

Optimiranje smjesa u proizvodnji dizelskih i benzinskih goriva

Belošević, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:214744>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Ivan Belošević

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:
Prof.dr.sc.Nikola Šakić

Ivan Belošević

Zagreb, 2010.

ZAHVALA

Prof.dr.sc. Nikoli Šakiću zahvaljujem na pomoći i mentorstvu prilikom izrade ovog rada.

Poduzeću INA Rafinerija nafte Sisak što mi je omogućilo da kod njih prikupim svu potrebnu dokumentaciju za razradu problema optimiranja smjesa u proizvodnji dizelskih i benzinskih goriva, te djelatnicima poduzeća Marijanu Kneževiću, Ivici Bilegi i Borisu Andreaniju.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečeno znanje tijekom studija i navedenu literaturu, te uz stručnu pomoć i savjete svog mentora prof.dr.sc. Nikole Šakića.

Ivan Belošević

SAŽETAK

Nafta se ujedno naziva i crno zlato zbog svoje uloge u zadovoljavanju potreba čovječanstva za energijom. Većina svjetskih energetske potreba još uvijek se zadovoljava iz fosilnih izvora, čije se količine rapidno smanjuju.

Unazad posljednjih tridesetak godina rastom svijesti o negativnom utjecaju izgaranja goriva na okoliš, te činjenicom da je sirove nafte sve manje, razvijene su norme koje propisuju minimalne zahtjeve kvalitete goriva kako bi se smanjio utjecaj njihovog izgaranja na okoliš.

Tehnološka konfiguracija rafinerija, u kombinaciji sa strategijom poslovanja snažno je povezani sa normama kvalitete goriva, jer se samo efikasnim i preglednim proizvodnim procesom može postići maksimalno iskorištenje raspoloživih sirovina kako bi se dobilo gorivo zadovoljavajuće kvalitete.

Proizvodnja visokokvalitetnih komponenti minimalnih odstupanja ostvariva je vođenjem procesa putem računala, koje će osim vođenja procesa omogućiti stvaranje baze podataka koja će omogućiti detaljnu analizu procesa i pronalaženja potencijalnih poboljšanja.

Budući da motorno gorivo mora zadovoljiti istovremeno deset do petnaest specifikacija, namješavanje se pokazalo kao jedno od ključnih područje pri kreiranju konačnog proizvoda.

Optimizacija namješavanje u proizvodnji benzinskih i dizelskih goriva omogućuje praćenje tehničko tehnoloških mogućnosti u odnosu na ekonomski aspekt proizvodnje, efikasnost uporabe dostupnih komponenti, te minimiziranje uporabe komponenti goriva sa visokom cijenom.

Ukratko možemo reći da se uporabom matematičkog programiranja u optimizaciji namješavanja motornih goriva, kroz povećani broj alternativa i brzim odgovorom na novonastale situacije, stvara prostor za uštede u poslovanju. Bitna je i činjenica da se postiže smanjenje vremena potrebno za cijeli proizvodni ciklus goriva, jer se smanjuje potreba za naknadnim namješavanjem.

Razlikujemo dva temeljna pristupa namješavanju: eksperimentalni temeljen na metodologiji pokusa sa smjesama, te proizvodni korišten u praksi gdje su važećim normama točno definirana svojstva komercijalnih motornih goriva.

Ovim diplomskim radom obuhvaćena su oba pristupa, te je dan pregled dostupnih programskih rješenja za optimiranje značajki goriva.

Simulacijom optimiranja omogućuje se proizvodnja važećim normama sukladnih goriva uz minimalne moguće štetne emisije.

KLJUČNE RIJEČI

Proizvodnja benzinskih i dizelskih goriva; pokusi sa smjesama; namješavanje; mješavine; optimiranje značajki goriva.

OZNAKE

| | |
|-------------------------|---|
| HC | ugljikovodik; |
| HC+NO _x | suma ugljikovodika i sumporovih oksida; |
| NO _x | sumporov oksid; |
| CO | ugljik monoksid; |
| NMHC | ne metanski ugljikovodik; |
| PM | krute čestice; |
| MtBE | tercijarni butilmetil eter; |
| TAME | tercijarni amilmetil eter; |
| IOB | istraživački oktanski broj; |
| MOB | motorni oktanski broj; |
| FCC | proces katalitičkog krekinga; |
| RVI | indeks isparivosti; |
| RVP, kPa | tlak para; |
| FLI | indeks zapaljivosti; |
| FLP, °C | točka zapaljivosti; |
| VI1, mm ² /s | kinematička viskoznost; |
| CFPP, °C | točka filtrabilnosti; |
| CB | cetanski broj; |
| CI | cetanski indeks; |
| STV, °C | srednja temperatura vrenja dizelskog goriva; |
| API°, kg/m ³ | gustoća prema API standardu, |
| O _i | sadržaj olefina; |
| A _i | sadržaj aromata; |
| GRG2 | generalizirani reducirani gradijent; |
| B&B | Branch & Bound; |
| δ | j-ti jedinični vektor; |
| eps | perturbacijski faktor 10 ⁻⁸ ; |
| \prec | vektor Lagrangeovih multiplikatora; |
| $L(x, \prec)$ | Lagrangeova funkcija odgovarajućeg problema matematičkog programiranja; |
| \mathbb{R}^n | euklidski n – dimenzionalni prostor uređenih n - torki realnih brojeva; |
| \mathbb{R} | skup realnih brojeva; |

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1. Pojednostavljena shema promjene EURO norme za emisiju dizel automobila | 2 |
| Slika 2. Pojednostavljena shema promjene EURO norme za emisiju benzinskih automobila... | 3 |
| Slika 3. Utjecaj sadržaja sumpora na vijek trajanja motora | 8 |
| Slika 4. Efekt udjela sumpora na emisiju krutih čestica | 17 |
| Slika 5. Načelni proces optimiranja..... | 23 |
| Slika 6. Prikaz pseudoelementarne rešetke..... | 32 |
| Slika 7. Osnovni oblici $\{3,m\}$ polinoma i pripadajuće elementarne rešetke..... | 32 |
| Slika 8. Rafinerijski poslovni procesi..... | 35 |
| Slika 9. Optimalni tok informacija | 36 |
| Slika 10. Princip rada linijskog namješavanja..... | 37 |
| Slika 11. Princip rada linijskog namješavanja sa analizatorom komponenti..... | 38 |
| Slika 12. Dvodimenzionalni grafički prikaz dobivenog matematičkog modela za motorni oktanski broj | 58 |
| Slika 13. Trodimenzionalni grafički prikaz dobivenog matematičkog modela za motorni oktanski broj | 58 |
| Slika 14. Izvještaj numeričke optimizacije..... | 61 |
| Slika 15. „Ramp“ prikaz..... | 62 |
| Slika 16. „Bar Graph“ prikaz..... | 62 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| TABLICA 1. Emisija ispušnih plinova za benzinske motore lakih vozila..... | 4 |
| TABLICA 2. Emisija ispušnih plinova za dizelske motore lakih vozila..... | 4 |
| TABLICA 3. Granične vrijednosti tlaka para benzinskog goriva | 12 |
| TABLICA 4. Granične vrijednosti standardne ASTM destilacije dizelskog goriva | 21 |
| TABLICA 5. Karakteristike Solver-a u usporedbi sa ostalim dostupnim alatima | 48 |
| TABLICA 6. Podaci o karakteristikama benzinskih komponenti čiji se efekti procjenjuju ... | 52 |
| TABLICA 7. Sequential Model Sum of Squares | 54 |
| TABLICA 8. Model Summary Statistics | 54 |
| TABLICA 9. Analysis of variance | 55 |
| TABLICA 10. Diagnostic Case Statistic | 56 |
| TABLICA 11. Kriteriji za optimizaciju | 60 |
| TABLICA 12. Opće karakteristike komponenti za namješavanje benzinskog goriva..... | 66 |
| TABLICA 13. Optimizacija namješavanja motornog benzina EURODIZEL 95 | 68 |
| TABLICA 14. Optimizacija namješavanja motornog benzina EUROSUPER 95 | 69 |
| TABLICA 15. Opće karakteristike komponenti za namješavanje dizelskog goriva..... | 71 |
| TABLICA 16. Optimizacija namješavanja motornog goriva EURODIZEL | 73 |
| TABLICA 17. Optimizacija namješavanja motornog goriva EURODIZEL | 74 |
| | |
| TABLICA A 1 Mapa namješavanja benzinskog goriva EUROSUPER 95 | 80 |
| TABLICA A 2 Mapa namješavanja benzinskog goriva EUROSUPER 95 | 81 |
| | |
| TABLICA B 1 Mapa namješavanja benzinskog goriva EURODIZEL | 83 |
| TABLICA B 2 Mapa namješavanja benzinskog goriva EURODIZEL | 84 |

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Razvoj normi automobilskih goriva | 2 |
| 3. Opis karakteristika motornih goriva | 6 |
| 3.1 Opis karakteristika motornog goriva EUROSUPER 95..... | 6 |
| 3.1.1 Oktanski broj | 6 |
| 3.1.2 Olovo | 7 |
| 3.1.3 Gustoća..... | 7 |
| 3.1.4 Količina ukupnog sumpora | 8 |
| 3.1.5 Oksidacijska stabilnost..... | 8 |
| 3.1.6 Količina postojeće smole | 9 |
| 3.1.7 Korozivnost na bakru | 9 |
| 3.1.8 Izgled..... | 9 |
| 3.1.9 Oksigenati | 9 |
| 3.1.10 Olefini | 10 |
| 3.1.11 Aromati..... | 10 |
| 3.1.12 Benzen | 11 |
| 3.1.13 Zapaljivost..... | 11 |
| 3.1.14 Standardna ASTM destilacija | 11 |
| 3.1.15 Tlak para | 12 |
| 3.2 Opis karakteristika motornog goriva EURODIZEL | 14 |
| 3.2.1 Cetanski broj..... | 14 |
| 3.2.2 Cetanski indeks..... | 14 |
| 3.2.3 Gustoća..... | 15 |
| 3.2.4 Količina policikličkih ugljikovodika..... | 16 |
| 3.2.5 Količina ukupnog sumpora | 16 |
| 3.2.6 Točka paljenja | 17 |
| 3.2.7 Količina koksnog ostatka | 17 |
| 3.2.8 Količina pepela..... | 18 |
| 3.2.9 Količina vode..... | 18 |
| 3.2.10 Količina sedimenta | 18 |
| 3.2.11 Korozivnost na bakru | 19 |
| 3.2.12 Oksidacijska stabilnost..... | 19 |
| 3.2.13 Mazivost | 19 |
| 3.2.14 Kinematička viskoznost..... | 19 |

| | |
|--|----|
| 3.2.15 Standardna ASTM destilacija | 20 |
| 3.2.16 Točka filtrabilnosti | 21 |
| 3.2.17 Točka zamućenja | 21 |
| 4. Značajke i pristupi optimiranju | 22 |
| 4.1 Matematički modeli kojim je funkcija cilja poznata | 24 |
| 4.1.1 Linearno programiranje | 24 |
| 4.1.2 Nelinearno programiranje | 27 |
| 4.1.3 Dinamičko programiranje | 29 |
| 4.2 Matematički modeli kojima se funkcija cilja utvrđuje eksperimentalno | 30 |
| 4.2.1 Pokusi sa smjesama | 30 |
| 5. Namješavanje goriva | 34 |
| 5.1 Značajke namješavanja | 34 |
| 5.2 Tehnologije namješavanja | 37 |
| 5.2.1 Linijsko namješavanje | 37 |
| 5.2.2 Linijsko namješavanje sa analizatorom komponenti | 38 |
| 5.3 Pristupi namješavanju | 39 |
| 5.3.1. Eksperimentalni pristup namješavanju | 39 |
| 5.3.2 Proizvodni pristup namješavanju | 44 |
| 5.4 Programska rješenja za optimiranje značajki goriva | 45 |
| 5.4.1 Design expert | 45 |
| 5.4.2 Solver | 46 |
| 5.5 Primjer eksperimentalnog pristupa namješavanju | 52 |
| 5.5.1 Namješavanje motornog oktanskog broja | 52 |
| 5.6 Primjer praktičnog pristupa namješavanju | 64 |
| 5.6.1 Namješavanje benzinskog goriva | 64 |
| 5.6.2 Namješavanje dizelskog goriva | 71 |
| 6. Zaključak | 76 |
| 7. Literatura | 78 |
| PRILOG A | 79 |
| PRILOG B | 82 |

1. UVOD

Naftne proizvode pronalazimo svuda oko nas. Najpoznatije pojavne forme su benzinska i dizelska goriva, kerozin, te manje zastupljene forme koje se koriste u raznim granama industrije kao masti u strojarskoj industriji, goriva za pogon termoelektrana – toplana ili vršnih termoelektrana (plinskih turbina), razni ugljici u proizvodnji guma, bitumeni za asfalt, sintetička vlakna i plastika. Međutim, najvažnija upotreba naftnih proizvoda očituje se u gorivima koje se koriste za pogon prijevoznih sredstava.

Potrošnja naftnih proizvoda u svijetu prati rast svjetskih energetske potrebe. Posljedica sve veće potrošnje fosilnih goriva je onečišćenje zraka i pitke vode. Svi sustavi na planetu pogođeni su tim onečišćenjem. Zbog sve manjih zaliha nafte i zahtjeva na okoliš posljednjih dvadesetak godina iz temelja se promijenio način proizvodnje i namješavanja naftnih proizvoda.

Cilj ovog diplomskog rada je napraviti prikaz svojstava, specifikacija, postupaka namješavanja i metoda koje se pritom koriste u cilju dobivanja finalnog proizvoda koji ima takvu kvalitetu da zadovoljava ekološke i pogonske standarde.

Rafinerije u osnovi proizvode pet ili šest osnovnih proizvoda koje poput plina, nafte, kerozina, dizela, benzina, loživih ulja, te benzina specijalne namjene u malim količinama za medicinske svrhe. Specifikacije i metode koje se koriste, vrlo su važne pri kreiranju krajnjih proizvoda koji se koriste na tržištu.

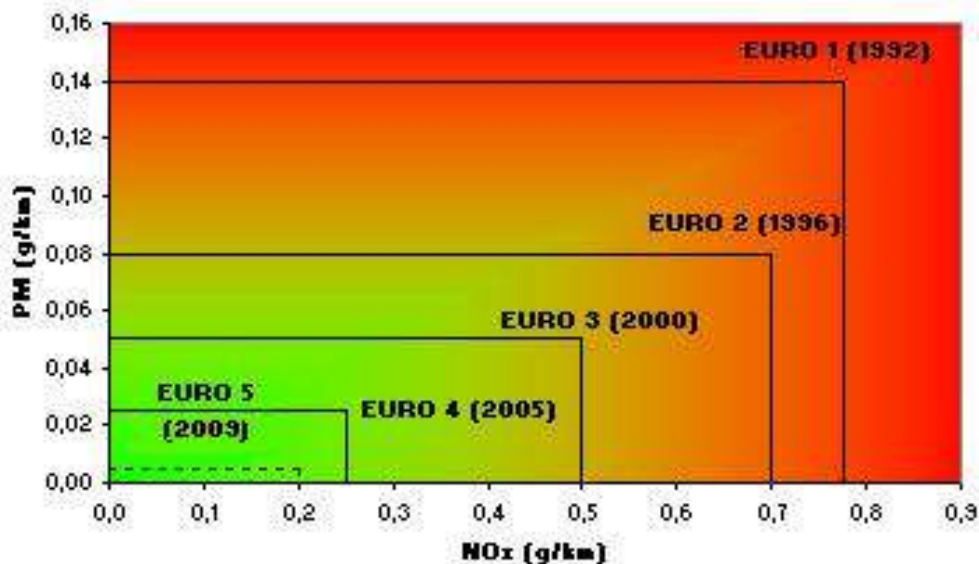
Rafinerije su kompleksna postrojenja te je potrebno u skladu sa rastućim zahtjevima na krajnju kvalitetu goriva i samog proizvodnog procesa, postići kontrolu nad proizvodnim procesom. Razvoj modernih računalnih alata omogućuje verifikaciju harmoniziranog rada takvog sustava korištenjem podataka o naftama, rafinerijskim tehnologijama, kvalitetama i karakteristikama rafinerijskih procesnih komponenti goriva te samih goriva motornih vozila.

Simulacije postupaka namješavanja omogućuju uvid u sukladnost proizvodnog procesa sa postojećim normama.

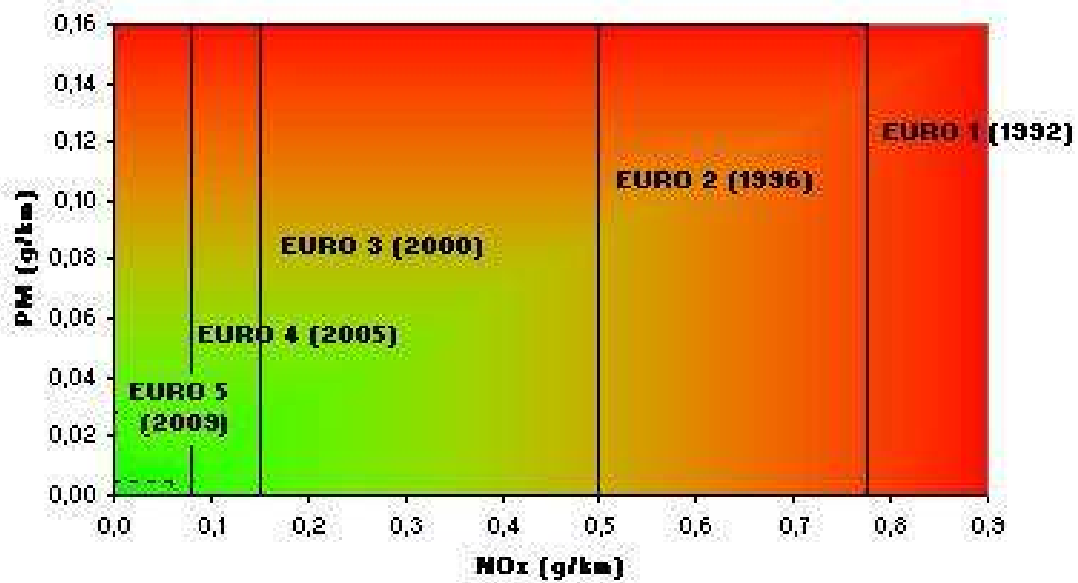
2. RAZVOJ NORMI AUTOMOBILSKIH GORIVA

Kontinuiranom uporabom sve kvalitetnijih goriva i napretkom tehnologije sagorijevanja dolazi do značajnog pada emisije štetnih tvari ispušnih plinova. Proizvođači motornih vozila, okupljeni u WWFC (Worldwide Fuel Charter Committee), imaju zahtjeve na kvalitetu goriva koje se razlikuju od EURO normi. Razvoj normi o emisiji i zahtjeva za kvalitetom goriva predstavlja kompromis proizvođača motora i vozila, proizvođača goriva, zakonodavstva te pritiska ekoloških udruga. Posebnu težinu za donositelje zakonskih propisa ima činjenica da je Europska unija ovisna o uvozu goriva.

U Europi je do 1970. godine bila ograničena emisija ugljičnog monoksida. Rastom svijesti o štetnosti produkata izgaranja od 1977. godine ograničuje se emisija NO_x za benzinske motore, a jedanaest godina kasnije ograničava se emisija krutih čestica za dizel motore. Europski standardi pojedine razine dopuštenih emisija štetnih tvari pod nazivom EURO stupaju na snagu 1992. godine [1].



SLIKA 1. POJEDNOSTAVLJENA SHEMA PROMJENE EURO NORME ZA EMISIJU DIZEL AUTOMOBILA



SLIKA 2. POJEDNOSTAVLJENA SHEMA PROMJENE EURO NORME ZA EMISIJU BENZINSKIH AUTOMOBILA

Najznačajnije komponente koje se stvaraju tijekom izgaranja goriva i koje se ispuštaju u atmosferu su:

- Ugljični oksidi
- Dušikovi oksidi
- Sumporni oksidi
- Neizgoreni ugljikovodici (posebno aromati)
- Krute čestice
- Vodena para

Osim vodene pare, svi navedeni produkti izgaranja zagađuju atmosferu u većoj ili manjoj mjeri [2].

TABLICA 1. EMISIJA ISPUŠNIH PLINOVA ZA BENZINSKE MOTORE LAKIH VOZILA

| Emisija ispušnih plinova za benzinske motore lakih vozila | | | | | | | | |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|-------|---------------------|-----|------------------|------------------|
| vrijednosti u mg/km | | | | | | | | |
| Norma | Euro 1 | Euro 2 | Euro 3 | D3 | Euro 4 | D4 | Euro 5 | Euro 6 |
| Vrijedi od | od 1. siječnja 1992 | od 1. siječnja 1996 | od 1. siječnja 2000 | | od 1. siječnja 2005 | | od 1. rujna 2009 | od 1. rujna 2014 |
| CO | 3.160 | 2.200 | 2.300 | 1.500 | 1.000 | 700 | 1.000 | 1.000 |
| (HC + NO_x) | 1.130 | 500 | | | | | | |
| NO_x | | | 150 | 170 | 80 | 80 | 60 | 60 |
| HC | | | 200 | 140 | 100 | 70 | 100 | 100 |
| NMHC | | | | | | | 68 | 68 |
| PM | | | | | | | 5 | 5 |

TABLICA 2. EMISIJA ISPUŠNIH PLINOVA ZA DIZELSKIE MOTORE LAKIH VOZILA

| Emisija ispušnih plinova za dizelske motore lakih vozila | | | | | | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|
| vrijednosti u mg/km | | | | | | |
| Norma | Euro 1 | Euro 2 | Euro 3 | Euro 4 | Euro 5 | Euro 6 |
| Vrijedi | od 1. siječnja 1992 | od 1. siječnja 1996 | od 1. siječnja 2000 | od 1. siječnja 2005 | od 1. rujna 2009 | od 1. rujna 2014 |
| CO | 3.160 | 1.000 | 640 | 500 | 500 | 500 |
| (HC + NO_x) | 1.130 | 700 | 560 | 300 | 230 | 170 |
| NO_x | | | 500 | 250 | 180 | 80 |
| PM | 180 | 80 | 50 | 25 | 5 | 5 |

HC - ugljikovodik

HC+NO_x - suma ugljikovodika i sumporovih oksida

NO_x - masa sumporovih oksida

CO - masa ugljikovog monoksida

NMHC - ne metanski ugljikovodici

PM - krute čestice

Goriva u eksploataciji moraju biti takve kvalitete da svojim izgaranjem što manje onečišćuju okoliš. Upravo te zahtjeve na kvalitetu goriva možemo vidjeti u tablicama, gdje je evidentno smanjivanje štetnih plinova u ispuhu. Svijest o očuvanju okoliša potaknula je razvoj tehnologija koje omogućuju proizvodnju goriva zadanih karakteristika, pa tako i postupka namješavanja.

3. OPIS KARAKTERISTIKA MOTORNIH GORIVA

3.1 OPIS KARAKTERISTIKA MOTORNOG GORIVA EUROSUPER 95

Benzinsko gorivo je jedno od najvažnijih naftnih proizvoda. Definirano je kao gorivo dobiveno destilacijom nafte i rabi se za pogon motora sa unutarnjim izgaranjem koji zapaljenje smjese ostvaruju iskrom koju proizvodi svjećica. Većina putničkih automobila diljem planeta koristi benzin kao pogonsko gorivo, te je potreba za njim vezana direktno za rast automobilske industrije. Procjenjuje se da je 2007. godine u svijetu bilo proizvedeno oko 1150 milijuna tona benzina. Također o širokom spektru primjene benzina svjedoči podatak da se je prije pedesetak godina benzin koristio i u avionskom prometu, no to je napušteno u korist kerozina, iako se još mogu pronaći sportski avioni koji koriste benzin za pogon.

3.1.1 OKTANSKI BROJ

Oktanski broj je mjera otpornosti benzina samozapaljenju i jednoličnosti koncentričnog širenja fronte plamena u radnom prostoru motora. Pojava detonacije praćena je lupanjem u cilindru motora, a može doći i do zapaljenja smjese. Pri tome udarna snaga radi protiv klipa i djeluje kao kočnica, povećava temperaturu motora i skraćuje mu vijek trajanja. Oktanski broj zavisi od sastava goriva, a može se povećati dodatkom aditiva. Thomas Midgley je otkrio da tetraetil olovo ima antidetonacijske osobine. Kako je olovo štetno za okolinu, pronađene su neke zamjene (metanol, izopropanol, metil tercbutil eter, itd.). Bezolovni benzini danas sadrže tercijarni amilmetil eter (TAME) ili tercijarni butilmetil eter (MTBE). Prilikom određivanja karaktera benzinskih goriva određeno je da oktanski broj 100 ima ugljikovodik izooktan, dok oktanski broj 0 ima n-heptan. Oktanski broj 100 pokazuje vrlo veliku otpornost benzinskog goriva samozapaljenju dok vrijednost 0 predstavlja gotovo nikakvu otpornost samozapaljenju.

Razlikujemo:

- Istraživački oktanski broj (IOB)
- Motorni oktanski broj (MOB)

Ispitivanje oktanskog broja vrši se u posebnim motorima koji imaju mogućnost promjene kompresijskog omjera između 4:1 i 10:1 variranjem položaja cilindra u odnosu na fiksni položaj klipa, klipnjače i koljenastog vratila. To su CFR¹ motori. Istraživački oktanski broj (IOB) i motorni oktanski broj (MOB) mjere se na istoj vrsti motora, samo u drugim testnim uvjetima.

Test istraživačkog oktanskog broja (ASTM D 2699) izvodi se pri 600 o/min, ulazne temperature zraka od 20 do 52 °C. Pri testu motornog oktanskog broja (ASTM D 2700) uvjeti za ispitivanje su stroži – uključeno je predgrijavanje smjese na usisu na 150 °C.

Istraživački oktanski broj većine dostupnih bezolovnih goriva varira između 83 i 95. Pritom su MON vrijednosti su uobičajeno manje za 5 do 10 jedinica.

Oktanski broj po motornoj metodi određuje se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 5163 i iznosi 85, dok je minimalni zahtjev za istraživački oktanski broj 95 po metodi iz norme HRN EN ISO 5164.

3.1.2 OLOVO

Olovo je sastavni dio sirovine za proizvodnju goriva. U gorivo može doći i s aditivima na bazi olovnih spojeva (olovni tetraetil) koji se dodaju gorivu radi podizanja oktanskog broja. Kako je olovo je jedan od najopasnijih metala zbog svoje toksičnosti i široke rasprostranjenosti u čovjekovu okolišu, sredinom sedamdesetih godina prošlog stoljeća dolazi do smanjivanja emisije olova u ispušnim plinovima. Danas su dozvoljeni samo tragovi olova u motornom benzinu. Dozvoljena količina olova utvrđuje se metodama ispitivanja koje su određene normama: HRN EN 237 i HRN EN 13723. Najviša dopuštena količina prirodnog olova u motornom benzinu je 5 mg/l.

3.1.3 GUSTOĆA

Gustoća goriva testira se kod temperature od 15 °C, metodama ispitivanja koje su određene normama HRN EN ISO 3675 i HRN EN ISO 12185.

¹ Cooperative Fuel Research Committee of the American Society of Automotive Engineers

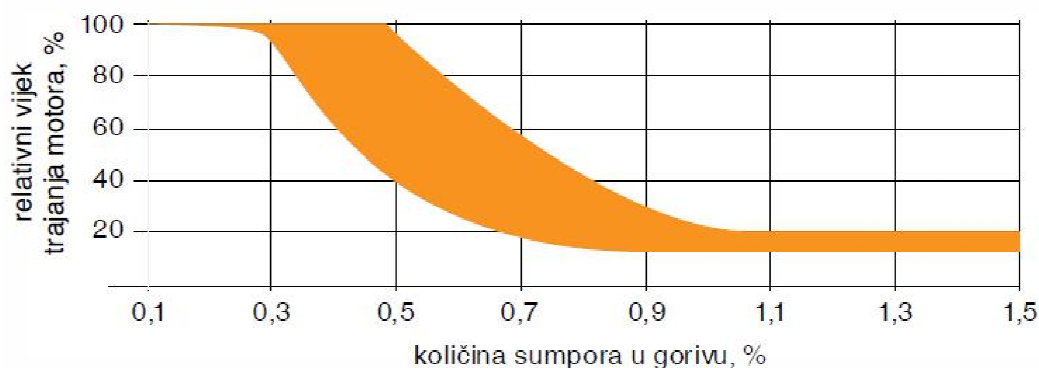
Gustoća EUROSUPER goriva određena je donjom i gornjom granicom koje iznose:

- Najniža 720 kg/m^3
- Najviša 775 kg/m^3

3.1.4 KOLIČINA UKUPNOG SUMPORA

Sumpor u gorivu utječe u prvom redu na uređaje za pročišćavanje ispušnih plinova. Visoki sadržaj sumpora u gorivu smanjuje učinkovitost i vijek trajanja ovih uređaja. Prirodni je sastojak nafte. Zahtjeva se smanjenje sadržaja sumpora radi smanjenja zagađenja okoliša.

Količina ukupnog sumpora u gorivu se kontrolira metodama ispitivanja koje su određene normama HRN EN ISO 20846 i HRN EN ISO 20884. Normom HRN EN ISO 20846 dopuštena je najviša količina ukupnog sumpora od $50,0 \text{ mg/kg}$ goriva, dok norma HRN EN ISO 20884, koja se primjenjuje od 1. siječnja 2009., $10,0 \text{ mg/kg}$ goriva.



SLIKA 3. UTJECAJ SADRŽAJA SUMPORA NA VIJEK TRAJANJA MOTORA

3.1.5 OKSIDACIJSKA STABILNOST

Oksidacijska stabilnost benzinskog goriva definira koliko brzo molekule ugljikovodika započinju lančanu oksidacijsku reakciju. Produkt ove lančane oksidacijske reakcije su smole u gorivu koje pri izgaranju stvaraju ispušne plinove te također utječu na trajnost senzora ispušnih plinova. Oksidacijska stabilnost goriva kontrolira se metodom ispitivanja koja je

određena normom HRN EN ISO 7536. Norma dopušta najnižu oksidacijsku stabilnost od 360 minuta.

3.1.6 KOLIČINA POSTOJEĆE SMOLE

Količina postojeće smole u gorivu odnosi se na produkte oksidacije ugljikovodika koji se talože na ventilima motora. Količina postojeće smole u gorivu kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 6246. Norma propisuje najveću dopuštenu količinu smola od 5 mg/100 ml motornog benzina.

3.1.7 KOROZIVNOST NA BAKRU

Korozivnost na bakru utvrđuje moguću pojavu korozije u sustavu dobave goriva motora. Korozivnost na bakru određena je normom HRN EN ISO 2160. Najveći dopušteni stupanj korozivnosti prema normi odgovara razredu 1. Ispitivanje korozivnosti izvodi se na standardnoj epruveti, te se zahtjeva da bakrena pločica ne tamni uronjena u epruvetu s gorivom.

3.1.8 IZGLED

Izgled goriva kontrolira se vizualnom metodom, te mora biti bistar i proziran.

3.1.9 OKSIGENATI

Oksigenati su spojevi koji dodaju kisik u gorivo preko nosivih spojeva poput MtBE-a (Metil terc Butil Eter) i etanola radi povećanja oktanskog broja ili se upotrebljavaju kao zamjena za benzin ukoliko isti ne posjeduje dovoljnu oktansku vrijednost. Dodavanje oksigenata u benzin u obliku etanola jedan je od najučinkovitijih načina za smanjenje temperatura aromata i destilacija. U budućnosti će se upotreba MTBE-a smanjivati zbog svoje

niske biorazgradivosti. Najčešća zamjena za MTBE je etanol. Najveći stupanj korištenja etanola u benzinu se odvija u Brazilu, gdje se dobiva etanol iz šećerne trske. U SAD-u, 2004. godine, 10 milijuna tona etanola je proizvedeno iz kukuruza za upotrebu u gorivu.

Najčešći oksigenati su:

- Metanol
- Etanol
- Eteri s pet i više atoma ugljika poput MtBE, etil terc butil eter (EtBE), terc amil eter (TAME)
- Ostali monoalkoholi i eteri s točkom vrenja ne višom od 210 °C.

Količina oksigenata utvrđuje se metodama ispitivanja koje su određene normama HRN EN 1601, HRN EN 13132 i ASTM D 4815. Norme dopuštaju najveću količinu oksigenata u benzinu kojom se neće prekoračiti količina kisika u benzinu od 2,7% težinski.

3.1.10 OLEFINI

Olefini su već dugo poznati kao značajni uzročnici smoga. Lagani olefini imaju visoki tlak para i jako su fotokemijski reaktivni s obzirom na prizemni sloj ozona. Ovi ugljikovodici reagiraju s dušikovim oksidima u prisustvu sunčeve svjetlosti te formiraju ozon. Za većinu rafinerija FCC benzin je jedina komponenta za namješavanje koja ima značajan udio olefina. Količina olefina u motornom benzinu kontrolira se metodama ispitivanja koje su određene sljedećim normama: ASTM D 1319 i HRN EN 14517. Norme propisuju najveću dopuštenu količinu olefina od 18,0% volumno, i to samo ako motorni benzin nema oksigenata.

3.1.11 AROMATI

Aromati su reaktivni ugljikovodici koji pridonose stvaranju ozona u atmosferi. Njihova funkcija u gorivu je povećanje oktanskog broja. Povećan sadržaj aromata može prouzročiti stvaranje naslaga u radnom prostoru motora. Ograničavanje sadržaja aromata u benzinu i temperatura destilacije su najvažniji parametri za kontroliranje emisija vozila.

Smanjenjem razine sadržaja aromata značajno se smanjuje sadržaj benzena u ispušnim plinovima. Pored toga značajno se smanjuje emisija otrovnih spojeva i emisija CO₂.

Aromati oksidiraju do velikih kondenzacijskih molekula koje dovode do povećane koncentracije čestične tvari u ispuhu.

Količina aromata u gorivu kontrolira se metodama ispitivanja koje su određene sljedećim normama: ASTM D 1319 i HRN EN 14517. Norme propisuju najveću dopuštenu količinu aromata u iznosu od 35% volumno ako motorni benzin nema oksigenata.

3.1.12 BENZEN

Benzen je ugljikovodik niske molekularne težine prisutan u benzinu koji podiže oktanski broj. Poznata je činjenica da je vrlo kancerogen. Katalitički reformat je glavni izvor benzena u gorivu, u pravilu do 65%. Količina benzena u gorivu kontrolira se metodama ispitivanja koje su određene sljedećim normama: HRN EN 12177, HRN EN 238 i HRN EN 14517. Norme propisuju najveću dopuštenu količinu benzena od 1,00% volumno.

3.1.13 ZAPALJIVOST

Svojstvo zapaljivosti važna je osobina goriva vezana za motore kojima se goriva smjesa pali iskrom. Zapaljivost je direktno vezana za sam rad motora kao i za emisije. Zapaljivost se određuje dvjema značajkama:

- Područjem vrenja prema ASTM destilaciji
- Tlakom para motornog benzina

3.1.14 STANDARDNA ASTM DESTILACIJA

Krivulja standardne ASTM destilacije dizelskog goriva prikazuje količinu goriva koja vrije na određenim temperaturama.

Krivulja se može podijeliti na tri dijela:

- Lagani kraj, koji je važan za pokretanje motora
- Zona oko temperature za 50% isparenog, što se vezuje za karakteristike goriva kao što su viskoznost i gustoća
- Teški kraj, koji je označen točkama T90 (90% isparenog), T95 (95% isparenog) i krajnjom točkom vrenja

Karakteristike standardne ASTM destilacije ispituju se prema normi HRN EN ISO 3405. Za motorne benzine ona označava količinu predestiliranog benzina kod određene temperature. Za motorne benzine promatra se volumni postotak predestiliranog benzina. Norma određuje granične vrijednosti postotka predestiliranog benzina za razne temperature za ljeto i zimu te za prijelazno razdoblje.

3.1.15 TLAK PARA

Benzinskom motoru je potrebno gorivo koje omogućuje lako stvaranje smjese gorivo zrak potrebne za sagorijevanje. Tlak para benzina je prilagođen je okolišnim uvjetima regije u kojoj se koristi. Tlak para je određen za sezone koje su iste kao i za standardnu ASTM destilaciju.

Ljeti tlak para ima manje vrijednosti, dok zimi radi lakšeg pokretanja motora, ima veće vrijednosti.

Tlak para goriva kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN 13016-1.

TABLICA 3. GRANIČNE VRIJEDNOSTI TLAKA PARA BENZINSKOG GORIVA

| Tlak para | Jedinica | Najmanje | Najviše |
|------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Ljeti | kPa | 45 | 60 |
| Zimi | kPa | 60 | 90 |

Indeks isparivosti određuje se računski za motorne benzine sljedećom formulom:

$$RVI = 10 RVP + 7 E70 \quad (3.1)$$

gdje je:

RVI - indeks isparivosti

E70 - predestiliranoga benzina do 70 °C, % volumni

RVP - tlak para, kPa

Indeks isparivosti određen je za benzin za prijelazno razdoblje i iznosi najviše 1150.

3.2 OPIS KARAKTERISTIKA MOTORNOG GORIVA EURODIZEL

Dizel gorivo koristi se za pogon motora koji radi Diesellovim ciklusom. Dizelski motor je karakterističan po tome što nema svjećice, nego se gorivo nakon ubrizgavanja u cilindar samozapaljuje. Gledajući ekonomsku važnost naftnih proizvoda u svijetu, dizelsko gorivo je najvažnije od svih naftnih proizvoda. U 2007. godini rafinerije diljem svijeta proizvele su 85 milijuna barela raznih naftnih proizvoda dnevno, od čega dizelska goriva sudjeluju sa 23 milijuna barela dnevno. Dizelsko gorivo koristi se za pogon kamiona, autobusa, traktora, poljoprivrednih strojeva, putničkih automobila, brodova, električnih generatora, diesel električnih lokomotiva.

3.2.1 CETANSKI BROJ

Cetanski broj (CB) izražava koliko će se brzo zapaliti gorivo u dizel motoru. Dizelski motor, ako radi na gorivo koje ima manji cetanski broj nego za koji je motor konstruiran, biti će teže pokrenuti i biti će bučniji, te će imati veću emisiju ispušnih plinova. Dogovorom je određeno da ugljikovodik n-cetan (heksadekan) ima cetanski broj 100 a ugljikovodik α -metilnaftalan cetanski broj 0.

Povećani cetanski broj utječe na smanjenje potrošnje goriva i smanjenje buke tijekom rada motora [2]. Cetanski broj može se izračunati iz cetanskog indeksa (CI) na sljedeći način:

$$CB = 5,28 + 0,371 CI + 0,0112 CI^2 \quad (3.2)$$

Cetanski broj u gorivu kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 5165. Najniža vrijednost cetanskog broja prema normi iznosi 51,0.

3.2.2 CETANSKI INDEKS

Cetanski indeks osobito je koristan za procjenu ASTM cetanskog broja gdje testni motor nije dostupan za procjenu. Cetanski indeks približno je jednak cetanskom broju.

Međutim ne može se primijeniti na goriva koja sadrže aditive za podizanje cetanskog broja. Dobiva se proračunom temeljenom na karakteristikama dizel goriva formulom:

$$\begin{aligned} CI &= f(API^0, STV) \text{ dizelskog goriva} \\ CI &= 0,49083 + 1,06577 X - 0,0010552 X^2 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Gdje je:

$$\begin{aligned} X &= 97,833 (\log STV)^2 + 2,2088 API (\log STV) \\ &+ 0,01247 API^2 - 423,51 (\log STV) - \\ &- 4,7808 API + 419,59 \end{aligned} \tag{3.4}$$

STV - srednja temperatura vrenja dizelskog goriva

*API*⁰ - gustoća prema API standardu

Cetanski indeks u gorivu kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 4264 i ASTM D 4737. Najniža vrijednost cetanskog indeksa iznosi 46,0.

3.2.3 GUSTOĆA

Gustoća dizel goriva ima utjecaj na vrijeme ubrizgavanja goriva, kao i na konstrukciju opreme koja obavlja ubrizgavanje. U svrhu optimizacije rada motora i emisije ispušnih plinova javlja se potreba držati donje i gornje granice gustoće u što manjem rasponu. Smanjenjem gustoće goriva smanjuje se ujedno i emisija čestica.

Gustoća goriva kontrolira se kod temperature od 15 °C, metodama ispitivanja koje su određene normama HRN EN ISO 3675 i HRN EN ISO 12185.

Dopuštene granice gustoće EURODIZELA su:

- Najniža 820 kg/m³
- Najviša 845 kg/m³

3.2.4 KOLIČINA POLICIKLIČKIH UGLJIKOVODIKA

Emisija motora sa unutarnjim izgaranjem može sadržavati neizgorene ugljikovodike poput benzena i mnogih drugih ugljikovodika polinuklearnih aromatskih ugljikovodika, aldehida i mnogih drugih, za koje je poznato da su kancerogeni. Sadržaj aromata u dizel gorivu utječe na temperaturu plamena, odnosno na emisiju NO_x-a tijekom izgaranja. Veće temperature plamena tijekom izgaranja utječu na emisiju NO_x, što je direktna posljedica većeg sadržaja policikličkih aromatskih ugljikovodika.

Sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN 12916.

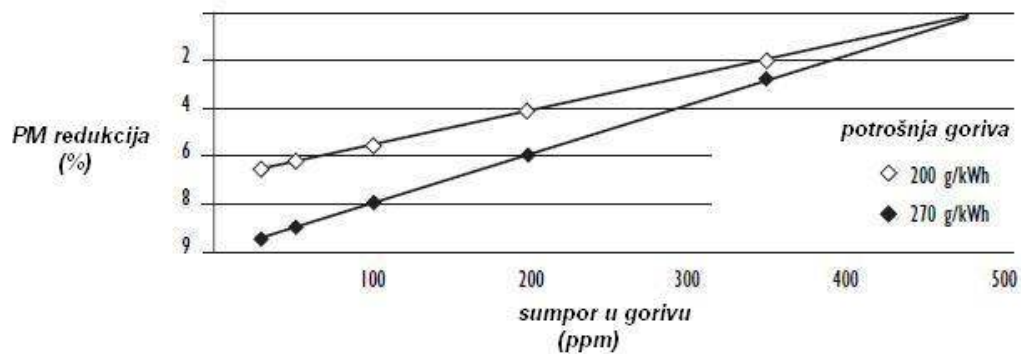
Najviša vrijednost količine policikličkih aromatskih ugljikovodika u dizelskom gorivu određenih normom iznosi težinski 11%.

3.2.5 KOLIČINA UKUPNOG SUMPORA

Sumpor ima izražen utjecaj na trošenje motornih komponenti poput klipnih prstenova. Sadržaj sumpora goriva izravno utječe na životni vijek motora i njegovih komponenti. Udio sumpora u gorivu pridonosi stvaranju naslaga u komorama za sagorijevanje i u sustavu ubrizgavanja goriva. Sumpor ometa rad uređaja kao što su filter krutih čestica i katalizator. Na visokim temperaturama u motorima koji rade pod visokim opterećenjima sumpor izgara u sumpornu kiselinu što povećava udio čestica u ispuhu.

Količina ukupnog sumpora u gorivu se kontrolira metodama ispitivanja koje su određene normama HRN EN ISO 20846 i HRN EN ISO 20884.

Norma HRN EN ISO 20846 dopušta najvišu količinu ukupnog sumpora od 50,0 mg/kg goriva, dok norma HRN EN ISO 20884, koja je stupila na snagu u siječnju 2009., 10,0 mg/kg goriva.



SLIKA 4. EFEKT UDJELA SUMPORA NA EMISIJU KRUTIH ČESTICA

3.2.6 TOČKA PALJENJA

Točka paljenja je najniža temperatura pro kojoj je moguće stvoriti smjesu goriva i zraka koja će se upaliti, povezana je sa karakteristikom napon para goriva.

Točka paljenja kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 2719. Najniža temperatura paljenja sukladno normi iznosi 55 °C.

3.2.7 KOLIČINA KOKSNOG OSTATKA

Količina koksnoog ostatka definira se kao mjera mogućnosti nakupljanja koksa u radnom prostoru motora prilikom izgaranja goriva. Količina koksnoog ostatka kontrolira se od 10% ostatka destilata dizelskog goriva bez sadržaja aditiva za poboljšanje paljenja metodom koja je određena normom HRN EN ISO 10370. Ukoliko se tijekom ispitivanja dobiju više granične vrijednosti, ispitivanje je potrebno provesti metodom koja je određena normom HRN EN ISO 13759. Najveća količina koksnoog ostatka sukladna normi iznosi težinski 0,30%.

3.2.8 KOLIČINA PEPELA

Dizelski motori u usporedbi sa benzinskim proizvode relativno visoku emisiju dušikovog oksida i krutih čestica. Dokazano je da izloženost česticama ispuha dizelskog motora uzrokuje rak, te je smanjenje emisije prioritet. Najmanje 80 % do 90 % čestica može se ukloniti uporabom filtera čestica.

Najbolje je rješenje ukloniti što više metala iz goriva tijekom proizvodnje. Smjese koje uvjetuju stvaranje pepela pojavljuju se u gorivu u četiri oblika:

- Abrazivne krute čestice, poput suspendiranih krutih čestica i organo-metalne smjese koje pospješuju stvaranje naslaga i trošenja sustava za ubrizgavanje goriva
- Topivi metalni sapuni koji imaju male efekte na trošenje i stvaranje naslaga u motoru
- Topivi metali koji dolaze u gorivo tijekom namješavanja biodizela iz kojeg tijekom proizvodnje nisu odstranjeni metali
- Metali koji dospiju u gorivo putem vode u kojoj se nalaze

Količina pepela u gorivu kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 6245. Najveća količina pepela određena normom iznosi težinski 0,01%.

3.2.9 KOLIČINA VODE

Količina vode u dizelskom gorivu kontrolira se metodama ispitivanja koje su određene normama HRN EN ISO 12937 i HRN ISO 6296. Najveća dopuštena količina vode određena normama iznosi 200 mg/kg dizelskog goriva.

3.2.10 KOLIČINA SEDIMENTA

Količina sedimenta u gorivu ima utjecaj na kvalitetu goriva, tako što sedimenti svojim taloženjem začepļuju dovod goriva. Povećana koncentracija sedimenta u gorivu ukazuje na loše postupanje sa gorivom nakon izlaska iz rafinerije.

Količina sedimenta u dizelskom gorivu kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN 12662. Najveća dopuštena količina sedimenata određena normom iznosi 24 mg/kg dizelskog goriva.

3.2.11 KOROZIVNOST NA BAKRU

Korozivnost na bakru određena je normom HRN EN ISO 2160. Najveći dopušteni stupanj korozivnosti prema normi odgovara razredu 1. Ispitivanje korozivnosti izvodi se na standardnoj epruveti, te se zahtjeva da bakrena pločica ne tamni uronjena u epruvetu s gorivom.

3.2.12 OKSIDACIJSKA STABILNOST

Oksidacijska stabilnost kontrolira se metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 12205. Najviša dopuštena vrijednost oksidacijske stabilnosti prema normi iznosi 25 g/m³ dizelskog goriva.

3.2.13 MAZIVOST

Hidrodesulfinizacijom dizela za proizvodnju goriva sa niskim udjelom sumpora uklanja se većina sumpora i značajna količina aromatskih spojeva koji daju dizel gorivima adekvatnu mazivost. Gubitak mazivosti uzrokuje probleme uglavnom povezane sa opremom za ubrizgavanje goriva.

Karakteristika mazivosti kontrolira se pri temperaturi od 60 °C, metodom ispitivanja koja je određena normom HRN ISO 12156-1. Najviša vrijednost mazivosti prema normi iznosi 460 µm.

3.2.14 KINEMATIČKA VISKOZNOST

Kinematička viskoznost je mjera otpora protoku goriva. Viskoznost goriva mora biti dovoljno niska da slobodan protok na najnižim radnim temperaturama, ali i dovoljno visoka da osigura podmazivanje pokretnih dijelova injektora. Viskoznost također određuje veličinu kapljica goriva, atomiziranja, i penetracijsku kvalitetu raspršenog goriva. Budući da viskoznost ovisi o temperaturi okoliša, vrlo važno je držati minimalni raspon između

minimalne i maksimalne granice vrijednosti. Na taj se način omogućava optimizacija rada motora.

Karakteristika kinematičke viskoznosti kontrolira se pri temperaturi od 40 °C, metodom ispitivanja koja je određena normom HRN EN ISO 3104. Vrijednosti kinematičke viskoznosti prema normi su:

- Najniža 2,00 mm²/s
- Najviša 4,50 mm²/s

3.2.15 STANDARDNA ASTM DESTILACIJA

Krivulja standardne ASTM destilacije dizelskog goriva prikazuje količinu goriva koja vrije na određenim temperaturama. Krivulja se može podijeliti na tri dijela:

- Lagani kraj, koji je važan za pokretanje motora
- Zona oko temperature za 50% isparenog, što se vezuje za karakteristike goriva kao što su viskoznost i gustoća
- Teški kraj, koji je označen točkama T90 (90% isparenog), T95 (95% isparenog) i krajnjom točkom vrenja.

Teški kraj najviše se proučava radi utjecaja na emisije iz motora [2]. Ispitivanja su pokazala da motori koji koriste goriva s većom količinom ugljikovodika iz dijela teškog kraja krivulje destilacije imaju povećane emisije čađe, dima i krutih čestica.

Normom je određena količina predestiliranog goriva za određene temperature i najviša temperatura kod 95% predestiliranog goriva.

TABLICA 4. GRANIČNE VRIJEDNOSTI STANDARDNE ASTM DESTILACIJE DIZELSKOG GORIVA

| Destilacija | Jedinice | | Granične vrijednosti |
|---------------------------------|-----------------|----------|-----------------------------|
| Predestilirano do 250 °C | % v/v | Manje od | 65 |
| Predestilirano do 350 °C | % v/v | najmanje | 85 |
| Predestilirano 95 % v/v | °C | najviše | 360 |

3.2.16 TOČKA FILTRABILNOSTI

Točka filtrabilnosti označava najnižu temperaturu kod koje gorivo prolazi kroz filter pri standardiziranom testu filtracije. Test filtrabilnosti (Cold Filter Plugging Point) razvijen je temeljem podataka upotrebe vozila i pokazuje prihvatljivu vezu goriva i vozila na tržištu. Točku filtrabilnosti se može mijenjati dodavanjem posebnih aditiva. Parafinski ugljikovodici su važan sastojak svih naftnih goriva. Hlađenjem o goriva do dovoljno niske temperature može doći do izlučivanja kristala voska iz parafina.

Protok pri niskim temperaturama određuju u prvom redu sljedeće karakteristike goriva:

- Raspon destilacije goriva, početak i kraj ASTM destilacije i zapaljivost
- Sastav ugljikovodika; sadržaj parafina, naftena i aromata
- Upotreba aditiva za poboljšanje protoka pri niskim temperaturama.

3.2.17 TOČKA ZAMUĆENJA

Točka zamućenja je temperatura na kojoj kristali voska u dizelskom gorivu se počinju smirivati, te gorivo počinje izgledati zamućeno. Ovo stanje se obično pojavljuje u okolni sa nižim temperaturama. Točka zamućenja je uobičajeno oko 10 °C viša od točke filtrabilnosti. Točka zamućenja kontrolira se metodama ispitivanja koja su određena normama HRN EN 23015 i ASTM D2500.

4. ZNAČAJKE I PRISTUPI OPTIMIRANJU

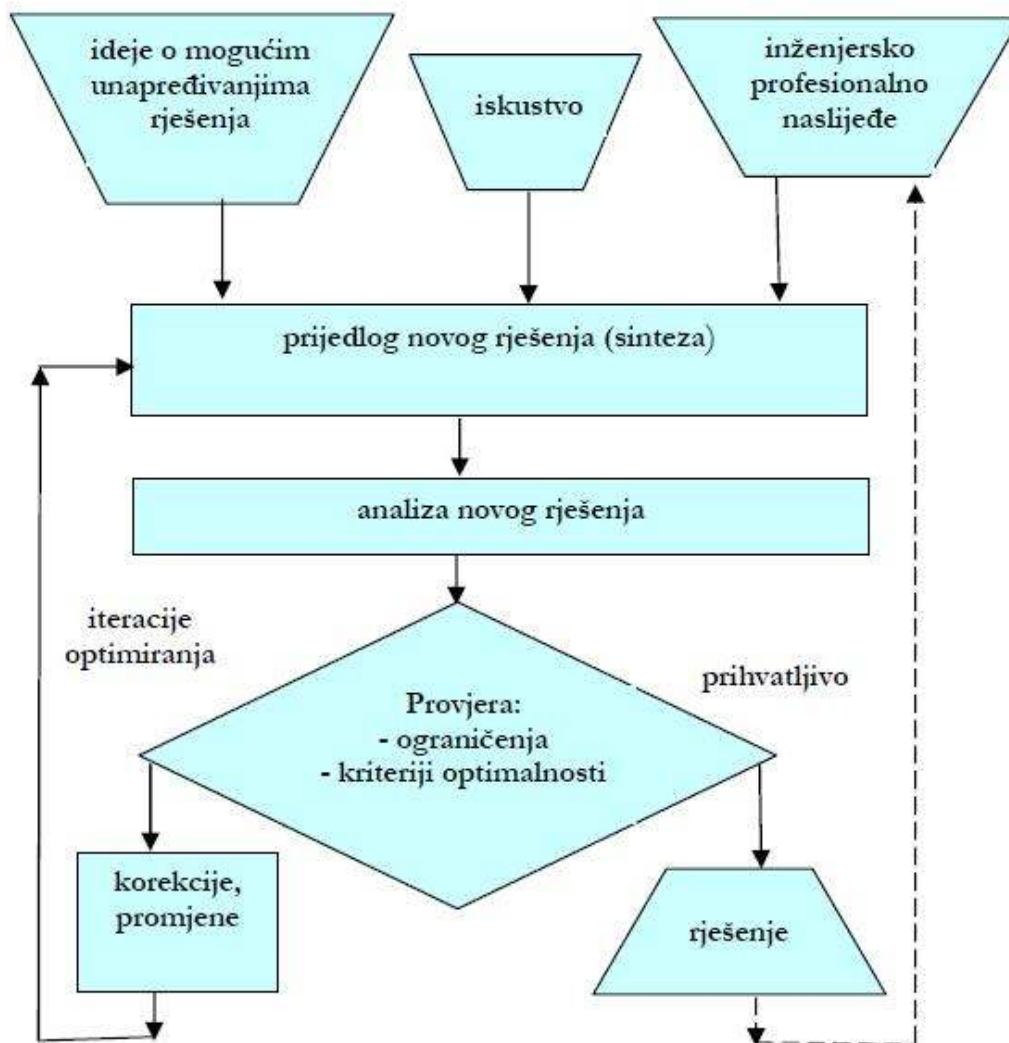
Optimizacija u inženjerskom smislu podrazumijeva, u okvirima raspoloživih resursa, pronalaženje minimuma ili maksimuma neke funkcije cilja. Razvijeni su mnogi pristupi navedenom problemu, a ključna činjenica je da se radi o sintezi postupaka koji zahtijevaju provedbu sustavne analize. Analiza inženjerskog problema je zahtjevna u pogledu simulacija i provedba numeričkih analiza, što dovodi do činjenice da je optimiranje kompleksan i zahtjevan proces.

Trendovi na tržištu, sve veća konkurencija i želja za maksimalnim iskorištavanjem postojećih resursa su doveli do intenzivnog razvitka postupaka optimiranja. Uklapanjem novih pristupa optimiranju u proces kreiranja i proizvodnje postiže se praćenje tehničko tehnoloških mogućnosti u odnosu na tehničko ekonomsku izvedivost. Statističke analize pružaju temelj pravovremenom reagiranju na novonastale promjene. Slikom 5. je prikazan klasičan proces optimiranja u kojem možemo uočiti faze optimiranja kojima se omogućuje sustavni pristup problemu [3].

Uvođenje numeričkih postupaka optimizacije znatno ubrzava slijed:

- generiranje i prijedlog rješenja
- analiza rješenja
- provjera kriterija optimalnosti i ograničenja
- korekcije,

dok se iskustvo i profesionalno naslijeđe naravno i dalje koriste za definiranje početnih rješenja [3].



SLIKA 5. NAČELNI PROCES OPTIMIRANJA

Načelno možemo smatrati da se optimiranje svodi na izbor matematičkog modela (matematičkog programiranja) koji najbolje aproksimira zadani problem. Ako uzmemo u obzir funkciju cilja razlikujemo:

- Matematičke modele kod kojih je funkcija cilja poznata
- Matematičke modele kod kojih se funkcija cilja utvrđuje eksperimentalno

Također problemi matematičkog programiranja se mogu klasificirati npr. na neprekidne ili diskretne, determinističke ili stohastičke, linearne ili nelinearne, jednokriterijske ili višekriterijske, itd.

Ukratko možemo reći da je matematičko programiranje disciplina koja se bavi izučavanjem problema funkcija i metodama za njihovo rješavanje, uz različite uvjete koji se postavljaju na funkcije i na njihov skup [4].

4.1 MATEMATIČKI MODELI KOJIM JE FUNKCIJA CILJA POZNATA

4.1.1 LINEARNO PROGRAMIRANJE

Značajke modela linearnog programiranja su :

- Linearnost veza među varijablama
- Definiranost cilja
- Postojanje više mogućih rješenja
- Ograničenja u obliku limitirajućih faktora

Opći model linearnog programiranja

Opći model linearnog programiranja izražava se na način da je potrebno odrediti vrijednost varijabli x_j , ($j = 1, 2, \dots, n$) za koje će funkcija cilja [5]:

$$F(X) = \sum_{j=1}^n c_j \cdot x_j \tag{4.1}$$

poprimiti ekstremnu vrijednost, ali tako da budu zadovoljeni postavljena ograničenja:

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot x_j \begin{matrix} \geq \\ = \\ \leq \end{matrix} b_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \tag{4.2}$$

Pri tome su:

$$x_j \geq 0, (j = 1, 2, \dots, n)$$

c_j - poznati koeficijenti uz varijable x_j u funkciji cilja

a_{ij} - poznati koeficijenti uz varijable x_j u ograničenjima

b_i - poznati koeficijenti ograničenja

Razvijeni standardni oblik problema linearnog programiranja za slučaj traženja minimalne vrijednosti funkcije cilja sastoji se u određivanju vrijednosti varijable $x_j, (j = 1, 2, \dots, n)$ koje će dati minimalne vrijednosti funkcije cilja glasi:

$$F(X) = c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + \dots + c_n \cdot x_n \rightarrow \min.$$

(4.3)

pod uvjetom da je

$$x_j \geq 0, j = 1, 2, \dots, n$$

i uz uvjete:

$$a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 + \dots + a_{1n} \cdot x_n \geq b_1$$

$$a_{21} \cdot x_1 + a_{22} \cdot x_2 + \dots + a_{2n} \cdot x_n \geq b_2$$

.....

$$a_{m1} \cdot x_1 + a_{m2} \cdot x_2 + \dots + a_{mn} \cdot x_n \geq b_m$$

(4.4)

U matricnoj interpretaciji standardni model linearnog programiranja za slučaj traženja maksimalne vrijednosti funkcije cilja svodi se na određivanje nenegativnih vrijednosti komponenti vektora $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ koji će dati maksimalnu vrijednost funkcije cilja:

$$F(X) = C' \cdot X,$$

(4.5)

a da bi pri tome bila zadovoljena ograničenja:

$$A \cdot X \leq B,$$

$$X \geq 0.$$

Gdje su:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

- matrica poznatih koeficijenata reda (m, n) ,

$$C' = [c_1 \ c_2 \ \dots \ c_n]$$

- vektor-redak, transponat od C , koeficijenti funkcije cilja

$$B = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_m \end{bmatrix}$$

- vektor slobodnih članova koji označuju ograničenja, m – komponenti vektor

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{bmatrix}$$

- Vektor nepoznatih vrijednosti varijable X , n – komponenti vektor.

(4.6)

4.1.2 NELINEARNO PROGRAMIRANJE

Nelinearno se programiranje bavi optimiziranjem nelinearnih (linearnih) funkcija s linearnim ili nelinearnim ograničenjima.

Podjela metoda nelinearnog programiranja:

- Analitičke metode – koriste se klasičnim tehnikama diferencijalnog i varijacijskog računa. Pokazalo se je da analitičke metode ne pružaju zadovoljavajuće rezultate pri rješavanju složenijih problema.
- Numeričke metode – iterativne metode koje koriste rješenje iz prethodnog koraka za dobivanje boljih rješenja u sljedećem koraku
- Grafičke metode – koriste se kod nalaženja ekstrema manjeg broja varijabli, svode se na crtanje funkcije, te se ekstrem može izravno vidjeti iz nacrtanog grafa funkcije
- Eksperimentalne metode – rezultati jednog eksperimenta rabe se za donošenje odluke gdje treba locirati sljedeći eksperiment kako bi se poboljšali rezultati prethodnog eksperimenta.

Problem nelinearnog programiranja u obliku traženja minimuma funkcije glasi :

$$\min f(x) \tag{4.7}$$

uz ograničenja

$$\begin{aligned} g_i(x) &\leq 0, i = 1, 2, 3, \dots, m \\ x &\geq 0 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Pritom je $x \in \mathbb{R}^n$, dok su $f, g_i, i = 1, 2, \dots, m$ funkcije iz \mathbb{R}^n u \mathbb{R} .

Potrebno je uvesti Lagrangeovu funkciju problema:

$$L(x, \lambda) = f(x) + \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x), \quad x \geq 0, \quad \lambda \geq 0 \quad (4.10)$$

Kažemo da je (x^*, λ^*) sedlasta točka Lagrangeove funkcije ako vrijedi:

$$L(x^*, \lambda) \leq L(x^*, \lambda^*) \leq L(x, \lambda^*), \quad x \geq 0, \quad \lambda \geq 0 \quad (4.11)$$

Ako je (x^*, λ^*) sedlasta točka Lagrangeove funkcije, tada je x^* optimalno rješenje problema nelinearnog programiranja. Iz gore navedenog teorema slijedi da postojanje sedlaste točke (x^*, λ^*) dovoljan uvjet optimalnosti, bez ikakvih uvjeta na funkcije $f, g_i, i = 1, 2, \dots, m$. Međutim obrat tog teorema ne vrijedi općenito, nego uz pretpostavku da su funkcije $f, g_i, i = 1, 2, \dots, m$ konveksne [4].

Problem nelinearnog programiranja u općem slučaju svodi se na rješavanje problema pronalaženja vrijednosti n – dimenzionalnog vektora, odnosno točke x u n – dimenzionalnom Euklidovu prostoru.

Cilj je rješavanja problema da se na ovako definiranoj skupu mogućih rješenja odredi u prostoru točka x , za koju funkcija cilja poprimi ekstremnu vrijednost. Ova se točka naziva točkom optimuma ili rješenjem problema nelinearnog programiranja, pod uvjetom da ta točka zadovoljava unaprijed definirana ograničenja problema.

4.1.3 DINAMIČKO PROGRAMIRANJE

Dinamičko programiranje dio je operacijskih istraživanja, te je ujedno naziv za skup modela i metoda pomoću kojih se utvrđuje optimalna strategija odlučivanja u slučajevima donošenja međusobno povezanih odluka višefaznih procesa.

Metodom dinamičkog programiranja rješavaju se problemi koje je moguće strukturirati na posve određen način: po nekom bitnom kriteriju rastavljati na manje etape, a rješenje interpretirati kao rezultat skupa odluka. Tako je moguće jedan cjeloviti problem rješavati postupno po etapama, a rješenje zadnje etape rezultira optimalnim rješenjem cijeloga problema.

Iz svake pojedine etape izabire se najbolje rješenje, a skup najboljih odluka svih etapa zajedno rezultat je višetapnoga procesa odlučivanja (za ovaj cijeli postupak u literaturi se koristi i naziv: upravljanje višetapnim procesom odlučivanja).

Optimalno upravljanje višetapnim procesom je ono koje rezultira (temeljem poštivanja izabranih odluka) najpovoljnijom vrijednošću funkcije cilja koja predstavlja i rješenje problema [6].

Metodama dinamičkog programiranja rješavaju se višefazni procesi, tj. procesi u kojima se donosi niz međusobno ovisnih odluka za pojedine godine određenog razdoblja ili za pojedine aktivnosti zadanog problema.

Pri rješavanju problema dinamičkog programiranja treba se pridržavati načela optimalnosti koje se sastoji od određenih pravila:

- Optimalno upravljanje u cijelom intervalu mora biti optimalno i u pojedinim fazama.
- Optimalna politika ima svojstvo da, bez obzira kakvo je početno stanje i prva odluka, daljnje odluke moraju činiti optimalnu politiku s obzirom na stanje koje rezultira iz prve odluke.

4.2 MATEMATIČKI MODELI KOJIMA SE FUNKCIJA CILJA UTVRĐUJE EKSPERIMENTALNO

4.2.1 POKUSI SA SMJESAMA

Specifičnost ove metodologije je da promatrano svojstvo smjese ne ovisi o ukupnoj količini smjese, već o udjelima pojedinih sastojaka u smjesi [7]. Cilj je utvrditi poveznicu promjene udjela komponenti u cjelokupnoj smjesi sa promjenom odziva izabranog svojstva smjese.

Metode planiranja pokusa sa smjesama mogu se koristiti ili u razvoju procesa ili u rješavanju problema u procesu u cilju poboljšanja radnih svojstava procesa ili u cilju dostizanja procesa koji je otporan i neosjetljiv na vanjske uzroke varijabilnosti. Statističke metode kontrole procesa i metode planiranja pokusa, dva vrlo jaka alata za poboljšanje i optimizaciju procesa, su vrlo povezani. Na primjer, ako je proces pod statističkom kontrolom ali još ima slabu sposobnost, tada je u cilju poboljšanja sposobnosti procesa nužno smanjiti varijabilnost.

Planirani pokusi mogu ponuditi učinkovitiji način kako bi se to provelo nego što to može statistička kontrola procesa. U osnovi je statistička kontrola procesa pasivna statistička metoda: promatra se proces i čeka se na informaciju koja bi mogla dovesti do korisne promjene. Međutim, ako je proces pod kontrolom, pasivno promatranje neće donijeti mnogo korisnih informacija.

S druge strane, planiranje pokusa je aktivna statistička metoda: provode se nizovi pokusa na procesu i pri tome radeći promjene na ulaznim varijablama i promatrajući odgovarajuće promjene na izlaznim varijablama, i to će dati informacije koje mogu dovesti do poboljšanja procesa.

Metode planiranja pokusa mogu biti vrlo korisne i u ostvarivanju statističke kontrole nad procesom. Metode planiranja pokusa mogu se koristiti kako bi se otkrilo koje su najutjecajnije varijable za proces.

Planiranje pokusa je kritično važan inženjerski alat za poboljšanje proizvodnog procesa. Ima također vrlo široku primjenu u razvoju novih procesa. Primjena tih metoda ranije u razvoju procesa može rezultirati:

- poboljšanim rezultatima,
- smanjenom varijabilnosti i bližim slaganjem s nazivnim vrijednostima,
- smanjenim vremenom razvoja,
- smanjenim ukupnim troškovima.

Koraci planiranja pokusa:

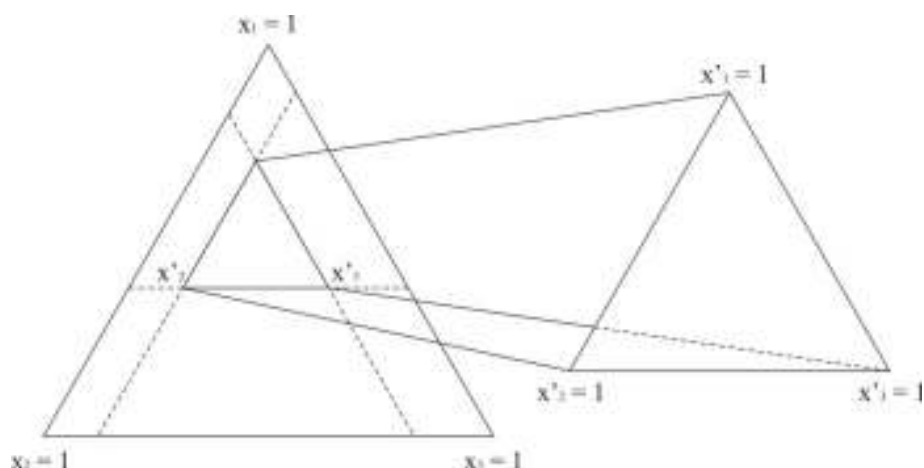
- Ovisno o broju sastojaka smjese q , određuje se $(q - 1)$ -dimenzionalna elementarna rešetka za plan pokusa. Smjese koje su čiste imaju elementarnu rešetku kao točku, dvokomponentne smjese imaju jednodimenzijску elementarnu rešetku predstavljenu dužinom, trokomponentne smjese imaju dvodimenzijску rešetku i dr. Smjese sa pet i više sastojaka se ne mogu prikazati u prostoru.
- Analiziranje cijele elementarne rešetke često nije moguće ili se ne isplati, te su iz tog razloga uvedena ograničenja na omjere sastojaka smjese. Pri prijelazu iz izvorne u pseudoelementarnu rešetku mijenjaju se vrijednosti udjela sastojaka pa je potrebno na osnovi stvarnih komponenata i zadanih ograničenja izračunati pseudokomponente. To se izračunava prema izrazu:

$$x'_i = \frac{x_i - a_i}{1 - L_d}$$

(4.12)

a_i – donja granica udjela za komponentu x_i

L_d – zbroj donjih granica udjela za sve komponente



SLIKA 6. PRIKAZ PSEUDOELEMENTARNE REŠETKE

- Određivanje modela elementarne rešetke postoje 3 modela elementarne rešetke:
 - Model elementarne rešetke,
 - Elementarni model s težište
 - Osni model

| Naziv polinoma | polinom | Simpleks rešetka |
|----------------|---|------------------|
| linearni | $\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3$ | |
| kvadratni | $\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$ | |
| posebni kubni | $\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$ | |
| puni kubni | $\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$ | |

SLIKA 7. OSNOVNI OBLICI $\{3, M\}$ POLINOMA I PRIPADAJUĆE ELEMENTARNE REŠETKE

- Nakon što se odrede točke potrebne za ispitivanje vrše se mjerenja i unose se dobiveni podaci. Poželjno je napraviti minimalno tri mjerenja za svaku odzivnu veličinu kako bi se izbjegle pogreške pri zaključivanju
- Analiza podataka koja se sastoji testiranja značajnosti modela i provjere podataka za izabrane točke modela
- Optimizacija koja se izvodi specijaliziranim programskim paketima poput Design-Expert tvrtke Stat-Ease Inc. Njegov programski paket omogućava da se numeričkim ili grafičkim metodama dođe do optimalnog sastava smjese za ciljane vrijednosti.

5. NAMJEŠAVANJE GORIVA

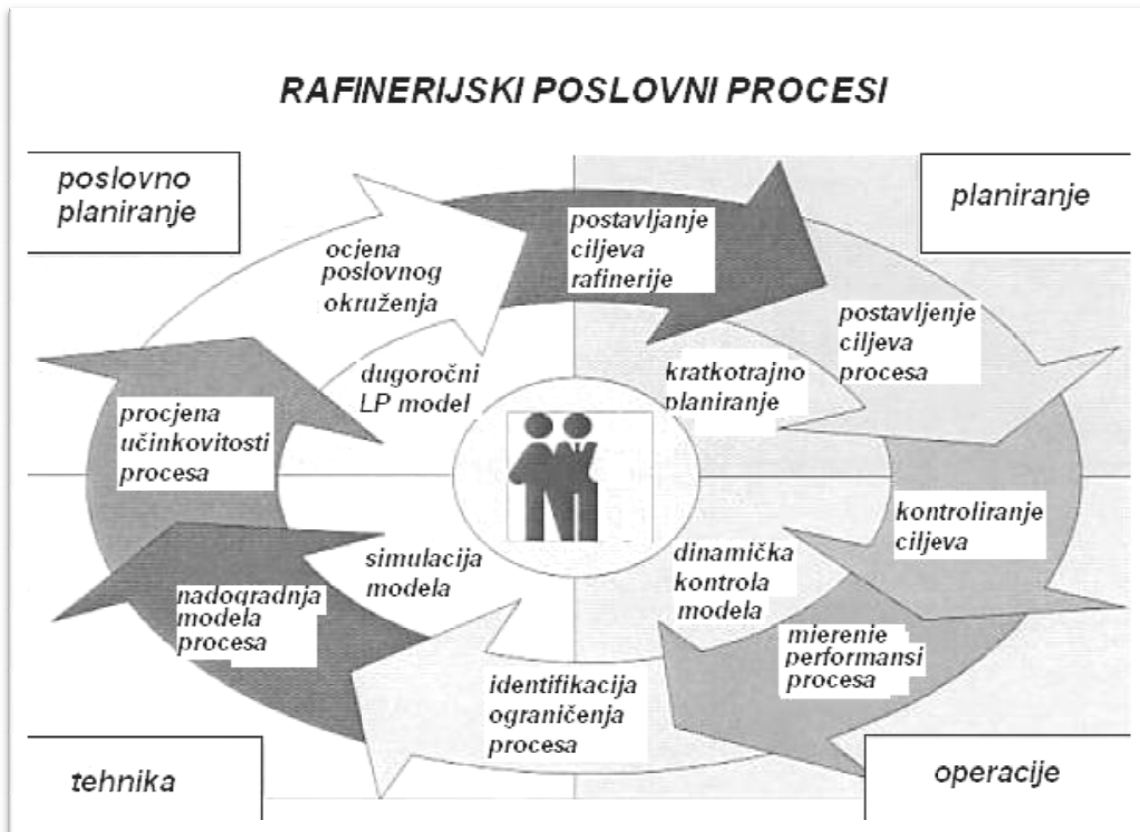
5.1 ZNAČAJKE NAMJEŠAVANJA

Namješavanje goriva je jedno od ključnih područja pri izradi konačnog naftnog proizvoda. Komercijalna goriva koja su dostupna na tržištu dobivaju se naknadnim namješavanjem komponenti goriva koja se dobivaju u procesu proizvodnje. Rafinerijski procesi su izuzetno složeni, te se u njima uobičajeno javlja 8 do 15 različitih vrsta ugljikovodika koji se također smatraju mješavinama. Te mješavine variraju od butana do teške nafte, krekinga, alkala i reformata.

Moderan benzin mora biti namještan tako da zadovolji odjednom deset do petnaest različitih specifikacija, kao što su sadržaj sumpora, sadržaj aromata, oktanski broj i ostala ograničenja koja ujedno mogu biti vezana za specifična tržišta. Budući da svaka pojedina komponenta jedinstveno pridonosi svakom od navedenih zahtjeva, te nosi određene troškove, pravilno odabiranje komponenata pokazuje se od velike ekonomske važnosti. Kako bi se riješio taj problem usvojena su inženjerska znanja čije tehnike omogućavaju brz izbor optimalnih rješenja u danom trenutku. Svaka komponenta karakterizirana je određenim svojstvima, te se kao krajnji cilj namješavanja postavlja postizanje određenih svojstava i kvalitete naftnih prerađevina uz minimalni utrošak sirovina [7]. Evidentne su sve strože norme kvalitete motornih goriva.

Normama su ponajviše ograničio sadržaj olova u benzinskim motornim gorivima, kao i sadržaj ukupnog sumpora u svim gorivima motornih vozila. posebna pozornost potrebno je posvetiti kvalitetnoj simulaciji izbora kapaciteta procesnih jedinica i optimalnoj recepturi namješavanja poluproizvoda u gotove proizvode. Danas samo svjedoci rastuće svijesti o ekologiji i preduvjet je za smanjenje emisije štetnih plinova u atmosferu korištenje goriva najbolje kvalitete. Nove tehnologije koje su se pojavile posljednjih desetak godina, poput novih katalizatora za tretiranje NO_x spojeva zahtijevaju goriva s ciljem ispunjavanja novih propisa. Namješavanje goriva je također dio rafinerijskog procesa koji nudi prostor za optimizaciju poslovanja koji znači smanjivanje vremena proizvodnje i uštede u poslovanju.

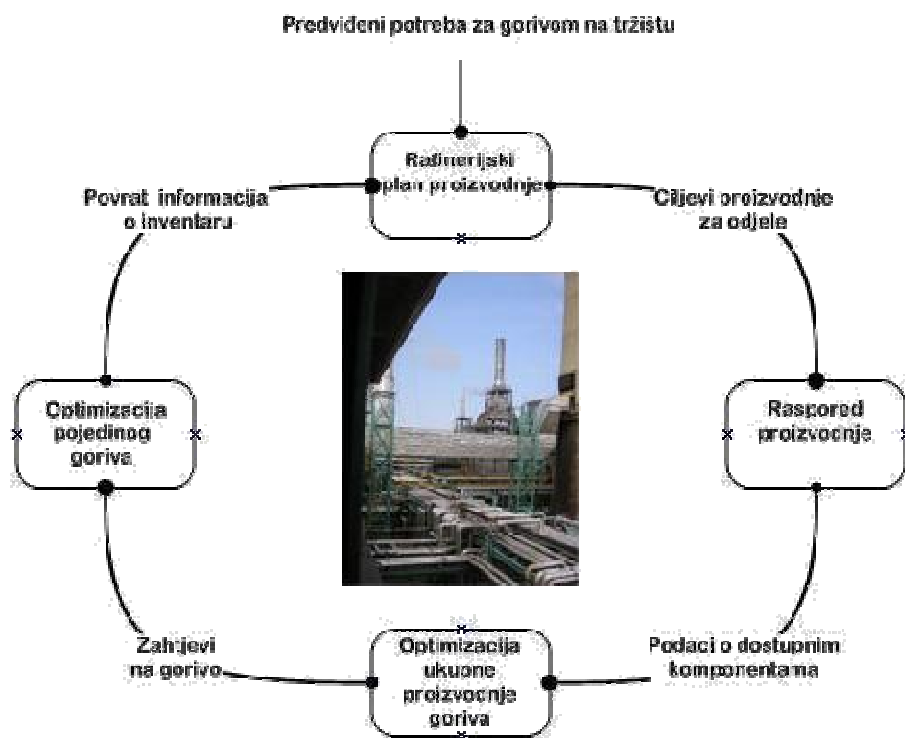
Za potpuno razumijevanje zašto je namješavanje bitan dio rafinerijskog procesa, osim tehnoloških i ekoloških značajki potrebno je proučiti cjelokupnu sliku rafinerijskih procesa (Slika 8.). Gledajući sa ekonomskog stajališta namješavanje je važno zato što je većina rafinerijskih proizvoda sastavljeno od različitih komponenti koje je potrebno isporučiti u relativno kratkom periodu, te se iz toga može izvesti direktan veza namješavanja i optimizacije u ekonomskom modelu poslovanja rafinerije.



SLIKA 8. RAFINERIJSKI POSLOVNI PROCESI

Uključivanjem modela namješavanja u ukupan model poslovanja postiže se slijedeće:

- Stvaranje planova proizvodnje kojima se osigurava optimalan rad, te brza reakcija na novonastale promjene koje se postižu ekonomski isplativim alternativnim scenarijima proizvodnje
- Preglednost procesa proizvodnje, efikasnost uporabe dostupnih komponenti, minimiziranje uporabe komponenti sa visokom cijenom
- Smanjenje potrebe za naknadnim namješavanjem i osiguranje kvalitete gotovog proizvoda



SLIKA 9. OPTIMALNI TOK INFORMACIJA

Zašto upotreba matematičkog programiranja:

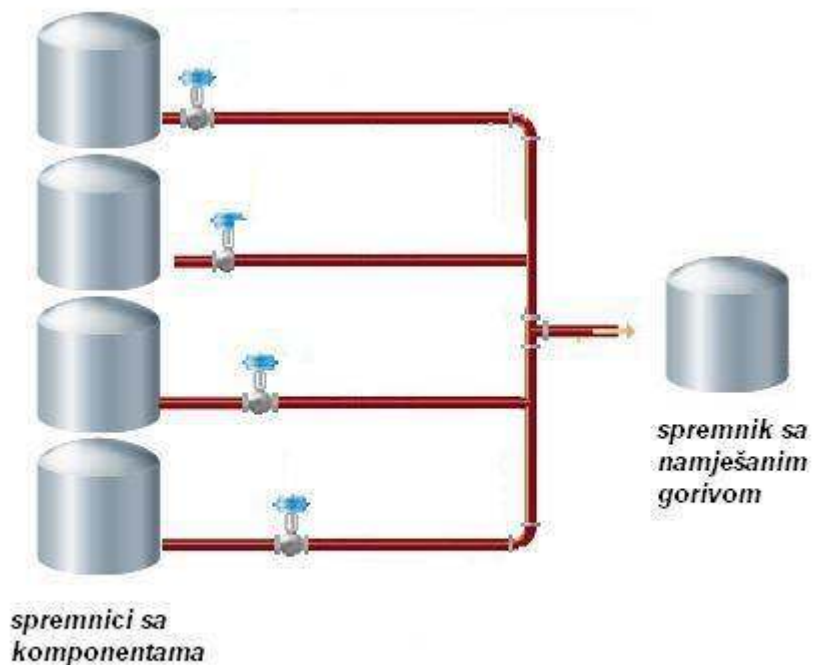
- Omogućuje povećani broj alternativa
- Bolje razumijevanje poslovnih procesa
- Brzi odgovor na neočekivane situacije
- Novi uvid u procese i učenje
- Poboljšana komunikacija
- Poboljšana kontrola
- Ušteda na troškovima
- Bolje odlučivanje
- Efektivniji timovi
- Ušteda vremena
- Bolje iskorištenje raspoloživih podataka

5.2 TEHNOLOGIJE NAMJEŠAVANJA

5.2.1 LINIJSKO NAMJEŠAVANJE

Linijsko namješavanje je vrsta namješavanja pri kojemu se komponente predviđene za namješavanje pumpama dovode u spremnik sa namješanim gorivom. Namješavanje se pritom izvodi u samim cjevovodima koji vode prema spremniku.

Prema predviđenim omjerima komponenti su kontrolirani su i protoci kroz pumpe koje vrše namješavanje. Pritom je potrebno naglasiti da su ti protoci određeni prema predviđenim svojstvima komponenti. Sam postupak snažno se oslanja na pretpostavku da stvarna kvaliteta komponenti ne varira signifikantno u odnosu na pretpostavljenu kvalitetu.

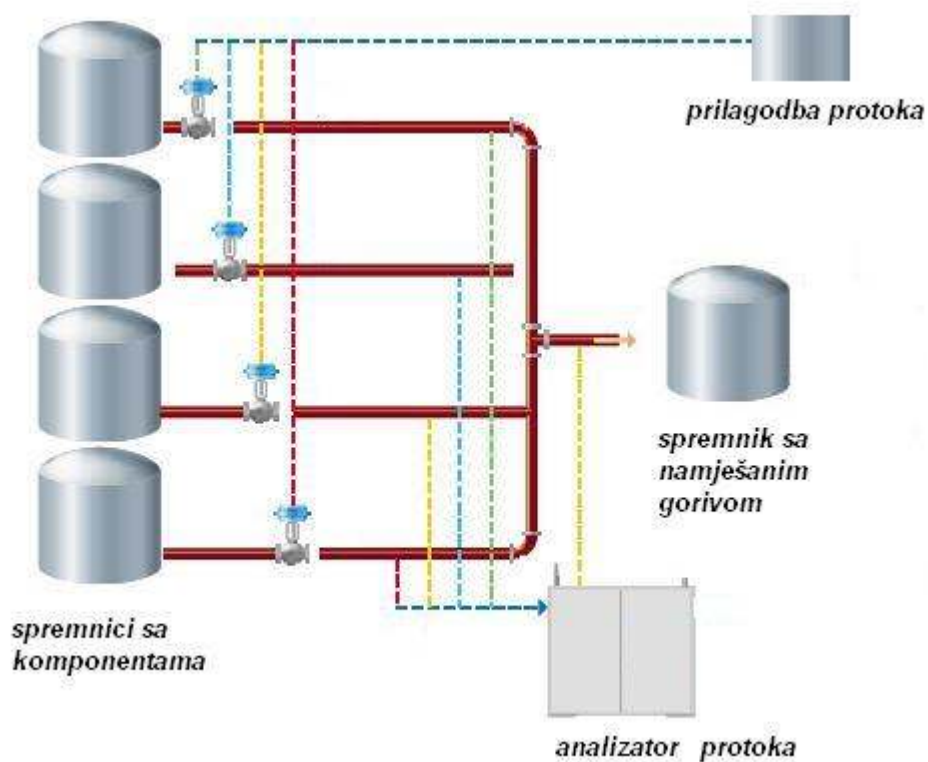


SLIKA 10. PRINCIP RADA LINIJSKOG NAMJEŠAVANJA

5.2.2 LINIJSKO NAMJEŠAVANJE SA ANALIZATOROM KOMPONENTI

Kod linijskog namješavanja sa analizatorom komponenti količine koje se pumpaju kontrolirane su linijskim analizatorom te se vrši prilagodba protoka. Ova vrsta namješavanja otklanja potrebu za preciznim znanjem o kvaliteti komponenti koje ulaze u proces namješavanja.

Osnovna prednost ovakve vrste namješavanja je da omogućuje promjene strategija namješavanja.



SLIKA 11. PRINCIP RADA LINIJSKOG NAMJEŠAVANJA SA ANALIZATOROM KOMPONENTI

5.3 PRISTUPI NAMJEŠAVANJU

Kod namješavanja benzinskih i dizelskih goriva možemo uočiti dva različita pristupa:

- Eksperimentalni – temeljen na metodologiji pokusa sa smjesama, koristi se u laboratorijskim uvjetima za točno definiranje svojstava komponenti
- Proizvodni – koji se koristi u realnim proizvodnim uvjetima, gdje su poznata svojstva komponenata i točno su normama definirana svojstva komercijalnog goriva

5.3.1. EKSPERIMENTALNI PRISTUP NAMJEŠAVANJU

U pokusima sa smjesama mjereni odziv je samo funkcija komponenti prisutnih u mješavini, te nije funkcija iznosa mješavine. Pokusi sa smjesama obuhvaćaju široko područje djelovanja u raznim granama industrije poput prehrambene i kemijske industrije, industrije lijekova, te strojarstva s ciljem utvrđivanja optimalnog sastava željenog proizvoda.

Projektiranje, izvršenje i analiza pokusa sa smjesama zahtjeva različite pristupe u rješavanja problema. Otkrivanje optimalne i robusne formulacije unutar ograničenja resursa nameće strategije koje koriste sekvencijalni pristup problemu. Drugim riječima, zahtjeva se da se rješenje problema traži u analizi glavnog problema rastavljenog na manje sastave dijelove.

Rješavanje problema obično se izvodi u nekoliko koraka:

- Definiranja ciljeva
- Određivanja komponenti čije će se utjecaj pratiti
- Određivanja ograničenja
- Promatranja odziva
- Prijedloga prikladnog modela koji će omogućiti univerzalan i robusan postupak rješenju zadanog problema

Specifičnost ovdje obrađenog problema je takav da su unaprijed poznate značajke komponenti koje ulaze u proces namješavanja i točno su poznate krajnje značajke izlaznog proizvoda. Razlog tome leži u specifičnosti rafinerijskog proizvodnog procesa koji je vrlo kompleksan i na svakoj razini ima zahtjeve kvalitete koji moraju biti zadovoljeni. Samim time je i specifičan način namješavanja.

5.3.1.1 MODEL NAMJEŠAVANJA OKTANSKOG BROJA

U rafinerijskom postrojenju pri namješavanju benzina osobita pozornost se pridodaje svojstvima motornog i istraživačkog oktanskog broja. Benzin sa većim oktanskim brojem je poželjniji, ali je ujedno i skuplji. Nerijetko se dešava da se prilikom namješavanja dobije benzin sa oktanskim brojem većim od propisanog, te se mora ponovno vršiti namješavanje jer takav benzin nije ekonomski isplativ za rafineriju.

Naravno, kao smo već ranije spomenuli za određivanje oktanskog broja potrebno je znati određena svojstva komponenti.

x_i - volumni udio ($0 \leq x_i \leq 1.0$)

r_i - istraživački oktanski broj ($50 \leq r_i \leq 110$)

m_i - motorni oktanski broj ($50 \leq m_i \leq 110$)

s_i - osjetljivost i-te komponente, $s_i = r_i - m_i$ ($0 \leq x_i \leq 60$)

O_i - sadržaj olefina ($0 \leq O_i \leq 100$)

A_i - sadržaj aromata ($0 \leq A_i \leq 100$)

(5.1)

Jednadžbe za istraživački oktanski broj mješavine formiraju se uporabom gore navedenih svojstava komponenti (5.1). Za mješavinu l jednadžba je:

$$\hat{y}_{Rl} = \bar{r}_l + a_1(\bar{rs} - \bar{r}\bar{s})_l + a_2(\bar{O}^2 - \bar{O}^2)_l + a_3(\bar{A}^2 - \bar{A}^2)_l$$

(5.2)

Gdje su:

$\bar{rs} - \bar{r}\bar{s}$ procjena kovarijance između istraživačkih i vrijednosti osjetljivosti

$\bar{O}^2 - \bar{O}^2$ procjena varijance sadržaja olefina

$\overline{A^2} - \overline{A}^2$ varijanaca sadržaja aromata

a_1, a_2, a_3 koeficijenti koje treba procijeniti

Na sličan način je formirana i jednačina za motorni oktanski broj mješavine l :

$$\hat{y}_{Ml} = \overline{m}_l + c_1(\overline{ms} - \overline{m}\overline{s})_l + c_2(\overline{O^2} - \overline{O}^2)_l + c_3 \left[\frac{(\overline{A^2} - \overline{A}^2)}{100} \right]_l^2 \quad (5.3)$$

Gdje su c_1, c_2 i c_3 koeficijenti koji se trebaju procijeniti.

Za određenu mješavinu, volumni prosjeci i svojstva presjeka svojstava su:

$$\overline{r} = \sum r_i x_i$$

$$\overline{m} = \sum m_i x_i$$

$$\overline{s} = \sum s_i x_i$$

$$\overline{O} = \sum O_i x_i$$

$$\overline{A} = \sum A_i x_i$$

$$\overline{rs} = \sum r_i s_i x_i$$

$$\overline{ms} = \sum m_i s_i x_i$$

$$\overline{O^2} = \sum O_i^2 x_i$$

$$\overline{A^2} = \sum A_i^2 x_i$$

(5.4)

Za postizanje predviđene jednadžbe za istraživački i motorni oktanski broj za grupu mješavina koeficijenti a_1, a_2, a_3, c_1, c_2 i c_3 moraju se procijeniti. Procjena se vrši posebnom analizom u upotrebu metode najmanjih kvadrata.

Postoji i alternativni postupak koji upotrebljava samo istraživački (r_i) i motorni (m_i) oktanski broj zajedno sa volumnim udjelom (x_i) svake komponente tvoreći jednadžbe predviđenog oktanskog broja.

$$\begin{aligned} \hat{y}_{RI} &= \bar{r}_l + c_1 \sum_{i < j}^q (m_i - m_j)(s_i - s_j) x_i x_j + c_2 \sum_{i < j}^q (O_i - O_j)^2 x_i x_j \\ &\quad + a_3 \sum_{i < j}^q (A_i - A_j)^2 x_i x_j \\ \hat{y}_{RI} &= \bar{r}_l + \sum_{i < j}^q g_{ij} x_i x_j \end{aligned} \tag{5.5}$$

$$\begin{aligned} \hat{y}_{MI} &= \bar{m}_l + a_1 \sum_{i < j}^q (r_i - r_j)(s_i - s_j) x_i x_j + c_2 \sum_{i < j}^q (O_i - O_j)^2 x_i x_j \\ &\quad + c_3 \sum_{i < j}^q (A_i - A_j)^2 x_i x_j \\ \hat{y}_{MI} &= \bar{m}_l + \sum_{i < j}^q h_{ij} x_i x_j \end{aligned} \tag{5.6}$$

Model predstavljen jednadžbama (5.5) i (5.6) naziva se interakcijski model. Model namješavanja predstavljen jednadžbama (5.3) i (5.2) može se smatrati posebnim oblikom interakcijskog modela [8].

Glavna razlika u modelima predstavljenim jednadžbama (5.3) i (5.2) i modela predstavljenog jednadžbama (5.5) i (5.6) je taj što u prvom modelu vrijednosti $\overline{m\bar{s}}, \overline{O^2}, \overline{A^2}, \overline{r\bar{s}}$ su dobivene izračunom svojstvima komponenti. Za razliku od toga, vrijednosti izraza $x_i x_j$ su izračunate direktno iz odnosa komponenti. Samim time je izbjegnuto korištenje varijabli $\overline{m\bar{s}} - \bar{m}\bar{s}, \overline{O^2} - \bar{O}^2, \overline{A^2} - \bar{A}^2, \overline{r\bar{s}} - \bar{r}\bar{s}$, koje su u modelu namješavanja podložne subjektivnim pogreškama mjerenja.

Korištenje modela sa recipročnim (x_i^{-1}) komponentnim vrijednostima preporuča se za modeliranje modela gdje odzivna vrijednost od x_i se približava nuli [8]. Ekstremne promjene u odzivu su česte u slučajevima gdje se određene proporcije približe graničnim vrijednostima. U nekim slučajevima korisnije je koristiti proporcije komponenata nego same iznose komponenti. Definirajući $q-1$ odnosa kao varijable standardni polinomni modeli zapisati kao varijable proporcija.

5.3.2 PROIZVODNI PRISTUP NAMJEŠAVANJU

Pri procesu optimiranja namješavanja komponenti goriva u gotove rafinerijske proizvode potrebno je voditi računa o svim karakteristikama goriva koje želimo dobiti. Stoga je potrebno postaviti model optimiranja u kojem se prikazuju svi potrebni podaci i ograničenja pri programiranju namješavanja [2]. Model optimiranja je napravljen tako da se u tabličnom prikazu upišu slijedeći podaci:

- Glavne karakteristike svih komponenti iz kojih se namješava određeno gorivo
- Raspoloživa količina svake komponente
- Ukupna količina svih raspoloživih komponenata
- Postotak raspoložive komponente za namješavanje
- Dopuštene veličine karakteristika namješanog goriva

Pored gore navedenih podataka potrebno je predvidjeti i broj iteracija pri računanju željenog procesa optimiranja namješavanja. Rezultat optimizacije namješavanja prikazan je u istoj tabeli s dodatnim stupcem u kojem su prikazani slijedeći podaci:

- Postotak namještane komponente u gorivu
- Količina namještane komponente
- Ukupna količina namješanog goriva

5.4 PROGRAMSKA RJEŠENJA ZA OPTIMIRANJE ZNAČAJKI GORIVA

5.4.1 DESIGN EXPERT

Design Expert je programski paket namijenjen planiranju pokusa i optimizaciji. Njegov programski paket omogućava da se numeričkim ili grafičkim metodama dođe do optimalnog sastava smjese za ciljane vrijednosti.

Design Expert nudi mogućnost provođenja faktorske analize, analiziranja pokusa sa smjesama s ciljem pronalaska optimalnog sastava i dr. Za ovaj diplomski rad vrlo je bitan modul optimizacija pomoću kojeg je moguće pronaći kombinaciju nivoa faktora koji simultano zadovoljavaju zahtjeve na svaki odziv i faktor. Optimizacija jednog ili više odziva se može provesti na dva načina:

- Numerički
- Grafički

Grafička i numerička optimizacija detaljnije su objašnjene u nastavku rada.

5.4.2 SOLVER

Solver je matematički računalni alat za multi-parametarsku analizu, te je njegova zadaća pronaći ekstrem funkcije u zadanom poligonu veličina. Ekstrem može biti maksimalan, minimalan, ili ciljana veličina.

Microsoft Excel Solver predstavljen je 1991 u okviru programskog paketa Office i od tada je najčešće korišteni sustav za modeliranje optimizacije. Objedinjuje funkcije grafičkog korisničkog sučelja (GUI), jezika za algebarsko modeliranje poput GAMS [Brooke, Kendrick, and Meeraus 1992] ili AMPL [Fourer, Gay, and Kernighan 1993] i optimizacije. Sve ove funkcije su integrirane u tabličnom obliku. Kroz grafičko sučelje solvera, korisnik specificira ciljeve i ograničenja sa klikom miša i punjenjem dijaloških okvira. Solver potom analizira optimizaciju modela i proizvodi u obliku matrične forme.

5.4.2.1 GENERALIZIRANI REDUCIRANI GRADIJENT (GRG2)

Generalized Reduced Gradient (GRG2) je algoritam razvijen za rješavanja nelinearnih problema opće strukture. Algoritam su razvili Leon Lasdon sa University of Texas i Allan Waren sa Cleveland State University.

Matematika algoritma:

Određuje se minimalna ili maksimalna vrijednost funkcije

$$g_{m+1}(x) \tag{5.7}$$

Gdje je:

$$\begin{aligned} g_i(x) &= 0; i = 1; NEQ \\ 0 &\leq g_i(x) \leq UB(N + i), i = NEQ + 1, M \\ LB(i) &\leq x_i \leq UB(i), (i) = 1, N \end{aligned} \tag{5.8}$$

x - vektor N varijabli

NEQ - broj jednakosti ograničenja, može biti nula

g_i – funkcije, pretpostavlja se da su diferencijalne

LB – donja granica

UB – gornja granica

Generalizirani reducirani gradijent rješava problem pomoću prvih parcijalnih derivacija svake funkcije g_i u odnosu na svaku varijablu x_i . Optimizacija se vrši u dvije faze. Ako inicijalna točka koja je definirana od strane korisnika ne zadovoljava sva ograničenja pokreće se prva faza optimizacije. U njoj se ispituje priroda problema, odnosno da li je problem izvodljiv. Valja imati na umu da algoritam može pronaći lokalni minimum funkcije u prvoj fazi, a ustvari ima izvodljivo rješenje. Ako se posumnja na takvu situaciju potrebno je izabrati drugu početnu točku. Druga faza rješavanja problema započinje sa izvodljivim rješenjem, bilo da je pronađeno u fazi jedan ili je korisnik zadao ga u početnim uvjetima. U drugoj fazi algoritam optimizira funkciju cilja.

Solver se, kao i ostale aplikacije namijenjene optimizaciji u svojem radu koristi simpleks metodom za rješavanje linearnih problema, generaliziranim reduciranim gradijentom (GRG2) za određivanje optimuma nelinearnih problema i metodom Branch & Bound.

Solver je tablični program (spreadsheet) i upravo zbog takvog tabličnog dizajna je lako izraditi tablični model koji sadrži diskontinuirane funkcije i nenumeričke vrijednosti. Takvi diskontinuirani i nenumerički modeli obično se ne mogu riješiti klasičnim optimizacijskim modelima, pa dolazi do izražaja jezik koji se koristi za pisanje formula koji je opće namjene, a nije samo za optimizaciju.

Solver parametri

- Set target cell
- Equal to
- By changing cell
- Subject to the constrains

TABLICA 5. KARAKTERISTIKE SOLVER-A U USPOREDBI SA OSTALIM DOSTUPNIM ALATIMA

| | Excel Solver | Premium Solver | Premium Solver Plus | Premium Solver Platform |
|-------------------------------|--|--|--|--|
| NLP varijable/ ograničenja | 200/100 | 400/200 | 400/200 + | 1000/1000 + |
| LP varijable/ ograničenja | 200/ neograničeno | 800/ neograničeno | 800/ neograničeno | do 16,000/ neograničeno |
| Performanse podešenja | 1x | 1-50x | 1-50x | 1-50x |
| Odabir optimizatora | Unaprijed zadan | Unaprijed zadan | Unaprijed zadan | Višestruki izbori |
| LP/QP metode | simplex | Poboljšani simplex | Poboljšani Simplex, Dual, | Poboljšani Simplex, LU, Markowitz |
| MIP metode | Branch & Bound | Poboljšani B&B | Poboljšani B&B, P&P, Dual Simplex | Poboljšani B&B, P&P, Dual Simplex |
| NLP metode | GRG2 | GRG2 | Poboljšani GRG2 | LSGRG, SQP |
| Izvješća | Standardna: rješenje, ograničenja, osjetljivost | Standardna+ linearnost, izvodljivost | Standardna+ linearnost, izvodljivost | Standardna+ linearnost, izvodljivost |

5.4.2.2 LINEARNI PROBLEMI

Za linearno programiranje (LP), fokus reprezentacijskog modela je matrica koeficijenata LP. Općenito, to je Jakobijeva matrica preslikavanja.

$$g(x) = \begin{bmatrix} g_1(x) \\ g_2(x) \\ \vdots \\ g_m(x) \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

$g_i(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}, i = 1, 2, \dots, m$ realne funkcije sa neprekidnim derivacijama 1. reda

$$J(x) = \frac{\partial g}{\partial x}(x) = \begin{bmatrix} \partial g_1 / \partial x_1 & \dots & \dots & \partial g_1 / \partial x_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial g_m / \partial x_1 & \dots & \dots & \partial g_m / \partial x_n \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

Redci Jakobijeve matrice su transponirani gradijenti funkcija $g_i, i = 1, 2, 3, \dots, m$ u točki x . U nelinearnom programiranju unosi u Jakobijevu matricu su varijabilni i moraju se ponovno računati pri svakoj iteraciji. Solver se bavi samo sa onim formulama koje povezuju cilj i ograničenja sa varijablama odlučivanja, i to na način da tretira sve druge formule na proračunskoj tablici kao konstante u optimizaciji problema.

U izračunu Jakobijeva matrica preslikavanja $[i, j]$ elementi matrice se aproksimiraju po formuli:

$$\frac{f_i(x + \delta e_j) - f_i(x)}{\delta} \quad (5.11)$$

$$\delta = eps |1 + x_j|$$

δ - j-oti jedinični vektor

eps – preturbacijski faktor 10^{-8}

Nakon početnih rekalkulacija za ocjenu $f(x)$, solver presloži sve varijable u prolazu, rekalkulira proračunsku tablicu, te upiše nove varijante u j-tu kolonu Jakobijeve matrice preslikavanja. Cijeli proces zahtjeva $n + 1$ rekalkulacija za n -varijantni problem.

5.4.2.3 NELINEARNI PROBLEMI

Kao što smo već ranije napomenuli, Solver za rješavanje nelinearnih problema koristi GRG2 algoritam koji pronalazi lokalni optimum problema koji kontinuirane diferencijalne funkcije. GRG2 je na glasu kao robustan čak i kada uvjeti kontinuiranosti funkcije nisu u potpunosti zadovoljeni. Solver aproksimira Jakobijevu matricu koristeći konačne razlike kao što je opisano ranije i ponovno ih ocjenjuje na početku svake iteracije. Kao i simplex metoda, GRG2 će stati kada je pronađeno optimalno rješenje. Za nelinearne modela, optimalno rješenje znači da je solver pronašao lokalni optimum gdje su zadovoljeni Kuhn- Tucker uvjeti u granicama tolerancije konvergencije.

Kuhn – Tuckerovi uvjeti optimalnosti diferencijalnih funkcija za problem nelinearnog programiranja glase:

$$\min f(x)$$

uz ograničenja

$$g_i \leq 0, i = 1,2,3, \dots m,$$

$$x \geq 0$$

(5.12)

Funkcije $f, g_i, i = 1, 2 \dots m$ su diferencijalne sa neprekidnim derivacijama, pa se uvode dodatne varijable u_i tako da vrijedi:

$$g_i(x) + u_i = 0, u_i \geq 0, i = 1, 2, 3, \dots m \quad (5.13)$$

Na temelju Lagrangeove funkcije $L(x, \lambda, u)$ dobivaju se nužni uvjeti 1.reda lokalnog minimuma u točki (x^*, λ^*, u^*) . Nakon eliminacije varijabli u_i može se pokazati da su ti uvjeti ekvivalentni uvjetima lokalnog minimuma u točki (x^*, λ^*) koji se dobiju na temelju Lagrangeove funkcije

$$L(x, \lambda) = f(x) + \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x)$$

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^* g_i(x^*) = 0 \quad (5.14)$$

$$L(x, \lambda) = f(x^*) + \sum_{i=1}^n \lambda_i g_i(x^*)$$

$$= f(x^*) \quad (5.15)$$

Kuhn - Tucker uvjeti optimalnosti su nužni, te se na temelju njih može ustanoviti da neka točka nije dio rješenja nelinearnog programiranja.

Čak i kada je funkcija diskontinuirana GRG2 možda nikad neće pronaći točku diskontinuiteta. To ponajviše ovisi o putu algoritma, koji opet ovisi o početnoj točki. Dakle, postoji mogućnost da se preskoči točka diskontinuiteta ili algoritam neće doseći područje gdje je diskontinuitet lociran. Problemi nastaju kod procesa konačnih razlika² koji aproksimiraju parcijalne derivacije, te su te procijenjene derivacije vrlo velike. Ako GRG2 konvergira lokalnom rješenju gdje je funkcija prekinuta ili ima oštru promjenu, netočne derivacije se procjenjuju blizu rješenja.

² Eng finite difference proceses

5.5 PRIMJER EKSPERIMENTALNOG PRISTUPA NAMJEŠAVANJU

5.5.1 NAMJEŠAVANJE MOTORNOG OKTANSKOG BROJA

Glavni cilj modela je procjena efekata pri namješavanju različitih benzinskih komponenti koje se nalaze u zadanom rasponu. Komponente su slijedeće:

- Lagani benzin (x_1): ($0 \leq x_1 \leq 0,21$)
- Reformat (x_2): ($0 \leq x_2 \leq 0,62$)
- Lagani primarni benzin (x_3): ($0 \leq x_3 \leq 0,12$)
- Srednji primarni benzin (x_4): ($0 \leq x_4 \leq 0,62$)
- Polimer (x_5): ($0 \leq x_5 \leq 0,12$)
- Alkilat (x_6): ($0 \leq x_6 \leq 0,74$)
- Benzin (x_7): ($0 \leq x_7 \leq 0,08$)

TABLICA 6. PODACI O KARAKTERISTIKAMA BENZINSKIH KOMPONENTI ČIJI SE EFEKTI PROCJENJUJU

| komponente | | | | | | | MOB |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | x_7 | y_u |
| 0 | 0,23 | 0 | 0 | 0 | 0,74 | 0,03 | 98,7 |
| 0 | 0,10 | 0 | 0 | 0,12 | 0,74 | 0,04 | 97,8 |
| 0 | 0 | 0 | 0,10 | 0,12 | 0,74 | 0,04 | 96,6 |
| 0 | 0,49 | 0 | 0 | 0,12 | 0,37 | 0,02 | 92,0 |
| 0 | 0 | 0 | 0,62 | 0,12 | 0,18 | 0,08 | 86,6 |
| 0 | 0,62 | 0 | 0 | 0 | 0,37 | 0,01 | 91,2 |
| 0,17 | 0,27 | 0,10 | 0,38 | 0 | 0 | 0,08 | 81,9 |
| 0,17 | 0,19 | 0,10 | 0,38 | 0,02 | 0,06 | 0,08 | 83,1 |
| 0,17 | 0,21 | 0,10 | 0,38 | 0 | 0,06 | 0,08 | 82,4 |
| 0,17 | 0,15 | 0,10 | 0,38 | 0,02 | 0,10 | 0,08 | 83,2 |
| 0,21 | 0,36 | 0,12 | 0,25 | 0 | 0 | 0,06 | 81,4 |
| 0 | 0 | 0 | 0,55 | 0 | 0,37 | 0,08 | 88,1 |

U matricnoj notaciji, model prvog stupnja $y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_6 x_6 + \beta_7 x_7$ za dvanaest promatranih komponenti je [8] :

$$\begin{array}{c}
 y = \\
 \begin{bmatrix} 98,7 \\ 97,8 \\ 96,6 \\ 92,0 \\ 86,6 \\ 91,2 \\ 81,9 \\ 83,1 \\ 82,4 \\ 83,2 \\ 81,4 \\ 88,1 \end{bmatrix} = \begin{array}{ccccccc}
 x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 \\
 \begin{bmatrix} 0 & 0,23 & 0 & 0 & 0 & 0,74 & 0,03 \\
 0 & 0,10 & 0 & 0 & 0,12 & 0,74 & 0,04 \\
 0 & 0 & 0 & 0,10 & 0,12 & 0,74 & 0,04 \\
 0 & 0,49 & 0 & 0 & 0,12 & 0,38 & 0,02 \\
 0 & 0 & 0 & 0,62 & 0,12 & 0,18 & 0,08 \\
 0 & 0,62 & 0 & 0 & 0 & 0,37 & 0,01 \\
 0,17 & 0,27 & 0,10 & 0,38 & 0 & 0 & 0,08 \\
 0,17 & 0,19 & 0,10 & 0,38 & 0,02 & 0,06 & 0,08 \\
 0,17 & 0,21 & 0,10 & 0,38 & 0 & 0,06 & 0,08 \\
 0,17 & 0,15 & 0,10 & 0,38 & 0,02 & 0,10 & 0,08 \\
 0,21 & 0,36 & 0,12 & 0,25 & 0 & 0 & 0,06 \\
 0 & 0 & 0 & 0,55 & 0 & 0,37 & 0,08 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \\ \beta_5 \\ \beta_6 \\ \beta_7 \\ \beta_8 \\ \beta_9 \\ \beta_{10} \\ \beta_{11} \\ \beta_{12} \end{bmatrix} + \begin{array}{c} \epsilon \\ \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \\ \epsilon_7 \\ \epsilon_8 \\ \epsilon_9 \\ \epsilon_{10} \\ \epsilon_{11} \\ \epsilon_{12} \end{bmatrix}
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

(5.16)

5.5.1.1 ANALIZA PODATAKA

TABLICA 7. SEQUENTIAL MODEL SUM OF SQUARES

| Sequential Model Sum of Squares [Type I] | | | | | | |
|--|-----------------|----------|-----------------|---------------|--------------------|------------------|
| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
| <u>Mean vs Total</u> | <u>94164.08</u> | <u>1</u> | <u>94164.08</u> | | | <u>Suggested</u> |
| <u>Linear vs Mean</u> | <u>464.30</u> | <u>6</u> | <u>77.38</u> | <u>110.67</u> | <u>< 0.0001</u> | <u>Suggested</u> |
| Quadratic vs Lin | 3.50 | 5 | 0.70 | | | Aliased |
| Sp Cubic vs Qua | 0.000 | 0 | | | | Aliased |
| Cubic vs Sp Cub | 0.000 | 0 | | | | Aliased |
| Residual | 0.000 | 0 | | | | |
| Total | 94631.88 | 12 | 7885.99 | | | |

**Sequential Model Sum of Squares [Type I]*: Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.*

Iz analize različitih vrsta modela proizlazi da je matematički model motornog oktanskog broja linearni.

U tablici „Sequential Model Sum of Squares[Type I]“ je za svaki set uvjeta potrebno provjeriti da li vjerojatnost („Prob>F“) postiže vrijednosti manje od 0,05. Linearni model zadovoljava uvjet. Polinom višeg stupnja odabire se ako postoji više setova koji zadovoljavaju uvjet.

TABLICA 8. MODEL SUMMARY STATISTICS

| Model Summary Statistics | | | | | | |
|--------------------------|-------------|---------------|--------------------|---------------------|----------|------------------|
| Source | Std. Dev. | R-Squared | Adjusted R-Squared | Predicted R-Squared | PRESS | |
| <u>Linear</u> | <u>0.84</u> | <u>0.9925</u> | <u>0.9836</u> | | <u>±</u> | <u>Suggested</u> |
| Quadratic | | | | | + | Aliased |
| Special Cubic | | | | | + | Aliased |
| Cubic | | | | | + | Aliased |

+ Case(s) with leverage of 1.0000: PRESS statistic not defined

**Model Summary Statistics*:* Focus on the model maximizing the "Adjusted R-Squared" and the "Predicted R-Squared".

U tablici “Model Summary Statistics” mogu se pročitati vrijednosti za standardnu devijaciju (Std. Dev.). Vrijednosti standardne devijacije pokazuju koliko se podaci grupiraju oko aritmetičke sredine i poželjnije je da bude što manja. Također se mogu pročitati vrijednosti R-kvadrat (R-Squared) za koji je poželjno da je što veći, te PRESS (The Predicted residual Sum Of Squares) za koji je poželjno da je što manji.

TABLICA 9. ANALYSIS OF VARIANCE

ANOVA for Mixture Linear Model
***** Mixture Component Coding is L_Pseudo. *****
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F |
|----------------|----------------|----|----------------|---------|------------------|
| Model | 464.30 | 6 | 77.38 | 110.67 | < 0.0001 |
| Linear Mixture | 464.30 | 6 | 77.38 | 110.67 | < 0.0001 |
| Residual | 3.50 | 5 | 0.70 | | |
| Cor Total | 467.80 | 11 | | | |
| Std. Dev. | 0.84 | | R-Squared | 0.9925 | |
| Mean | 88.58 | | Adj R-Squared | 0.9836 | |
| C.V. % | 0.94 | | Pred R-Squared | N/A | |
| PRESS | N/A | | Adeq Precision | 26.026 | |

Case(s) with leverage of 1.0000: Pred R-Squared and PRESS statistic not defined

U tablici „Analysis of variance“ može se vidjeti da F vrijednost kategorije Model iznosi 110,67. Taj podatak implicira da je model značajan, te postoji 0,01 % vjerojatnosti da je vrijednost kategorije Model ovako visoka zbog slučajnih rasipanja. Određeni članovi odzivnog polinoma su značajni kada su vrijednosti „Prob>F manje od 0,05. U ovom slučaju značajni članovi su linearne komponente smjese.

Varijabla „Adeq precision“ je omjer signala i slučajnih rasipanja, te je poželjno da je iznos omjera veći od 4. Ovdje iznosi 26,026 što indicira da je signal dobar. Varijabla „Pred R-squared“ nije dostupna, jer je „Leverage“, koji predstavlja snagu kojom točka navlači model na sebe, jednak jedan.

TABLICA 10. DIAGNOSTIC CASE STATISTIC

| Diagnostics Case Statistics | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|-----------|
| Standard | Actual | Predicted | | | Internally | Externally | Influence on | | |
| Order | Value | Value | Residual | Leverage | Studentized Residual | Studentized Residual | Fitted Value DFFITS | Cook's Distance | Run Order |
| 1 | 98.70 | 97.49 | 1.21 | 0.519 | 2.081 | ** 5.10 | * 5.29 | 0.667 | 1 |
| 2 | 97.80 | 98.02 | -0.22 | 0.714 | -0.496 | -0.455 | -0.718 | 0.088 | 2 |
| 3 | 96.60 | 97.15 | -0.55 | 0.767 | -1.355 | -1.524 | * -2.76 | 0.862 | 3 |
| 4 | 92.00 | 92.08 | -0.082 | 0.639 | -0.163 | -0.146 | -0.194 | 0.007 | 4 |
| 5 | 86.60 | 85.79 | 0.81 | 0.729 | 1.862 | 3.010 | * 4.94 | 1.334 | 5 |
| 6 | 91.20 | 91.55 | -0.35 | 0.748 | -0.840 | -0.811 | -1.397 | 0.299 | 6 |
| 7 | 81.90 | 81.84 | 0.059 | 0.343 | 0.087 | 0.078 | 0.056 | 0.001 | 7 |
| 8 | 83.10 | 82.74 | 0.36 | 0.257 | 0.499 | 0.458 | 0.270 | 0.012 | 8 |
| 9 | 82.40 | 82.70 | -0.30 | 0.254 | -0.421 | -0.383 | -0.224 | 0.009 | 9 |
| 10 | 83.20 | 83.32 | -0.12 | 0.316 | -0.167 | -0.150 | -0.102 | 0.002 | 10 |
| <u>11</u> | <u>81.40</u> | <u>81.40</u> | <u>0.000</u> | <u>1.00 *</u> | | | | | <u>11</u> |
| 12 | 88.10 | 88.91 | -0.81 | 0.715 | -1.822 | -2.813 | * -4.45 | 1.188 | 12 |

Case(s) with leverage of 1.0000: Student Residuals, Cooks Distance & External Stud. Residuals undefined.

** Case(s) with |External Stud. Residuals| > 3.50

* Exceeds limits

| Current | Transform: | | None | |
|------------------------------|------------|--------|--------|-----------|
| Box-Cox Power Transformation | | | | |
| Constant | 95% CI | 95% CI | Best | Rec. |
| k | Low | High | Lambda | Transform |
| 0.000 | | | -3.00 | None |

Točka se označuje kao „Outlier“ ukoliko postoji značajno odstupanje točaka od stvarne vrijednosti. Postojanje „Outlier“ točaka u tablici „Diagnostic Case Statistic“ promatra se u koloni „Externally Studentized Residual“.

Ukoliko postoji „Outlier“ pored vrijednosti se nalazi znak *. U ovom slučaju slaganje rezultata pokusa i dobivenih modelskih vrijednosti je dobro u svim točkama osim u točki 1 gdje je odstupanje modelom dobivene vrijednosti u odnosu na stvarno izmjerene rezultate veće od graničnog, dakle postoji točka „Outlier“.

Relativno odstupanje modela u točki 1 u odnosu na stvarnu vrijednost pokusa je + 1,23 %. Bez obzira na „Outlier“ dobiveni model se prihvaća jer je slaganje sa stvarnim točkama pokusa dobro. Budući da je „Leverage“ za neke točke jednak jedan u tim točkama „Outlier“ nije definiran.

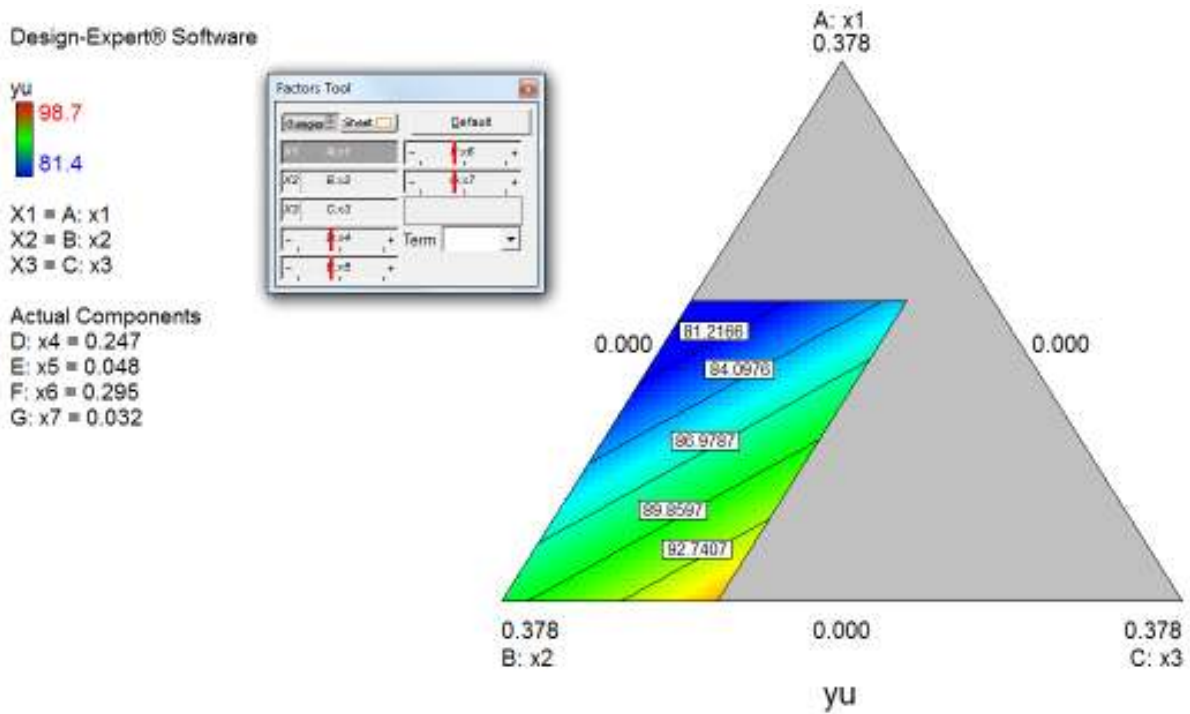
Izraz predstavlja matematički model za motorni oktanski broj:

$$\begin{aligned} y_u = & \\ & +34.32023 * x_1 \\ & +85.92283 * x_2 \\ & +141.25193 * x_3 \\ & +77.18010 * x_4 \\ & +87.75022 * x_5 \\ & +100.30083 * x_6 \\ & +116.92128 * x_7 \end{aligned}$$

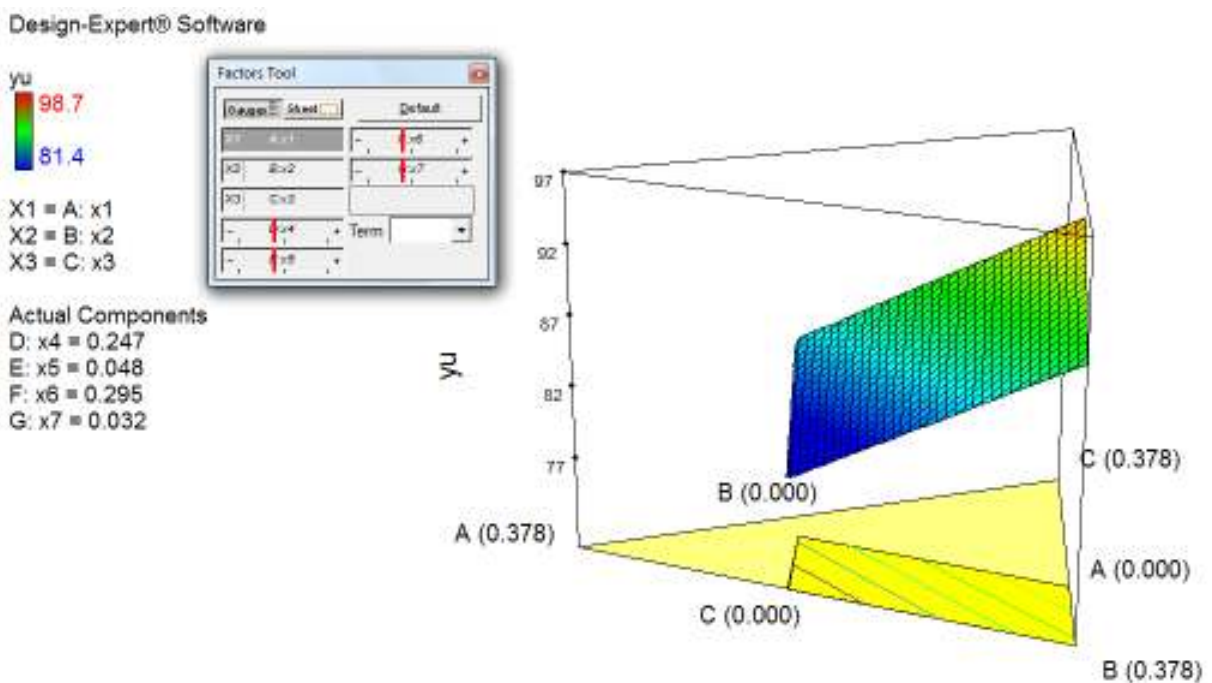
(5.17)

U ovom primjeru nemoguće je dati dvodimenzionalne i trodimenzionalne prikaze odzivne površine, jer je ovo smjesa koja se sastoji od sedam komponenata, i kao takvu bilo bi je potrebno prikazati u 6 – dimenzionalnom prostoru.

Međutim moguće je napraviti prostorni prikaz na način da se tri komponente smjese postave kao konstantne a da se četvrta mijenja. Na slikama 12. i 13. dan je prikaz dobivenog matematičkog modela za motorni oktanski broj. Kao konstante su postavljene komponente x_1, x_2, x_3 , a četvrta komponenta je x_4 , te je na taj način dan uvid u pseudo elementarni prostor rešetke.



SLIKA 12. DVODIMENZIONALNI GRAFIČKI PRIKAZ DOBIVENOG MATEMATIČKOG MODELA ZA MOTORNI OKTANSKI BROJ



SLIKA 13. TRODIMENZIONALNI GRAFIČKI PRIKAZ DOBIVENOG MATEMATIČKOG MODELA ZA MOTORNI OKTANSKI BROJ

5.5.1.2 OPTIMIZACIJA

Svaki model u analizi odziva daje informaciju kako se neka promatrana veličina mijenja u ovisnosti o promjeni sastava smjese, te je pritom moguće točno procijeniti promatranu veličinu uvrštavanjem udjela pojedinih komponenti smjese u matematički izraz za pojedini model.

Povećanjem promatranih veličina smjese dolazi do komplikacija u analizi, jer je potrebno istodobno analizirati više matematičkih modela odjednom. Iz tog razloga razvijeni su programski paketi koji imaju mogućnost numeričke ili grafičke optimizacije za ciljane vrijednosti ili raspon vrijednosti. Jedan od takvih alata je i Design-Expert.

5.5.1.2.1 NUMERIČKA OPTIMIZACIJA

Numeričkom optimizacijom ovim programskim paketom moguće je pronaći:

- za pojedinačni odziv koji sastav smjese daje minimalne ili maksimalne vrijednosti za određeno svojstvo
- za pojedinačni odziv koji sastavi smjesa daju vrijednosti za promatrano svojstvo unutar raspona vrijednosti
- optimalne smjese kombinacijom dva ili više odziva promatranih veličina

Specifičnost ovdje obrađenog primjera zahtjeva da se iskoriste što više komponenti, pa je za optimizaciju odabrana mogućnost pronalaska optimalne smjese kombinacijom dva ili više odziva promatranih veličina. Prvi korak pri ovoj vrsti optimizacije je odabir granica unutar kojih se promatrane veličine moraju nalaziti. Sama ocjena uspješnosti optimizacije dobiva se kroz „poželjnost“ („Desirability“), koja označava mjeru približavanja idealnom slučaju. Idealna „poželjnost“ iznosi 1, a ako je neka veličina nije unutar zadanih raspona tada „poželjnost“ iznosi 0. Rezultat numeričke optimizacije je jedan ili više sastava smjesa koji imaju najveću moguću vrijednost „poželjnosti“.

5.5.1.2.2 GRAFIČKA OPTIMIZACIJA

Temelj grafičke optimizacije je preklapanje dvodimenzionalnih odziva promatranih veličina. Svaki odziv ima označena područja unutar zadanih granica za taj isti odziv. Preklapanjem dvodimenzionalnih odziva svih promatranih veličina dolazi i do preklapanja područja zadanih granica, te iz toga proizlazi da je dio granica koji je zajednički za sve odzive područje optimalnih smjesa. Grafička optimizacije je provediva do optimizacije smjesa sa maksimalno tri komponente.

5.5.1.2.3 OPTIMIZACIJA MOTORNOG OKTANSKOG BROJA

TABLICA 11. KRITERIJI ZA OPTIMIZACIJU

| Komponente smjese | Raspon | Objašnjenje | Dodatni uvjet |
|---------------------------------|-----------|---|---------------|
| x_1 | 0-0,21 | raspon između minimalne i maksimalne izmjerene vrijednosti | |
| x_2 | 0-0,62 | | |
| x_3 | 0-0,12 | | |
| x_4 | 0-0,62 | | |
| x_5 | 0-0,12 | | |
| x_6 | 0-0,74 | | |
| x_7 | 0-0,08 | | |
| Mjereni odziv | Raspon | Objašnjenje | Dodatni uvjet |
| Motorni oktanski broj (y_u) | 81,4-98,7 | raspon između minimalne i maksimalne izmjerene vrijednosti odgovara, a idealno bi bilo da iznosi 95 | 95 |

Tablica prikazuje granice unutar kojih se promatrane veličine moraju nalaziti.

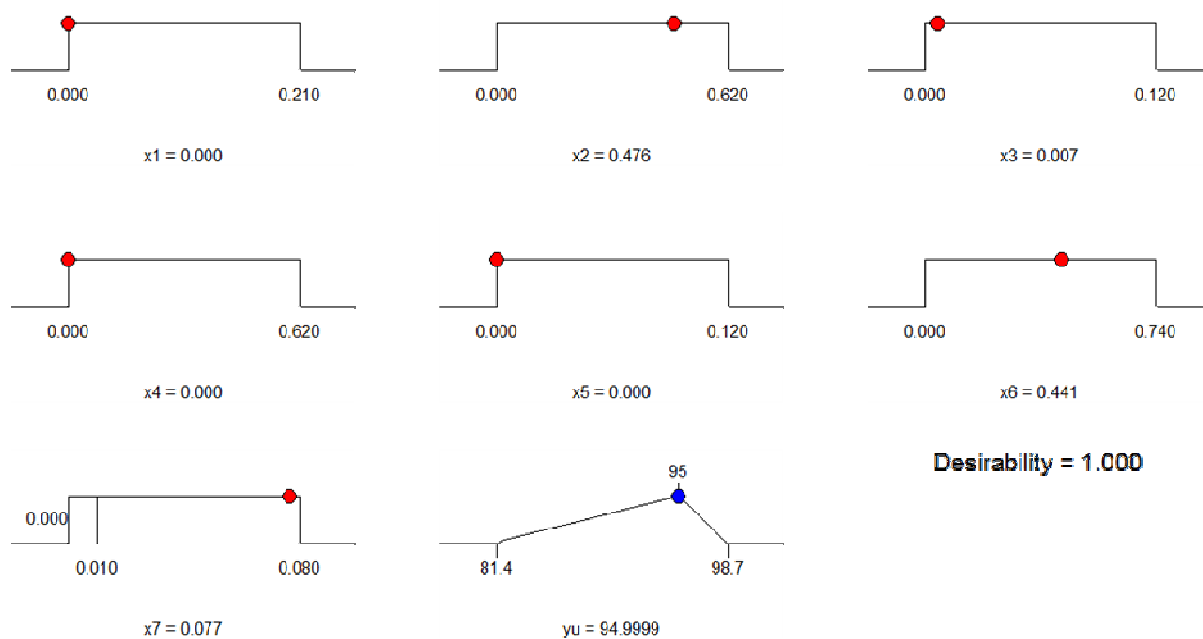
5.5.1.2.4 NUMERIČKA OPTIMIZACIJA

Za ovako postavljene uvjete program je ponudio 36 rješenja. Od toga 35 rješenja ima maksimalnu poželjnost što znači da je moguće dobiti optimalnu mješavinu s postavljenim uvjetima u 35 različitih kombinacija miješanja komponenata. 36-to rješenje ima poželjnost 95, 8 %. U nastavku će detaljno biti prikazano prvo rješenje.

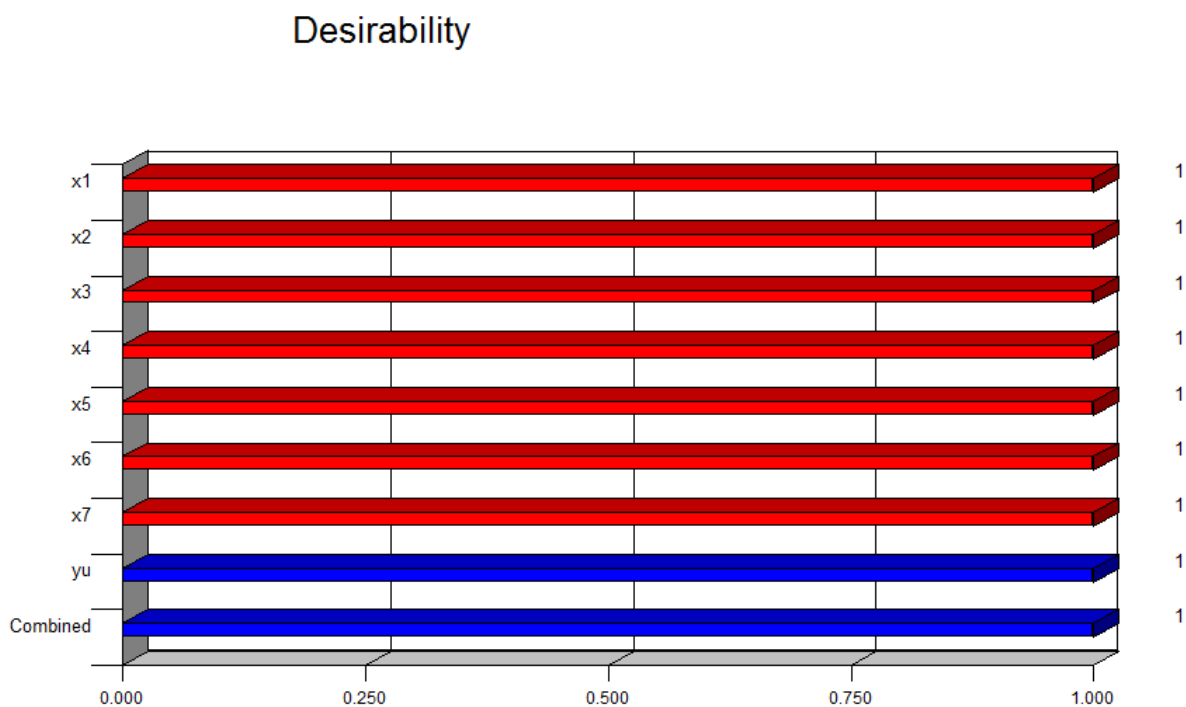
Izveštaj:

| Solutions | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|-------------|-------------|--------------|--------------|------------|-------|---------|--------------|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | | |
| Constraints | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name | Goal | Lower Limit | Upper Limit | Lower Weight | Upper Weight | Importance | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x1 | is in range | 0 | 0.21 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x2 | is in range | 0 | 0.62 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x3 | is in range | 0 | 0.12 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x4 | is in range | 0 | 0.62 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x5 | is in range | 0 | 0.12 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x6 | is in range | 0 | 0.74 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| x7 | is in range | 0 | 0.08 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| yu | is target = 95 | 81.4 | 98.7 | 1 | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Solutions | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Number | x1 | x2 | x3 | x4 | x5 | x6 | x7 | yu | Desirability | Selected | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.000 | 0.476 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.441 | 0.077 | 94.9999 | 1.000 | <u>Selected</u> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 0.012 | 0.023 | 0.000 | 0.127 | 0.120 | 0.703 | 0.015 | 94.9999 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 0.014 | 0.244 | 0.000 | 0.048 | 0.000 | 0.680 | 0.013 | 95.0002 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 0.096 | 0.000 | 0.102 | 0.093 | 0.080 | 0.629 | 0.000 | 95.0002 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 0.080 | 0.000 | 0.103 | 0.183 | 0.000 | 0.634 | 0.000 | 94.9998 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 0.000 | 0.401 | 0.017 | 0.000 | 0.115 | 0.395 | 0.072 | 95.0001 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 0.050 | 0.394 | 0.089 | 0.000 | 0.001 | 0.466 | 0.000 | 95 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 0.042 | 0.124 | 0.042 | 0.124 | 0.074 | 0.517 | 0.078 | 94.9998 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 0.000 | 0.000 | 0.043 | 0.333 | 0.018 | 0.555 | 0.052 | 94.9998 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 0.088 | 0.193 | 0.080 | 0.000 | 0.000 | 0.639 | 0.000 | 94.9999 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | 0.088 | 0.004 | 0.028 | 0.008 | 0.108 | 0.711 | 0.055 | 95.0002 | 1.000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

SLIKA 14. IZVJEŠTAJ NUMERIČKE OPTIMIZACIJE



SLIKA 15. „RAMP“ PRIKAZ



SLIKA 16. „BAR GRAPH“ PRIKAZ

5.5.1.2.5 GRAFIČKA OPTIMIZACIJA

U ovom slučaju grafička optimizacija nije moguća. Kao je što još prije navedeno , grafička optimizacija se u programskom paketu Design – Expert može napraviti za smjesu sa najviše tri komponente.

5.6 PRIMJER PRAKTIČNOG PRISTUPA NAMJEŠAVANJU

5.6.1 NAMJEŠAVANJE BENZINSKOG GORIVA

Sve komponente koje se koriste u namješavanju benzina, osim ukapljenog naftnog plina, moraju biti tekućine na sobnoj temperaturi, tako da gorivo brzo isparava u struji zraka u motoru, pri temperaturama između 35 i 200 °C. Također benzinske komponente moraju imati visoki oktanski broj u svrhu sprečavanja samozapaljenja goriva tijekom kompresije.

Oktanski broj ugljikovodika je funkcija njegovog kemijskog sastava. Ugljikovodici sa visokim postotkom ravnih lanaca parafina imaju vrlo niske oktanske brojeve. Primjerice, tako n-heptan (C₇H₁₆) ima točku ključanja od 98 ° C i istraživački oktanski broj 0. Olefini, aromati i parafini razgranatog lanaca imaju visoki oktanski broj. Benzin iz destilacije ima pravilan raspon vrijednosti točke vrenja zbog velikog postotka n-parafina, ali posjeduje relativno nizak oktanski broj u rasponu od 65 do 70. Traženi oktanski broj kreće se u rasponu od 85 do 95 ovisno o specifikacijama pojedine regije [9].

Benzin se namješava sa slijedećih rafinerijskih tokova:

- ukapljeni naftni plin (n-butan)
- lagani benzin s destilacije (LSR)
- Benzin iz procesa izomerizacije (izomerat)
- Lagani benzin iz procesa FFC-a (LCN)
- Teški benzin iz procesa FFC-a (HCN)
- Benzin iz katalitičkog reforminga (CAT)
- Benzin iz procesa alkilacije (ALK)
- Benzin iz procesa kokinga (CLN)
- MtBE

5.6.1.2 KOMPONENTE ZA NAMJEŠAVANJE BENZINA

Benzin iz procesa FCC-a

Vakumsko plinsko ulje može se desulfizirati u cilju smanjenja sumpora u FCC proizvodima. FCC je katalitički kreking vakumskog plinskog ulja za proizvodnju plina, laganog benzina (LCN), srednjeg benzina, laganih i teških komponenti za namješavanje loživog ulja, dekantiranih ulja za namješavanje loživog ulja iz FCC-a. Otprilike 43 % vakumskog plinskog ulja pretvara se u LCN, a 16 % se pretvara u teški benzin. LCN je osobito pogodan za namješavanje benzina sa istraživačkim oktanskim brojem 93 i motornim oktanskim brojem 81.

Benzin iz katalitičkog reforminga

Katalitički reforming je jedan od ključnih procesa za povećanje oktanskog broja. Reformat ima visoki sadržaj aromata sa visokim istraživačkim i motornim oktanskim brojem. Oktanski broj reformata može se povećati povećanjem težine od reakcija reformiranja. Većina reforming jedinica za proizvodnju benzina su dizajnirana za 95 do 100 oktanski reformat. Volumni postotak prinosa C5+ reformata je obično 80 % vol. Prinos se smanjuje sa povećanjem oktanskog broja.

Benzin iz procesa izomerizacije

Lagani benzin s destilacije ima nizak IOB, uglavnom niži od 70. Međutim, moguće ga je povećati izomerizacijom.

MtBE

MtBE se proizvodi reakcijom izobutilena sa metanolom. C4 iz FCC-a sa 10 do 20 vol % rabi se za proizvodnju MtBE. MtBE se rabi u namješavanju kako bi se djelomično zamijenili aromati, te se može koristiti do 11 vol.% u mješavini.

Negativan utjecaj MTBE-a očituje se u zagađenju podzemnih i površinskih voda, te je njegova upotreba pod istragom agencija za zaštitu okoliša.

Benzin iz procesa alkilacije

Alkilat posjeduje visoki oktanski broj. Proizvodi se reakcijom izobutilena sa izobutanom u prisutnosti sumporne kiseline. Reakcija alkilacije je gotovo trenutna i visoko egzotermna. Proces se provodi na temperaturama od 6 do 10 °C. Benzin iz procesa alkilacije ima IOB od 93 do 98 i MOB 90 do 95.

Ukapljeni naftni plin

Ukapljeni naftni plin (N – butan) ima IOB oko 95 i RVP 52 lb/in². Dodaje se u mješavinu radi dostizanja RVP specifikacija. Butan je najjeftinija benzinska komponenta. Benzinske mješavine najčešće sadrže 2 do 4 vol.% butana.

TABLICA 12. OPĆE KARAKTERISTIKE KOMPONENTI ZA NAMJEŠAVANJE BENZINSKOG GORIVA

| Svojstva | Jedinice | n-butan | izomerat | LCN | HCN | CR | ALK | CLN | MtB E | LSR |
|----------------|--------------------|---------|----------|-------|-------|-------|-----|------|----------|------|
| Gustoća | | 0,584 | 0,461 | 0,708 | 0,844 | 0,781 | 0,7 | 0,69 | 0,74 | 0,66 |
| IOB | | 95 | 84 | 92,9 | 95 | 96,4 | 96 | 74 | 116 | 68 |
| MOB | | 92 | 81,3 | 81,3 | 80,4 | 84,8 | 94 | 68,8 | 100 | 63 |
| RVP | lb/in ² | 51,92 | 8,4 | 8,4 | 0,4 | 9,5 | 6,2 | 13,1 | 9 | 10,1 |
| Aromati | vol% | 0 | 0 | 15 | 59 | 62,5 | 0 | 8 | 0,6 | 2,4 |
| Olefini | vol% | 0 | 0 | 35 | 10 | 1 | 0 | 56 | 0 | 0 |

Pri postupku optimiranja korištene su slijedeće karakteristike komponenti motornog benzina:

- Gustoća
- Istraživački oktanski broj (IOB)
- Motorni oktanski broj (MOB)
- Tlak para
- Količina sumpora
- Količina aromata
- Količina benzena

Linearno volumno aditivne komponente:

- Gustoća
- Istraživački oktanski broj
- Motorni oktanski broj
- Sadržaj aromata

Linearno težinski aditivne komponente:

- Količina sumpora

Karakteristike koje se ne namješavaju linearno moraju se pretvoriti u indeks.

Linearizacija je izvedena pomoću slijedećih jednažbi:

- Tlak para

$$RVI = RVP^{1,25}$$

(5.18)

TABLICA 13. OPTIMIZACIJA NAMJEŠAVANJA MOTORNOG BENZINA EUROSUPER 95

| medij | raspoloživo | | umiješano | udio | gustoća | IOB | MOB | tlak para | | sumpor | aromati | benzen |
|---------------------------|-------------|---------|-----------|-------|---------|---------|---------|-----------|--------|--------|---------|--------|
| | t/dan | t/dan | | | | | | wt% | kPa | | | |
| C44 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,590 | 85,000 | 75,000 | 505,504 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| PI5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,610 | 94,500 | 90,000 | 125,500 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| TFN | 756,93 | 741,79 | 741,79 | 57,77 | 0,732 | 92,615 | 82,655 | 56,408 | 0,002 | 23,928 | 0,912 | 0,912 |
| R3B | 354,56 | 347,4 | 347,4 | 27,07 | 0,856 | 107,492 | 94,987 | 4,070 | 0,000 | 90,321 | 0,452 | 0,452 |
| RBT | 157,43 | 152,3 | 152,3 | 11,86 | 0,645 | 82,291 | 72,718 | 85,000 | 0,000 | 0,687 | 0,632 | 0,632 |
| ALK | 26,66 | 26,126 | 26,126 | 2,04 | 0,698 | 94,600 | 92,400 | 55,000 | 0,000 | 0,100 | 0,000 | 0,000 |
| XNM | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,725 | 92,615 | 82,655 | 83,768 | 0,110 | 20,278 | 0,912 | 0,912 |
| CR4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,590 | 97,000 | 90,000 | 330,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| MTB | 354,56 | 16,23 | 16,23 | 1,26 | 0,746 | 110,000 | 106,000 | 56,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| ukupno | 1312,146 | 1283,85 | 1283,85 | 100 | 0,75 | 95,132 | 85,300 | 45,344 | 0,0012 | 35,000 | 0,725 | 0,725 |
| zadane vrijednosti | | | | | | | | | | | | |
| minimalna | | | | | 0,720 | 95,000 | 85,000 | 45,000 | | | | |
| maksimalna | | | | | 0,775 | | | 60,000 | 0,001 | 35,000 | 1,000 | 1,000 |

TABLICA 14. OPTIMIZACIJA NAMJEŠAVANJA MOTORNOG BENZINA EUROSUPER 95

| <i>medij</i> | raspoloživo | | umiješano | | udio | | gustoća | | IOB | MOB | tlak para | | sumpor | aromati | benzen |
|---------------------------|-------------|---------|-----------|--------|--------|------|------------------|------------------|--------|-------|-----------|------|--------|---------|--------|
| | t/dan | t/dan | t/dan | t/dan | wt% | wt% | t/m ³ | t/m ³ | | | kPa | wt% | | | |
| C44 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,59 | 75,00 | 505,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| PI5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,61 | 90,00 | 125,50 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| TFN | 641,9 | 633,1 | 53,08 | 82,66 | 56,41 | 0,73 | 82,66 | 56,41 | 0,002 | 23,93 | 0,91 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,91 |
| R3B | 355,63 | 350,75 | 29,43 | 94,99 | 4,07 | 0,86 | 94,99 | 4,07 | 0,00 | 90,32 | 0,45 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,45 |
| RBT | 158,86 | 156,68 | 13,13 | 72,72 | 85,00 | 0,64 | 72,72 | 85,00 | 0,00 | 0,69 | 0,63 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,63 |
| ALK | 26,666 | 25,465 | 2,15 | 92,40 | 55,00 | 0,70 | 92,40 | 55,00 | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| XNM | 0 | 0 | 0 | 82,66 | 83,77 | 0,73 | 82,66 | 83,77 | 0,11 | 20,28 | 0,91 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,91 |
| CR4 | 0 | 0 | 0 | 90,00 | 330,00 | 0,59 | 90,00 | 330,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| MTB | 26,883 | 26,465 | 2,21 | 106,00 | 56,00 | 0,75 | 106,00 | 56,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| ukupno | 1209,89 | 1192,45 | 100 | 85,11 | 49,02 | 0,74 | 85,11 | 49,02 | 0,0011 | 35,00 | 0,68 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,68 |
| zadane vrijednosti | | | | | | | | | | | | | | | |
| minimalna | | | | 85,00 | 45,00 | 0,72 | 85,00 | 45,00 | | | | | | | |
| maksimalna | | | | | 60,00 | 0,78 | | 60,00 | 0,001 | 35,00 | 1,00 | | | | 1,00 |

Vidljivo je iz Tablice 13. i Tablice 14. da u procesu optimizacije nisu uzete sve komponente i sve količine koje su na raspolaganju. Mapa namješavanja sa dostupnim raspoloživim kapacitetima nalazi se u Prilogu A.

Glavni cilj optimizacije namješavanja je bio dobiti maksimalnu količinu motornog benzina uz zadovoljavanje, normom propisanih vrijednosti glavnih značajki kvalitete. Međutim, vidljivo je iz rezultata optimizacije da se nisu u oba slučaja uspjele zadovoljiti normom Euro V propisane količine ukupnog sumpora u motornom gorivu. To je posljedica kvalitete komponenti koje su predviđene za namješavanje motornog benzina koji zadovoljava EURO IV normu.

Da su komponente namijenjene zadovoljavanju EURO IV norme možemo uočiti u sadržaju aromata koji je na samoj granici u oba slučaja.

Potrebno je istaknuti da nisu sve komponente ušle u proces namješavanja, nego su iskorištene u proizvodnji drugih proizvoda iz asortimana rafinerije. To je direktna posljedica zadovoljavanja ekoloških normi. Ujedno, može se uočiti da nisu sve komponente iskorištene u potpunosti, jer razina kvalitete motornog goriva EUROSUPER 95 to ne dozvoljava.

5.6.2 NAMJEŠAVANJE DIZELSKOG GORIVA

Dizelsko gorivo dostupno na benzinskim crpkama je mješavina mnogih komponenti iz rafinerijskih procesa. Namješavanje dizelskog goriva uglavnom se izvodi da se zadovolje specifikacije poput gustoće, količine sumpora, cetanskog broja, točke filtrabilnosti i kinematičke viskoznosti.

TABLICA 15. OPĆE KARAKTERISTIKE KOMPONENTI ZA NAMJEŠAVANJE DIZELSKOG GORIVA

| svojstva | jedinice | SRD | KERO | LCO | HCD | CD |
|-----------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| specifična težina | | 0,8495 | 0,786 | 0,8825 | 0,8488 | 0,879 |
| sumpor | Wt % | 1,29 | 0,103 | 0,24 | 0,036 | 0,79 |
| točka tečenja | °C | -12 | -57,2 | -25 | 4,44 | 3,38 |
| cetanski indeks | | 50,6 | | | 55 | |
| dizelski indeks | | 55,3 | 64 | 30,2 | | 30 |
| 50 % ASTM destilacija | °C | 286,12 | 188,89 | 282,77 | 313,33 | 322,23 |
| 95 % ASTM destilacija | °C | 330 | 222,77 | 351,11 | 376,67 | 377,23 |

Dizel gorivo se namješava sa slijedećih rafinerijskih tokova:

- Dizel sa destilacije (SRD)
- Kerozin (KERO)
- Laka komponenta za namješavanje dizelskog goriva (LCO)
- Dizel sa procesa hidrokrekinga
- Dizel sa procesa kokinga

U Tablici 16. i Tablici 17. Optimizacija namješavanja dizelskog goriva EURODIZEL prikazani su rezultati postupka optimiranja. Mapa namješavanja sa dostupnim raspoloživim kapacitetima nalazi se u Prilogu B. Isto tako unesene su i minimalne odnosno maksimalne vrijednosti pojedine karakteristike dizelskog goriva sukladno normi kvalitete.

Pri postupku optimiranja korištene su slijedeće karakteristike komponenti dizelskog goriva:

- Gustoća
- Količina sumpora
- Cetanski broj
- Točka filtrabilnosti (CFPP)
- Kinematička viskoznost
- Plamište.

Linearno volumno aditivne komponente:

- Specifična težina
- Cetanski broj

Linearno težinski aditivne komponente:

- Količina sumpora

Karakteristike koje se ne namješavaju linearno moraju se pretvoriti u indeks.

Linearizacija je izvedena pomoću slijedećih jednadžbi:

- Točka filtrabilnosti

$$CFPP = \exp \left(0,03 * \left(32 + \frac{9}{5} * PPT \right) \right) \quad (5.21)$$

- Plamište

$$FPI = 59580,9 * EXP \left((FLP * 1,8 + 32) * -0,041922 \right) \quad (5.22)$$

- Kinematička viskoznost

$$VI1 = \ln (\ln (V10 + 0,7)) \quad (5.23)$$

TABLICA 16. OPTIMIZACIJA NAMJEŠAVANJA MOTORNOG GORIVA EURO DIZEL

| <i>medij</i> | raspoloživo | umiješano | udio | gustoća | sumpor | cetanski indeks | CFPP | kinematička viskoznost | plamište |
|---------------------------|-------------|-----------|------------|------------------|---------|-----------------|----------|------------------------|----------|
| | t/dan | t/dan | % težinski | t/m ³ | wt% | | °C | cSt @ 40 °C | °C |
| H50 | 388,23 | 384,1 | 70 | 0,8224 | 0,0025 | 53,1638 | -7,96 | 2,702 | 63,295 |
| HD1 | 0 | 0 | 0 | 0,8277 | 0,1214 | 54,5803 | -13,6402 | 2,216 | 59,2 |
| HD2 | 0 | 0 | 0 | 0,8415 | 0,7449 | 52,7703 | -10,1065 | 2,4019 | 59,2 |
| H30 | 0 | 0 | 0 | 0,8163 | 0,0025 | 52,7954 | -10,1066 | 2,4039 | 63,29 |
| CLO | 164,6 | 164,6 | 30 | 0,85 | 0,0018 | 41,8 | -16 | 1,828 | 81,299 |
| LV1 | 0 | 0 | 0 | 0,8561 | 0,2874 | 64,3397 | 6,3585 | 4,8341 | 124,99 |
| LV2 | 0 | 0 | 0 | 0,8729 | 1,3728 | 53,1683 | 8,7337 | 5,5172 | 124,99 |
| ukupno | 552,83 | 548,7 | 100 | 0,8393 | 0,00192 | 50,3944 | -10,067 | 2,9658 | 67,2441 |
| zadane vrijednosti | | | | | | | | | |
| minimalna | | | | 0,82 | | 46 | -15 | 2 | 55 |
| maksimalna | | | | 0,86 | 0,001 | | | 4,5 | |

TABLICA 17. OPTIMIZACIJA NAMJEŠAVANJA MOTORNOG GORIVA EURODIZEL

| <i>medij</i> | raspoloživo | umiješano | udio | gustoća | sumpor | cetanski indeks | CFPP | kinematička viskoznost | plamište |
|---------------------------|-------------|-----------|------------|------------------|--------|-----------------|----------|------------------------|----------|
| | t/dan | t/dan | % težinski | t/m ³ | wt% | | °C | | |
| H50 | 320,8 | 319,5 | 77,2 | 0,8224 | 0,0025 | 53,1638 | -7,96 | 2,702 | 63,295 |
| HD1 | 0 | 0 | 0 | 0,8277 | 0,1214 | 54,5803 | -13,6402 | 2,216 | 59,2 |
| HD2 | 0 | 0 | 0 | 0,8415 | 0,7449 | 52,7703 | -10,1065 | 2,4019 | 59,2 |
| H30 | 0 | 0 | 0 | 0,8163 | 0,0025 | 52,7954 | -10,1066 | 2,4039 | 63,29 |
| CLO | 95,5 | 94,38 | 22,8 | 0,85 | 0,0018 | 41,8 | -16 | 1,828 | 81,299 |
| LV1 | 0 | 0 | 0 | 0,8561 | 0,2874 | 64,3397 | 6,3585 | 4,8341 | 124,99 |
| LV2 | 0 | 0 | 0 | 0,8729 | 1,3728 | 53,1683 | 8,7337 | 5,5172 | 124,99 |
| ukupno | 416,3 | 413,88 | 100 | 0,8214 | 0,0019 | 49,33 | -12,404 | 2,64 | 64,903 |
| zadane vrijednosti | | | | | | | | | |
| minimalna | | | | 0,82 | | 46 | -15 | 2 | 55 |
| maksimalna | | | | 0,86 | 0,001 | | | 4,5 | |

Iz Tablica 16. i 17. Optimizacija namješavanja dizelskog goriva EURODIZEL također možemo uočiti da se nije uspjela zadovoljiti EURO V kvaliteta.

Kao što smo napomenuli ranije, to je također posljedica kvalitete komponenti koje su predviđene za namješavanje dizelskog goriva koje zadovoljava EURO IV normu. Sve dostupne komponente nisu iskorištene u potpunosti jer razina kvalitete dizelskog goriva EURODIZEL to ne dozvoljava.

U prvom slučaju namješano je 548,7 tona dizelskog goriva dnevno, što je vidljivo iz Tablice 16., a u Tablici 17. može se uočiti da je namješano 413,88 tona dizelskog goriva dnevno.

6. ZAKLJUČAK

Temeljem zadatka za diplomski rad pod naslovom: OPTIMIRANJE SMJESA U PROIZVODNJI DIZELSKIH I BENZINSKIH GORIVA moguće je izvesti slijedeće zaključke:

- Norme u proizvodnji motornih goriva evidentno su sve strože. Potrebno je posebno istaknuti da je normama naročito ograničena količina sumpora u svim vrstama goriva
- Postoji potreba za uvođenjem tehnologija koje će omogućiti proizvodnju motornih goriva sukladnih važećim normama kvalitete, osobitu u području zadovoljavanja količine sumpora
- Potrebno je ostvariti preglednu proizvodnju koja će ostvarivati minimalne utroške resursa
- Optimiranje namješavanja kroz simulacije omogućuje da se proizvodnja odvija sukladno normama uz minimalne moguće štetne emisije
- Stvaranjem optimalnih receptura namješavanja poluproizvoda u gotove proizvode osigurava se zadovoljavanje tražene kvalitete motornih goriva

Rastuća konkurencija na tržištu u kombinaciji sa evidentno sve rigoroznijim ekološkim normama, stavlja na proizvođače naftnih proizvoda nove poslovne izazove. Proizvođači naftnih proizvoda ujedno se suočavaju sa negativnom društvenom klimom proizašlom iz rastuće svijesti o ekologiji.

Učestala zagađenja okoliša, nesreće na radu i požari neminovni su u procesnim postrojenjima takve prirode, te je potrebno stvoriti okruženje koje će proizvodni proces staviti pod kontrolu, omogućiti stvaranje proizvoda sukladnog normama i svesti ekološke incidente na minimum. Možemo izvesti zaključak da je rastuća svijest o ekologiji postavila fokus proizvođača na ekološki prihvatljiva goriva sa niskim udjelom sumpora.

Da bi se to postiglo, potrebno je postaviti strategiju poslovanja koja će omogućiti djelotvorno praćenje proizvodnje i pravovremene reakcije na novonastale promjene. Metode 6 σ poslovnog pristupa primjenjive su i na rafinerije.

Prvi korak uspostavljanju takve proizvodnje je identifikacija slabih točaka proizvodnje, bilo u pogledu opreme ili ljudi. Ukratko, potrebno je kreirati kulturu fokusiranu na zadovoljavanje potreba postojećih norma motornih goriva.

Sam proizvodni proces mora polaziti od visokih preciznosti i smanjenja odstupanja. Da bi uspjeli napraviti takav proizvodni proces, potrebno je proces pratiti kroz vrijeme, te sustavno podatke o procesu odlagati u bazu iz koje će biti moguće te podatke iskoristi.

Smanjenje odstupanja moguće je postići praćenjem zbijanja u smjesama goriva, odnosno komponentama.

Smjernice 6σ temelje se na identifikaciji proizvoda i zahtjeva na isti, kupaca, dobavljača, definiranju procesa, mjerenju uspješnosti, te osiguravanju kontinuiranog napretka. Uporabom alata poput pareto dijagrama, histograma i dr. ostvaruje se preglednost proizvodnog procesa i njegovo kontinuirano unaprjeđenje. Kontrola kvalitete temeljena na točnosti izvješća i dolaskom izvješća na vrijeme osigurat će točnost raspoređivanja i smanjenje zaliha.

Kako bi osigurali kontinuirano unaprjeđenje razvoja rafinerije koja bi bila sposobna proizvoditi moderna goriva sa niskim udjelom sumpora potrebno je izvršiti optimalan odabir novih tehnologija koje bi se uklopile u postojeći rafinerijski sustav, odnosno postaviti čvrste osnove određenih parametara kako bi se mogli usredotočiti na relativno mali broj mogućih rješenja. Činjenica je da postojećim instaliranim postrojenjima nije moguće postići zahtijevane norme kvalitete goriva.

Ovim diplomskim radom dan je uvid u važnost optimiranja namješavanja motornih goriva. Optimiranje namješavanja zauzima važno mjesto u rafinerijskim procesima jer osigurava poveznicu između tehničko tehnoloških mogućnosti u odnosu na ekonomski aspekt proizvodnje.

7. LITERATURA

- [1] Wikipedia URL: http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards
- [2] F. Novak, Optimizacija proizvodnje naftnih proizvoda s obzirom na zahtjeve kvalitete – magistarski rad, Zagreb 2009.
- [3] D. Vučina, Metode inženjerske numeričke optimizacije, FESB, Split, 2005
- [4] L. Neralić, Uvod u matematičko programiranje 1
- [5] Inženjerski priručnik 4, Školska knjiga, Zagreb, 2002.
- [6] Č. Olujić, Dinamičko programiranje - interna zbirka zadataka
- [7] ERTC Blending Training Course, Brussels 2008
- [8] J. A. Cornell, Experiments with mixtures, John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- [9] S. Parkash, Petroleum Fuels Manufacturing Handbook, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2010

PRILOG A

TABLICA A 1 MAPA NAMJEŠAVANJA BENZINSKOG GORIVA EUROSUPER 95

| Component to Blend | Tons/Month | Wt% | Inspections for Limiting Qualities | ARO |
|--------------------|---------------|---------------|------------------------------------|---------|
| MTB | | | | |
| MTBE | 805 | 2,22 | | 0,0000 |
| ALK | 800 | 2,20 | | 0,1000 |
| TFN | 19.257 | 53,05 | | 23,9280 |
| RBT | 4.766 | 13,13 | | 0,6467 |
| R3B | 10.669 | 29,39 | | 84,9936 |
| Total | 36.298 | 100,00 | | |

| Component Excluded | Inspections for Limiting Qualities | ARO |
|--------------------|------------------------------------|---------|
| PI5 | | |
| CR4 | | 0,0000 |
| XNM | | 0,0000 |
| C44 | | 20,2780 |
| | | 0,0000 |

| Product Qualities | Minimum | Maximum |
|-------------------|----------|----------|
| RVI | 116,5509 | 166,9895 |
| RVP | 45,0000 | 60,0000 |
| RON | 95,2000 | |
| MON | 85,2000 | |
| MMT | 17,0000 | 18,0000 |
| SPG, t/m3 | 0,7200 | 0,7750 |
| SUL | | 0,0050 |
| BNZ | | 1,0000 |
| ARO | | 35,0000 |
| OXY | | 2,7000 |
| OLE | | 18,0000 |
| E07 | 20,0000 | 48,0000 |
| E10 | 46,0000 | 71,0000 |
| E15 | 75,0000 | |
| E18 | 85,0000 | |
| E21 | 100,0000 | |

TABLICA A 2 MAPA NAMJEŠAVANJA BENZINSKOG GORIVA EUROSUPER 95

| Component to Blend | Tons/Month | Wt% | Inspections for Limiting Qualities | ARO |
|--------------------|---------------|---------------|------------------------------------|---------|
| MTB | | | | |
| MTBE | 497 | 1,26 | | 0,0000 |
| ALK | 800 | 2,03 | | 0,1000 |
| TFN | 22.708 | 57,68 | | 23,9280 |
| RBT | 4.723 | 12,00 | | 0,6467 |
| R3B | 10.637 | 27,02 | | 84,9936 |
| Total | 39.365 | 100,00 | | |

| Component Excluded | Inspections for Limiting Qualities | ARO |
|--------------------|------------------------------------|---------|
| PI5 | | |
| CR4 | | 0,0000 |
| XNM | | 0,0000 |
| C44 | | 20,2780 |
| | | 0,0000 |

| Product Qualities | Minimum | Maximum |
|-------------------|----------|----------|
| RVI | 116,5509 | 166,9895 |
| RVP | 45,0000 | 60,0000 |
| RON | 95,2000 | |
| MON | 85,2000 | |
| MMT | 17,0000 | 18,0000 |
| SPG, t/m3 | 0,7200 | 0,7750 |
| SUL | | 0,0050 |
| BNZ | | 1,0000 |
| ARO | | 35,0000 |
| OXY | | 2,7000 |
| OLE | | 18,0000 |
| E07 | 20,0000 | 48,0000 |
| E10 | 46,0000 | 71,0000 |
| E15 | 75,0000 | |
| E18 | 85,0000 | |
| E21 | 100,0000 | |

PRILOG B

TABLICA B 1 MAPA NAMJEŠAVANJA BENZINSKOG GORIVA EURODIZEL

| Component to Blend | Tons/Month | Wt% |
|--------------------|---------------|---------------|
| H50 | 11.647 | 70,23 |
| CLO | 4.938 | 29,77 |
| Total | 16.585 | 100,00 |

| Product Qualities | Minimum | Maximum |
|-------------------|---------|----------|
| SPG | 0,8200 | 0,8450 |
| SUL+ | | 0,0050 |
| CON+ | | 0,3000 |
| E25 | | 65,0000 |
| E35 | 85,0000 | |
| E37 | 98,0000 | |
| FPI | | 245,5028 |
| FLP* | 54,9956 | |
| CBI | 46,0000 | |
| CFI | | 3,6111 |
| CFP* | | 6,0000 |
| V14 | -0,0068 | |
| V40* | 2,0000 | |

TABLICA B 2 MAPA NAMJEŠAVANJA BENZINSKOG GORIVA EURODIZEL

| Component to Blend | | Tons /Month | Wt% |
|--------------------|------------------|---------------|---------------|
| H50 | HDS 500 H`trd GO | 9.624 | 77,06 |
| CLO | H`trd Coker LGO | 2.865 | 22,94 |
| | Total | 12.489 | 100,00 |

| Product Qualities | Minimum | Maximum |
|-------------------|---------|----------|
| SPG | 0,8200 | 0,8450 |
| SUL+ | | 0,0050 |
| CON+ | | 0,3000 |
| E25 | | 65,0000 |
| E35 | 85,0000 | |
| E37 | 98,0000 | |
| FPI | | 245,5028 |
| FLP* | 54,9956 | |
| CBI | 46,0000 | |
| CFI | | 3,6111 |
| CFP* | | 6,0000 |
| VI4 | -0,0068 | |
| V40* | 2,0000 | |