παρασκευή των Προτύπων Βαθμονόμησης.

Σε δεύτερη φάση, για την μείωση της αβεβαιότητας από την παρασκευή των Προτύπων Βαθμονόμησης PRF υποκαταστάθηκε η ογκομετρική παρασκευή τους από σταθμική. Αυτό υλοποιήθηκε με την εγκατάσταση ενός Αυτόματου Συστήματος Σταθμικής Παρασκευής, που περιλαμβάνει χωριστή δεξαμενή και αντλία για κάθε ένα εκ των συστατικών του PRF (επτάνιο, ισοοκτάνιο), on line αναλυτικό ζυγό και το οποίο ελέγχεται από PC με κατάλληλο λογισμικό. Ο χειριστής εισάγει την επιθυμητή τιμή Αριθμού Οκτανίου για το PRF και το σύστημα το παρασκευάζει σταθμικά. Η ακρίβεια της ζύγισης είναι +/- 0.02%, οπότε εισάγει διευρυμένη αβεβαιότητα $U_{ζυγ}$ = 0.02 MON και αντίστοιχα η τυπική αβεβαιότητα είναι $u_{ζυγ}$=0.01 MON. Η παρασκευή ενός PRF απαιτεί 2 ζυγίσεις (για το επτάνιο και για το ισοοκτάνιο), οπότε η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα παρασκευής του PRF είναι $u'_{PRF} = \sqrt{2u_{ζυγ}^2}$ = 0.014 O.N., που είναι πολύ μικρότερη από αυτή της ογκομετρικής παρασκευής.

2.4.3 Αναμενόμενη Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα μετά τις βελτιώσεις

Μετά την ολοκλήρωση των δύο αυτών βελτιωτικών ενεργειών, η αβεβαιότητα που αναμένεται ότι εισάγει στον προσδιορισμό MON, κάθε ένα από τα κρίσιμα στάδια της μέτρησης που εντοπίστηκαν, συνοψίζεται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Τυπική Αβεβαιότητα (MON), που εισάγεται στον προσδιορισμό MON στο Εργαστήριο του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου, από κρίσιμα στάδια της μέτρησης.

Μετά τις βελτιωτικές ενέργειες

1	2	3	1,2,3	4	1,2,3,4
από εύρεση A/F	**από ρύθμιση συμπίεσης**	**από ανάγνωση Knockmeter**	**Συνδυασμός Παραμέτρων Μηχανής**	**Από παρασκεή των PRF**	**Συνολική από αυτά τα κρίσιμα στάδια**
$u'_{A/F}$	$u'_{C.H}$	$u'_{αν}$	u'_{eng}	u'_{PRF}	$u'_{κρ.στ.}$
0.0005	0	0	0.0005	0.014	0.014

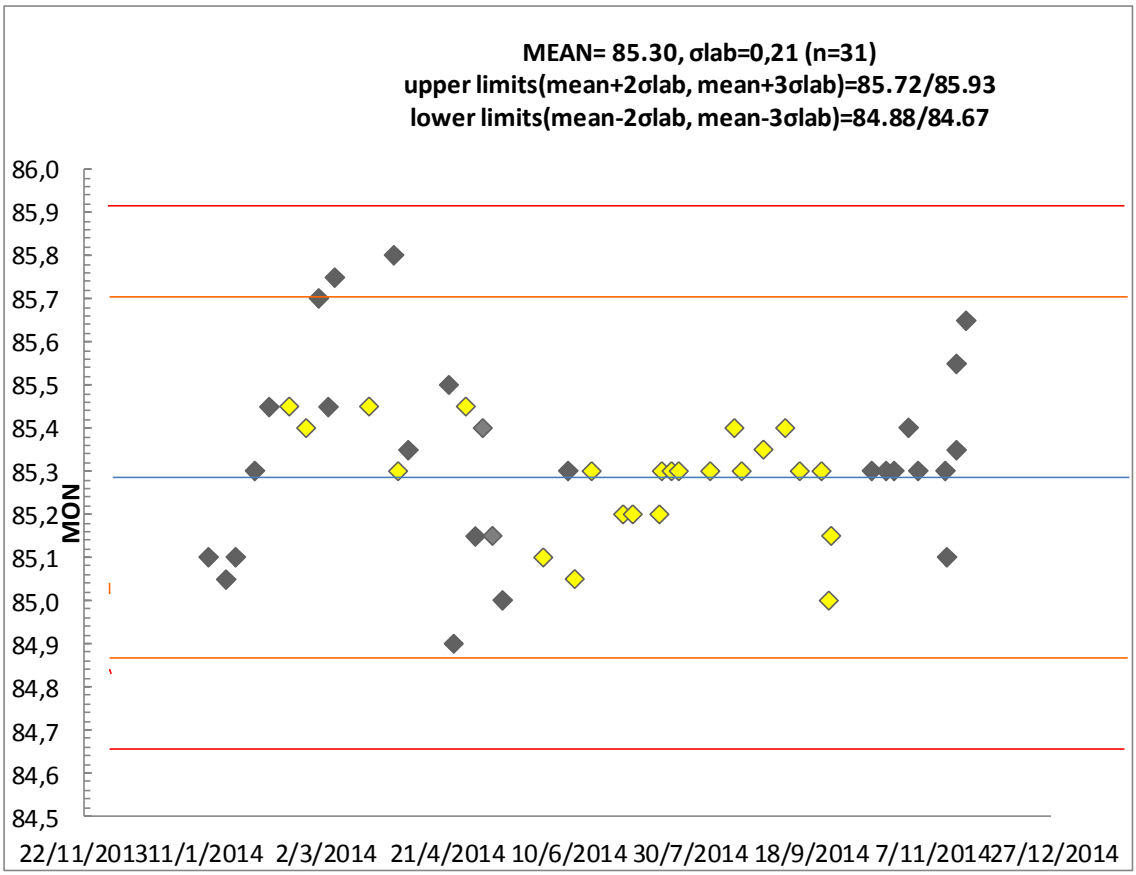
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, το τμήμα ($u'_{κρ.στ.}$) της αβεβαιότητας του προσδιορισμού MON, που προέρχεται από τα εντοπισθέντα κρίσιμα στάδια, μειώνεται δραστικά από το αρχικό 0.16 MON (βλ. Πίνακα 3) σε 0.014 MON. Χωρίς, πρακτικά, την συμμετοχή αυτού του τμήματος, αναμένεται ότι η τυπική αβεβαιότητα των μετρήσεων MON, λόγω ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, που υπολογίζεται ως

$$u'_{R,Lab} = \sqrt{(u_{R,\,Lab})^2 - (u_{κρ.στ})^2 + (u'_{κρ.στ})^2}$$

θα είναι 0.22 MON, σαφώς βελτιωμένη από το αρχικό 0.27 MON.

2.5. Νέα πειραματική Εκτίμηση της Πιστότητας Μετά τις Βελτιωτικές Ενέργειες, από μετρήσεις Ενδοεργαστηριακής Αναπαραγωγιμότητας

Η Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα του προσδιορισμού MON με το Αυτοματοποιημένο Σύστημα Ελέγχου της Πρότυπης Μηχανής και με το Αυτόματο Σύστημα Σταθμικής Παρασκευής PRF εκτιμήθηκε στη συνέχεια από πειραματικά δεδομένα. Το χρονικό διάστημα που ακολούθησε την εισαγωγή των βελτιώσεων αποφασίστηκε επιπλέον στο Εργαστήριο να τεθεί ο Προσδιορισμός Αριθμών Οκτανίου υπό Στατιστικό Έλεγχο. Καθιερώθηκε η συστηματική μέτρηση Α.Ο. σε QC δείγμα και η κατασκευή QC Διαγραμμάτων. Το QC διάγραμμα Προσδιορισμού MON παρουσιάζεται στο Σχήμα1.



Σχήμα 1. QC Διάγραμμα μετρήσεων MON στο Εργαστήριο Αριθμών Οκτανίου .

Από τις QC αυτές μετρήσεις υπολογίστηκε η νέα Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα του Προσδιορισμού MON: Η $\sigma'_{R,Lab}$ ($=u'_{R,Lab}$) υπολογίστηκε 0.21 O.N., ελαφρά μικρότερη από την αναμενόμενη.

Αντίστοιχα η νέα Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα του προσδιορισμού MON, διαμορφώνεται σε:

$$u'_{\Delta\iota\upsilon\lambda} = \sqrt{(u_{bias})^2 + (u'_{R,\,Lab})^2} = 0.22 \text{ MON}$$

3. Συμπεράσματα

Μετά την υλοποίηση των βελτιωτικών ενεργειών, η αβεβαιότητα του προσδιορισμού MON, στο εργαστήριο του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου είναι μειωμένη κατά 0.06 MON έναντι της αρχικής. Η μείωση αυτή της αβεβαιότητας, από 0.28 MON σε 0.22 MON, επέτρεψε αντίστοιχα τον επανακαθορισμό του στόχου Παραγωγής (Acceptance Limit) της Μονάδας Ανάμιξης Βενζινών σε χαμηλότερο επίπεδο, οδηγώντας σε μείωση της κατανάλωσης ενδιάμεσων ρευμάτων υψηλού Αριθμού Οκτανίου.

Το έργο αναβάθμισης της μέτρησης MON καθοδηγήθηκε μετρολογικά σε όλα τα στάδια και απέδωσε ικανοποιητικό οικονομικό όφελος.

4. Βιβλιογραφία

1. ASTM Standards, D-2700-15, Standard Test Metod for Determination of, Annual Books of ASTM Standards, Section5, Vol. 5.05, 2015
2. Some Sources of Error in Laboratory Knock Ratings, W.E. Adams and J.D. McCullough, API midyear Meeting, Division Of Refining, Detroit, Michigan, May 9, 1960
3. EURACHEM/CITAC GUIDE, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition, 2012
4. Εκτίμηση Αβεβαιότητας Αναλυτικών Μεθόδων με τη μεθοδολογία NORDEST – Σύγκριση με Μεθοδολογία GUM-EURACHEM, Μ.Α. Κουππάρης, 4ο Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, 2012