

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**



**Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιετήρων**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ : ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΝΤΗΖΕΛ ΜΕ**  
**ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΩΝ**  
**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ**

**ΣΟΥΡΛΙΓΚΑΣ ΣΤΑΥΡΟΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ**  
**Ν. ΒΑΡΟΤΣΗΣ**  
**Χ. ΦΩΤΕΙΝΟΠΟΥΛΟΣ**

**ΛΕΚΤΟΡΑΣ (ΕΠΙΒΕΠΩΝ)**  
**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**Project Manager, Motor Oil Hellas**

**ΧΑΝΙΑ**  
**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2004**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και στο χημείο του διυλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL (HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε..

Κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής, ο υποψήφιος είχε την ευκαιρία να συνεργαστεί με μέρος του επιστημονικού προσωπικού του τμήματος και του διυλιστηρίου και να αποκομίσει ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνικών γνώσεων, πάνω σε θέματα χημειομετρίας, μοντελοποίησης και χημικών διεργασιών.

Καταρχήν εκφράζονται θερμές ευχαριστίες στον κ.κ. Νικόλαο Πασαδάκη, επιβλέποντα της εργασίας αυτής, που με τις συμβουλές του και την πολύτιμη καθοδήγηση του, κατέστη δυνατή η εκπόνηση και η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον καθηγητή κ.κ. Νικόλαο Βαρότση και τον κ.κ. Χαράλαμπο Φωτεινόπουλο, Project Manager της εταιρείας Motor Oil (Hellas), που είχαν την καλοσύνη να την αξιολογήσουν. Ιδιαίτερως, τον κ.κ. Φωτεινόπουλο θα πρέπει να τον ευχαριστήσω για τις συμβουλές και την βοήθεια που προσέφερε κατά την διάρκεια λήψης των πειραματικών μετρήσεων στο διυλιστήριο.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους του εργαστηρίου κα. Ελένη Χαμηλάκη, τον κ.κ. Βασίλειο Γαγάνη και τον κ.κ. Δημήτριο Μαρινάκη, για την βοήθεια και τις συμβουλές που προσέφεραν, τόσο στο πειραματικό σκέλος της παρούσας εργασίας, όσο και στο σκέλος της επεξεργασίας.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στους ανθρώπους της Motor Oil (Hellas) κ.κ. Στυλιανό Παπαδόπουλο (Τμηματάρχης Χημείου), κα. Μαρία Καρυώτη, κ.κ. Παναγιώτη Κοτσόκολο, κ.κ. Σπύρο Σοφό, κ.κ. Βασίλειο Σιώκο, καθώς και στους ανθρώπους από τις βάρδιες του χημείου του διυλιστηρίου, που με την βοήθεια τους,

τις γνώσεις τους και την ανοχή τους κατέστη δυνατή της δειγματοληψίας και η εκπόνηση του πειραματικού μέρους της εργασίας, που διεξήχθη στο διυλιστήριο.

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «**Πρόβλεψη ιδιοτήτων του ντήζελ με χημειομετρική επεξεργασία υπέρυθρων φασματοσκοπικών δεδομένων**», κύριος στόχος ήταν να διερευνηθεί η δυνατότητα συσχέτισης των φασματοσκοπικών δεδομένων των καυσίμων ντήζελ με τις τιμές ορισμένων ιδιοτήτων τους και κατασκευαστούν μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων αυτών. Η διερεύνηση αυτή κατέληξε στο συμπέρασμα ότι, είναι εφικτή η συσχέτιση των δεδομένων της φασματικής απορρόφησης με τις τιμές ορισμένων ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ και με την βοήθεια της φασματοσκοπίας υπέρυθρου IR και διαφόρων πολυπαραμετρικών τεχνικών δημιουργήθηκαν μοντέλα πρόβλεψης ορισμένων σημαντικών ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, όπως:

- το ειδικό βάρος
- η καμπύλη απόσταξης
- το σημείο ροής
- το σημείο θολώσεως
- το σημείο αποφράξεως ψυχρού φίλτρου

Τα μοντέλα πρόβλεψης που δημιουργήθηκαν, δεν περιορίστηκαν αποκλειστικά στην πρόβλεψη ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, αλλά επεκτάθηκαν και στα συστατικά κλάσματα από τα οποία παράγονται τα καύσιμα αυτά.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 88 δείγματα καυσίμων ντήζελ και συστατικών τους κλασμάτων, τα οποία ελήφθησαν από τις εγκαταστάσεις των μονάδων παραγωγής του διωλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL (HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε..

Οι πολυπαραμετρικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης ήταν η παλινδρόμηση των κυρίων συνιστωσών PCR, η παλινδρόμηση των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS και τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης με όλες τις παραμετρικές μεθόδους ήταν ικανοποιητικά και παρουσιάζουν σχετικά μικρές τιμές σφαλμάτων, που σε αρκετές περιπτώσεις πλησιάζουν τις ακρίβειες των πρότυπων μεθόδων μέτρησης των ιδιοτήτων αυτών. Συνεπώς, ο στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας επετεύχθη.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι, η διαδικασία μέτρησης των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και οικονομικά επιβαρυντική για ένα διυλιστήριο, γίνεται σαφές ότι, η δημιουργία και η χρήση τέτοιων μοντέλων πρόβλεψης μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην εξοικονόμηση χρόνου και την ελάττωση του κόστους παραγωγής. Με την μέτρηση μιας ιδιότητας, όπως είναι η φασματική απορρόφηση και την χρήση ανάλογων αλγορίθμων, είναι δυνατόν να γίνει γρήγορα και οικονομικά η ακριβής πρόβλεψη ενός συνόλου των ιδιοτήτων αυτών των καυσίμων. Αυτό το εγχείρημα αποκτά ιδιαίτερη σημασία, αν ληφθεί υπ' όψιν, η δυνατότητα χρήσης τέτοιων αλγορίθμων ακόμα και για on-line παρακολούθηση των τιμών των ιδιοτήτων των καυσίμων στην παραγωγή.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1 NTHZEA (DIESEL FUEL)</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ιστορική επισκόπηση	1
1.4 Τύποι ντήζελ	6
<u>Ντήζελ κίνησης</u>	6
<u>Ντήζελ θέρμανσης</u>	9
<u>Ντήζελ ναυτιλίας (DFM)</u>	10
1.5 Διαδικασία παραγωγής του ντήζελ	11
1.6 Υδρογονοαποθείωση	13
1.7 Η οικονομική σημασία της παραγωγής του ντήζελ	17
 <b>2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΤΗΖΕΛ</b>	 <b>19</b>
2.1 Εισαγωγή	19
2.2 Ιδιότητες του ντήζελ	19
- Πυκνότητα	19
- Καμπύλη απόσταξης	22
- Σημείο θολώσεως	25
- Σημείο ροής	26
- Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	27
- Σημείο πήξεως	28
- Σημείο αναφλέξεως	29
- Περιεκτικότητα σε θείο	31
- Αριθμός κετανίου	31
- Δείκτης κετανίου	33
- Ιξώδες	35
2.3 Σημασία της μέτρησης των ιδιοτήτων σε πραγματικό χρόνο (on-line)	37
2.4 Ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ με δεδομένα από την φασματοσκοπία υπερύθρου IR	38
2.5 Περιγραφή των δειγμάτων της εργασίας	40

<b>3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ</b>	<b>42</b>
3.1 Γενικά	42
3.2 Ιστορική επισκόπηση φασματοσκοπίας υπερύθρου	42
3.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου	43
3.4 Οργανολογία υπερύθρου	50
3.5 Αρχές λειτουργίας φασματοσκοπίας FTIR	53
3.6 Περιγραφή συλλογής φασματοσκοπικών δεδομένων των δειγμάτων της εργασίας	56
3.9 Προεπεξεργασία φασματικών δεδομένων	58
 <b>4 ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ</b>	 <b>63</b>
4.1 Εισαγωγή	63
4.2 Βασικές έννοιες και μεγέθη της στατιστικής	64
4.3 Πολυπαραμετρικές μέθοδοι επεξεργασίας δεδομένων	70
4.3.1 Εισαγωγή	70
4.3.2 Σημασία της πολυπαραμετρικής ανάλυσης και βασικές έννοιες	71
4.3.3 Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR	74
4.3.4 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών PCA	78
4.3.5 Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών PCR	88
4.3.6 Μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS	90
4.4 Μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων του ντήζελ από την επεξεργασία φασματοσκοπικών δεδομένων του υπερύθρου IR με πολυπαραμετρικές μεθόδους	92
 <b>5 ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ</b>	 <b>94</b>
5.1 Εισαγωγή	94
5.2 Ορισμός του τεχνητού νευρώνα	95
5.3 Ορισμός του τεχνητού νευρωνικού δικτύου	96

<b>5.5 Αρχιτεκτονική δομή των τεχνητών νευρωνικών δικτύων</b>	<b>97</b>
<b>5.6 Λειτουργία των νευρώνων των τεχνητών νευρωνικών δικτύων</b>	<b>99</b>
<b>5.7 Λειτουργία τεχνητού νευρωνικού δικτύου</b>	<b>103</b>
<b>5.8 Εκπαίδευση τεχνητού νευρωνικού δικτύου</b>	<b>105</b>
5.8.1 Μέθοδοι εκπαίδευσης τεχνητών νευρωνικών δικτύων	105
5.8.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκπαίδευση ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου	106
5.8.3 Προσαρμογή των συντελεστών βάρους των συνάψεων	107
5.8.4 Αλγόριθμος back-propagation	108
<b>5.9 Η χρήση των νευρωνικών δικτύων στην πρόβλεψη ιδιοτήτων των καύσιμων ντήζελ από την φασματοσκοπία υπερύθρου IR</b>	<b>109</b>
<b>5.10 Μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων των καύσιμων ντήζελ με την χρήση τεχνητών νευρωνικών δικτύων</b>	<b>110</b>
5.10.1 Εισαγωγή στα μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων	110
5.10.2 Συνοπτική περιγραφή της διαδικασίας δημιουργίας των τεχνητών νευρωνικών δικτύων της εργασίας	110
5.10.3 Κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης	115
 <b>6 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ</b>	 <b>116</b>
6.1 Εισαγωγή	116
6.2 Επισκόπηση εργασιών που επιτελέστηκαν με πολυπαραμετρικές μεθόδους και τεχνητά νευρωνικά δίκτυα	116
6.3 Συμπεράσματα από την επισκόπηση της βιβλιογραφίας	128
 <b>7 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΑΛΓΟΡΙΘΜΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΝΤΗΖΕΛ</b>	 <b>129</b>
7.1 Μοντέλα πρόβλεψης με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους PCR και PLS	129
7.1.1 Μοντέλα πρόβλεψης ειδικού βάρους sp.gr.	129
7.1.2 Μοντέλα πρόβλεψης του σημείου ροής	136
7.1.3 Μοντέλα πρόβλεψης του σημείου θολώσεως	142



7.1.4 Μοντέλα πρόβλεψης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου	149
7.1.5 Μοντέλα πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης	156
7.1.5.1 Μοντέλα πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP	156
7.1.5.2 Μοντέλα πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης	162
7.1.5.3 Μοντέλα πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP	181
7.1.5.4 Συνόψιση των αποτελεσμάτων των μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης	188
<b>7.2 Μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων με τεχνητά νευρωνικά δίκτυα</b>	<b>190</b>
7.2.1 Μοντέλο πρόβλεψης ειδικού βάρους	190
7.2.2 Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου θολώσεως	194
7.2.3 Μοντέλο πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης	197
<b>7.3 Συμπεράσματα των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων του ντήζελ</b>	<b>213</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	<b>215</b>
<b>Παράδειγμα αλγορίθμου ενός ΤΝΔ της εργασίας</b>	<b>215</b>
<b>Παράθεση νομογραμμάτων και τύπων των μεγεθών ακρίβειας         της πρότυπης μεθόδου απόσταξης και του σημείου απόφραξης         ψυχρού φίλτρου</b>	<b>217</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>220</b>



# 1 NTHZEA (DIESEL FUEL)

## 1.1 Εισαγωγή

Το ντήζελ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πετρελαϊκά προϊόντα με την μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά καυσίμων. Πήρε το όνομα του από τους ομώνυμους κινητήρες εσωτερικής καύσης στους οποίους χρησιμοποιείται, και που πρώτος κατασκεύασε το 1897 ο γερμανός μηχανικός Rudolf Diesel. Χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής ζωής, εξυπηρετώντας ανάγκες σε:

- **κίνηση** ως καύσιμο των πετρελαιοκινητήρων
- **θέρμανση** ως καύσιμο στους οικιακούς και βιομηχανικούς καυστήρες,
- **ενέργεια** ως καύσιμο των γεννητριών για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος
- **πρώτη ύλη** για την παραγωγή οργανικών προϊόντων, όπως πολυμερή, φάρμακα, κ.α.

Το ντήζελ διατίθεται στην Ελληνική αγορά σε τρεις τύπους, το ντήζελ κίνησης, το ντήζελ θέρμανσης και το ντήζελ ναυτιλίας.

## 1.2 Ιστορική επισκόπηση

Η ιστορία των καυσίμων ντήζελ αρχίζει στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όπου τα μεσαία αποστάγματα του πετρελαίου χρησίμευαν για την παραγωγή αερίου πόλης. Σε αυτά οφείλεται και η ονομασία των αποσταγμάτων αυτών και κατ' επέκταση του ντήζελ ως gasoil. Με την πάροδο των ετών και την εφεύρεση του κινητήρα εσωτερικής καύσης που λειτουργούσε με συμπίεση του καυσίμου, τα μεσαία αποστάγματα βρήκαν νέα χρήση. Μέχρι το τέλος του Α' παγκοσμίου πολέμου δεν υπήρξε καμία ουσιαστική εξέλιξη στον τομέα των καυσίμων ντήζελ, καθώς οι μηχανές που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε ήταν βαριές, αργόστροφες και χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις στην ποιότητα καυσίμου.

Η περιορισμένη διαθεσιμότητα της βενζίνης στην Γερμανία μετά το 1918 [1], έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη των κινητήρων ντήζελ, κυρίως για οδικές μεταφορές (MAN, Daimler-Benz). Την εποχή του Β' παγκοσμίου πολέμου οι Γερμανοί ανέπτυξαν σημαντικά τους κινητήρες ντήζελ χρησιμοποιώντας τους ακόμα και στην αεροπορία (βομβαρδιστικά αεροσκάφη Jungers). Στα χρόνια που ακολούθησαν επήλθε περαιτέρω

βελτίωση των κινητήρων ντήζελ που είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία υψηλόστροφων κινητήρων μεγαλύτερης ισχύος. Με την ανάπτυξη αυτών των κινητήρων τέθηκαν και οι πρώτες προδιαγραφές στην ποιότητα των ντήζελ. Τα νέα ντήζελ είχαν χαμηλό ιξώδες και περιορισμένη περιεκτικότητα σε προϊόντα πυθμένα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, που μέχρι τότε αποτελούσαν βασικά συστατικά αυτών των καυσίμων. Παράλληλα, τέθηκε για πρώτη φορά και το θέμα της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου.

Στην δεκαετία του '60 τέθηκαν αυστηρότερες προδιαγραφές στις τιμές του ιξώδους και της περιεκτικότητας σε θείο και ανεπιθύμητες ουσίες (νερό, υπόστημα, τέφρα). Παράλληλα το πρόβλημα της δημιουργίας κρυστάλλων παραφίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στην θέσπιση προδιαγραφών που χαρακτηρίζουν την ρεολογική συμπεριφορά του ντήζελ σε αυτές [1]. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν το σημείο ροής και το σημείο θολώσεως ως δείκτες της ρεολογικής συμπεριφοράς των καυσίμων ντήζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τότε ήταν που άρχισε και η διακίνηση διαφορετικών τύπων ντήζελ ανά εποχή, λόγω των διαφορετικών απαιτήσεων των χειμερινών και θερινών περιόδων. Η χρήση των ντήζελ σε περιοχές με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Σκανδιναβικές χώρες, Καναδάς, Βόρειες ΗΠΑ, Ρωσία), οδήγησε στην ανάπτυξη και χρήση προσθέτων που βελτίωναν τις ρεολογικές ιδιότητες, περιορίζαν τον διαχωρισμό και την δημιουργία κρυστάλλων των παραφινών και επέτρεπαν την χρήση των καυσίμων αυτών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σημείο ροής και το σημείο θολώσεως αποδείχτηκαν με τον χρόνο ανεπαρκή για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έτσι, εισήχθηκε μια νέα ιδιότητα μέτρησης της συμπεριφοράς των καυσίμων ντήζελ, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point).

Σήμερα, η ποιότητα του ντήζελ καθορίζεται από προδιαγραφές που έχουν θεσμοθετηθεί από διεθνείς και εθνικούς οργανισμούς επιφορτισμένους με τον έλεγχο της ποιότητας των καυσίμων. Οι προδιαγραφές αυτές συνίστανται σε περιορισμούς και αυστηρά καθορισμένα όρια τιμών ιδιοτήτων που έχουν να κάνουν με :

- 1) **την ποιότητα ανάφλεξης** (αριθμός και δείκτης κετανίου, πτητικότητα)
- 2) **τις ρεολογικές ιδιότητες** (ιξώδες, σημείο ροής, σημείο θολώσεως, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου κ.α.)

**3) την περιεκτικότητα σε ανεπιθύμητες ενώσεις, ουσίες και στοιχεία** (θείο, τέφρα, εξανθράκωμα, υπόστημα κ.α.)

Η ευρύτατη χρήση προσθέτων στα καύσιμα ντήζελ για την εξασφάλιση των απαιτούμενων προδιαγραφών της αγοράς είναι ευρέως διαδεδομένη πρακτική και επικεντρώνεται κυρίως στο ντήζελ κίνησης. Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα βελτιωτικά ροής που χρησιμοποιούνται τόσο τους χειμερινούς, όσο και τους θερινούς μήνες. Επίσης, χρησιμοποιούνται βελτιωτικά του αριθμού κετανίου σε καύσιμα τα οποία δεν πληρούν τις προδιαγραφές της αγοράς όσον αφορά την ποιότητα ανάφλεξης, γιατί έχουν προέλθει, είτε από ναφθενικό αργό πετρέλαιο, είτε από χρήση πυρολυμένων gasoil.

Μια καινούργια τάση, η οποία έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται από τις μεγάλες πετρελαϊκές εταιρείες, είναι η επιπλέον επεξεργασία των προϊόντων ντήζελ με στόχο την παρασκευή ειδικών καυσίμων υψηλών απαιτήσεων. Αυτά τα είναι τα λεγόμενα ντήζελ υψηλής ποιότητας (premium diesel), τα οποία με την χρήση κατάλληλων προσθέτων πληρούν πολύ υψηλότερες προδιαγραφές ποιότητας και προσφέρουν πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες από τα κοινά ντήζελ. Τέτοιες είναι καλύτερη συμπεριφορά σε ψυχρές συνθήκες, ευκολία στην εκκίνηση, προστασία από την φθορά και την φραγή των ακροφυσίων ψεκασμού, περιορισμένες εκπομπές ρύπων, μείωση του θορύβου κ.α..

### **1.3 Σύσταση του ντήζελ**

Το ντήζελ αποτελεί ένα μίγμα πετρελαϊκών κλασμάτων που παράγεται με ανάμιξη των διαθέσιμων πλευρικών κλασμάτων της απόσταξης (ατμοσφαιρικής και υπό κενό), με όρια απόσταξης από 150 °C έως 380 °C. Τα κλάσματα αυτά συνήθως αναφέρονται ως gasoil (Heavy και Light gasoil). Δευτερευόντως, στην παραγωγή του ντήζελ χρησιμοποιούνται και κλάσματα που προέρχονται από τις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης.

Τα πετρελαϊκά κλάσματα και οι συγκεντρώσεις τους στο τελικό προϊόν του ντήζελ διαφέρουν σε κάθε διωλιστήριο. Ακόμα και στο ίδιο διωλιστήριο δεν είναι συνεχώς

σταθερά και διαφοροποιούνται κάθε φορά που αλλάζουν οι συνθήκες και οι απαιτήσεις της παραγωγής ή της αγοράς.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα από τα κλάσματα που χρησιμοποιούνται στο διυλιστήριο της εταιρείας MOTOR OIL HELLAS (ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ) για την παραγωγή ντίζελ. Συγκεκριμένα, στο διυλιστήριο αυτό τα παραγόμενα καύσιμα ντίζελ αποτελούνται από τα ακόλουθα πετρελαϊκά κλάσματα:

-το **3ο πλευρικό κλάσμα** της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης (**gasoil**), το οποίο αποστάζει από τον 18<sup>ο</sup> δίσκο του πύργου της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης σε θερμοκρασία 251 °C – 259 °C [3], [4]

-το **4ο πλευρικό κλάσμα** της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης (**diesel oil**), το οποίο εξάγεται από τον 10<sup>ο</sup> δίσκο του πύργου της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης με θερμοκρασία εξαγωγής 312 °C - 315 °C.

-το **2ο πλευρικό κλάσμα** της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης, δηλαδή η **κηροζίνη (kerosene)**, το οποίο εξάγεται από τον 30<sup>ο</sup> δίσκο του πύργου κλασματικής απόσταξης με θερμοκρασία εξαγωγής 244 °C - 248 °C

-το **Light Vacuum Gas Oil (LVGO)** που είναι πλευρικό προϊόν της αποστακτικής στήλης κενού [3],[4]

-το **Light Cycle Oil (LCO)** που είναι πλευρικό προϊόν της αποστακτικής στήλης (fractionator) της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης.

-το **τελικό προϊόν ντίζελ** από τις δεξαμενές αποθήκευσης.

Η ποσοστιαία συμμετοχή του κάθε κλάσματος στην σύσταση του ντίζελ δεν είναι πάντα σταθερή. Ανάλογα με τον τύπο του ντίζελ και τις επιθυμητές ιδιότητες που έχουν τεθεί ως στόχος από τον σχεδιασμό της παραγωγής, καθορίζεται και η ποσοστιαία συμμετοχή κάθε κλάσματος. Παρακάτω, παρουσιάζεται ο πίνακας που δείχνει τα όρια στα οποία κυμαίνεται το ποσοστό συμμετοχής κάθε κλάσματος στην % κ. β. σύσταση του ντίζελ του διυλιστηρίου της MOTOR OIL (HELLAS):

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1</b>	
<b>Σύσταση του ντήζελ</b>	
<b>Κλάσμα</b>	<b>Ποσοστό συμμετοχής στην σύσταση</b>
	<b>% κ.β.</b>
Gasoil	28.1 - 44.6
Diesel Oil	17.4 - 44.5
Κηροζίνη	0 - 27
LVGO	4.7 - 5.6
LCO	5.6 - 16.2
Τελικό diesel	0 - 36.5

Από τον πίνακα 1.1 φαίνεται ότι τα κλάσματα του gasoil και του diesel oil αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της σύστασης του ντήζελ, καθώς συμμετέχουν πάντα και σε μεγάλες ποσότητες στην παραγωγή του. Τα υπόλοιπα κλάσματα χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες και όχι κατά συστηματικό τρόπο. Εξαίρεση αποτελεί το LVGO το οποίο συμμετέχει πάντα στην σύσταση του ντήζελ σε μικρές ποσότητες. Η ανάμιξη τελικού προϊόντος ντήζελ στην παραγωγή, γίνεται τόσο για λόγους επίτευξης των επιθυμητών ιδιοτήτων του παραγόμενου ντήζελ, όσο και για να αποφευχθεί η παραμονή του στις δεξαμενές αποθήκευσης για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Το ντήζελ περιέχει παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης, παρουσιάζει μικρές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά, δηλαδή ενώσεις κυρίως θείου και αζώτου, οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. Οι ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι κατάλληλοι για την παραγωγή ντήζελ με υψηλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μη ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα εάν αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Οι ολεφίνες και τα αρωματικά παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά έχουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης.

Το διυλιστήριο κατά την παραγωγή ενός προϊόντος ντήζελ κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών κλασμάτων που θα αναμιχθούν. Επειδή οι διάφοροι τύποι αργού πετρελαίου αποδίδουν προϊόντα με διαφορετικές τιμές ιδιοτήτων, τα διυλιστήρια επεξεργάζονται μια ποικιλία αργών πετρελαίων, ώστε να παράγονται τα απαραίτητα κλάσματα, που με κατάλληλη ανάμιξη τους θα δώσουν προϊόντα με τις επιθυμητές προδιαγραφές .

#### **1.4 Τύποι ντήζελ (Diesel fuel)**

Όπως προαναφέρθηκε το ντήζελ στην εμπορική του μορφή διατίθεται σε τρεις τύπους, ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής του, το **ντήζελ κίνησης**, το **ντήζελ θέρμανσης** και το **ντήζελ ναυτιλίας**. Οι προδιαγραφές (standards) κάθε τύπου καθορίζουν τα επιτρεπόμενα όρια (μέγιστα-ελάχιστα) των τιμών των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους.

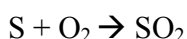
##### **Ντήζελ κίνησης**

Το ντήζελ κίνησης χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις μηχανές εσωτερικής καύσης τύπου diesel των πάσης φύσεως οχημάτων και επαγγελματικών μηχανημάτων. Παρουσιάζει την μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο κίνησης. Ο τύπος αυτός ντήζελ, λόγω του ότι προορίζεται να καλύψει τις ανάγκες, σε καύσιμο, μηχανών υψηλής απόδοσης και ευαισθησίας, χαρακτηρίζεται από σημαντικά αυστηρότερες προδιαγραφές από οποιονδήποτε άλλον τύπο. Οι προδιαγραφές του εξασφαλίζουν τις υψηλότερες τιμές των ιδιοτήτων ανάφλεξης (δείκτης κετανίου, αριθμός κετανίου), τις καλύτερες και πιο αυστηρά καθορισμένες τιμές ρεολογικών ιδιοτήτων (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες, σημείο ροής, σημείο θολώσεως, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου κ.α.) και τις μικρότερες συγκεντρώσεις σε ανεπιθύμητες ενώσεις, ουσίες και στοιχεία (περιεκτικότητα σε θείο S, αιωρούμενα σωματίδια, τέφρα, νερό κ.α.). Στα τελευταία χρόνια, οι περιορισμοί που επιβάλλονται, γίνονται τόσο για περιβαλλοντικούς όσο για λόγους προστασίας των μηχανών.

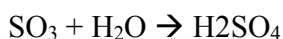


Ο συνδυασμός του μεγάλου αριθμού οχημάτων, τα οποία συνήθως κινούνται σε αστικό περιβάλλον και της επικινδυνότητας των ρύπων που παράγονται κατά την χρήση των καυσίμων, επιβάλλουν τον αυστηρό έλεγχο των καυσαερίων. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια από κυβερνητικούς και άλλους οργανισμούς επιφορτισμένους με την προστασία του περιβάλλοντος, να μειωθεί δραστικά η περιεκτικότητα σε βλαβερά για το περιβάλλον συστατικά (θείο, τολουόλιο, αιωρούμενα σωματίδια, τέφρα, μόλυβδος κ.α.) των καυσίμων, όσο και των ρύπων που αυτά εκλύουν κατά την χρήση τους (οξείδια του αζώτου, άνθρακα, θείου, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες PAH κ.α.). Μέσα αυτή την προσπάθεια εντάσσεται και η μείωση της περιεκτικότητας των καυσίμων ντήζελ σε ανεπιθύμητες ουσίες και ιδιαίτερα σε θείο S από την σύσταση τους, που επικεντρώνεται κυρίως στον τύπο του ντήζελ κίνησης. Σύμφωνα, με την Ελληνική και την Ευρωπαϊκή νομοθεσία του έτους 2001, η ανώτερη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε S στο ντήζελ κίνησης είναι 200 ppm, ενώ το έτος 2005 θα πρέπει να μειωθεί στα 50 ppm.

Τόσο οι περιβαλλοντικοί, όσο και οι τεχνικοί λόγοι που επιβάλλουν την μείωση του θείου στα καύσιμα ντήζελ, έχουν να κάνουν με την επικινδυνότητα των ενώσεων που αυτά σχηματίζουν κατά την καύση τους, ιδιαίτερα τα οξείδια ( $\text{SO}_x$ ). Το θείο περιέχεται στο ντήζελ κυρίως υπό την μορφή μερκαπτανών, θειολών, σουλφιδίων και δι σουλφιδίων και δευτερεύοντος σε μικρές συγκεντρώσεις υπό την μορφή θειοφαινίων, βενζοθειοφαινίων και διβενζοθειοφαινίων. Κατά την καύση του ντήζελ το περιεχόμενο θείο στις παραπάνω ενώσεις σχηματίζει οξείδια σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα οξείδια αυτά με την υγρασία του περιβάλλοντος σχηματίζουν όξινες ενώσεις, κυρίως  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σύμφωνα με την αντίδραση:



που είναι επίσης ιδιαίτερα επιβλαβείς τόσο για το περιβάλλον όσο και τις μηχανές. Το διοξείδιο του θείου είναι έντονα φυτοτοξικό και καταστρέφει την χλωροφύλλη των φυτών. Οι όξινες ενώσεις εισχωρούν στα εδάφη, τα νερά, τους φυτικούς και ζωικούς

οργανισμούς και μακροπρόθεσμα δημιουργούν προβλήματα. Συγκεκριμένα καταστρέφουν την χλωρίδα, μειώνουν του pH των εδαφών καθιστώντας τα πολύ όξινα (οξίνιση εδαφών) και ανίκανα να αναπτύξουν χλωρίδα, δηλητηριάζουν τους βιολογικούς οργανισμούς κ.α.

Στις μηχανές, το μεγαλύτερο μέρος των οξειδίων του θείου που δημιουργούνται κατά την καύση του ντίζελ, αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα από τις εξαγωγές των καυσαερίων. Ωστόσο, ένα μικρό μέρος αυτών αντιδρά με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα, που εισάγεται στους θαλάμους καύσης των μηχανών σχηματίζοντας όξινες ενώσεις, όπως  $H_2SO_4$ . Οι ενώσεις αυτές δημιουργούν διαβρώσεις και επικαθίσεις στα διάφορα μέρη των μηχανών με αποτέλεσμα την ταχεία φθορά τους. Παράλληλα, οι ρύποι αυτοί δημιουργούν προβλήματα στις διατάξεις καθαρισμού των καυσαερίων, όπως διαβρώσεις, επικαθίσεις σε φίλτρα (κυρίως σε βιομηχανικά φίλτρα), και απενεργοποίηση των καταλυτών (δηλητηρίαση). Ειδικά τα τελευταία χρόνια οι κατασκευάστριες εταιρείες οχημάτων και μηχανημάτων ακολουθούν μια πολιτική κατασκευής μηχανών, που απαιτούν συνεχώς καλύτερης ποιότητας και αυστηρότερων προδιαγραφών καύσιμα απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες ενώσεις. Αυτό γίνεται για λόγους προστασίας των μηχανών από την φθορά και για λόγους αύξησης της απόδοσης τους.

Οι προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης σύμφωνα με τα πρότυπα του Ελληνικού δημοσίου και της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2 [2]:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2</b>		
<b>ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ GASOIL ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΔΗΜΟΣΙΟΥ</b>		
<b>ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΚΙΝΗΣΗΣ</b>		
ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΟΡΙΑ ΤΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ 15 °C (Kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO-3675/1998 & ASTM D-1298 & IP-160	820-845
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ FL.P. (°C)	ISO-2719 & ASTM D-93 & IP-34	55 min
ΙΞΩΔΕΣ ΣΤΟΥΣ 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ISO-3104 & ASTM D-445 & IP-71	2-4.5
ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ CONRADSON (% κ.β.)	EN ISO-10370	0.3 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ (mg/kg)	EN ISO-8754/2000 & ASTM D-4294	200 max
ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. (°C)	EN 116 & IP-309	

Από 1-10 μέχρι 31-3		-5 max
Από 1-4 μέχρι 30-9		5 max
ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ (gr/m <sup>3</sup> )	EN ISO-12205 & ASTM D-2274	25 max
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΤΕΦΡΑ (% κ.β.)	EN ISO-6245 & ASTM D-482	0.01 max
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ (ASTM No) 3 ώρες στους 50 °C	EN ISO-2160 & ASTM D-130 & IP-154	No 1 max
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-4264 & ASTM D-4737	46 min
ΑΠΟΣΤΑΞΗ	EN ISO-3405/1998 & ASTM D-86 & IP-123	
Ανάκτηση στους 250 °C (% κ.ο.)		65 max
Ανάκτηση στους 350 °C (% κ.ο.)		85 min
Ανάκτηση στους 360 °C (% κ.ο.)		95 min
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (mg/kg)	EN 12662 & ASTM D-2276	24 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ (% κ.β.)	IP-391/1995	11 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ (mg/kg)	pr EN ISO 12937:1996	200 max
ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (WSD 1.4) στους 60 C (μm)	ISO 12156-1	460 max
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-5165/1998 & ASTM D-976 & IP-218	51 min

### **Ντήζελ θέρμανσης**

Το ντήζελ θέρμανσης είναι το καύσιμο, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως σε εγκατάστασεις θέρμανσης, όπως οι οικιακές και βιομηχανικές, αλλά και σαν βιομηχανικό καύσιμο (βιομηχανικοί κλίβανοι, κινητήρες). Ο τύπος αυτός του ντήζελ προορίζεται για εφαρμογές με μικρότερες απαιτήσεις ποιότητας και απόδοσης, ενώ το πλήθος των μηχανών που το χρησιμοποιούν είναι σημαντικά μικρότερο από αυτών που καταναλώνουν ντήζελ κίνησης. Έτσι, οι προδιαγραφές αυτού του τύπου είναι λιγότερο αυστηρές σε ποιότητα ανάφλεξης, στις τιμές των ρεολογικών ιδιοτήτων και στις μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ενώσεων, ουσιών και στοιχείων σε σχέση με το ντήζελ κίνησης. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως ανώτερη επιτρεπόμενη ποσότητα σε θείο S στο ντήζελ θέρμανσης είναι 2000 ppm. Το ντήζελ θέρμανσης για να διακρίνεται από το ντήζελ κίνησης και να αποφεύγεται η νοθεία του καυσίμου, περιέχει ιχνηθέτη (Φουρφουράλη, Yellow 124) καθώς και χρωστική ουσία (Sudan Red) που του δίνουν ένα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα. [1,2,3]

Οι προδιαγραφές του ντήζελ θέρμανσης σύμφωνα με τα πρότυπα του Ελληνικού δημοσίου και της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3 :

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3		
ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ GASOIL ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΔΗΜΟΣΙΟΥ		
ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ		
ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΟΡΙΑ ΤΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ 15 °C (Kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO-3675/1998 & ASTM D-1298 & IP-160	Αναφορά
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ FL.P. (°C)	ISO-2719 & ASTM D-93 & IP-34	55 min
ΙΞΩΔΕΣ ΣΤΟΥΣ 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ISO-3104 & ASTM D-445 & IP-71	6 max
ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ CONRADSON (% κ.β.)	EN ISO-10370 & ASTM D-189	0.3 max
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ (% κ.β.)	EN ISO-8754/2000 & ASTM D-4294	0.2 max
ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ P.P. (°C)	ASTM D-97	
Από 1-10 μέχρι 31-3		-9 max
Από 1-4 μέχρι 30-9		0 max
ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. (°C)	EN 116 & IP-309	
Από 1-10 μέχρι 31-3		-5 max
Από 1-4 μέχρι 30-9		+5 max
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΤΕΦΡΑ (% κ.β.)	EN ISO-6245 & ASTM D-482	0.02 max
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΛΚΟΥ (ASTM No)	EN ISO-2160 & ASTM D-130 & IP-154	No 3 max
3 ώρες στους 50 °C		
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-4264 & ASTM D-4737	40 min
ΑΠΟΣΤΑΞΗ	EN ISO-3405/1998 & ASTM D-86 & IP-123	
Ανάκτηση στους 350 °C (% κ.ο.)		85 min
ΧΡΩΜΑ	ASTM D-1500	3-5 (Κόκκινο)
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΗΜΜΑ (% κ.ο.)	ASTM D-1796	0.1 max
ΙΧΝΗΘΕΤΗΣ YELLOW 124 (mg/kg)		6

### **Ντήζελ ναυτιλίας (DFM)**

Το ντήζελ ναυτιλίας χρησιμοποιείται κυρίως σαν καύσιμο στην ακτοπλοΐα, στην βιομηχανία, αλλά ακόμα σε μηχανήματα τα οποία δεν έχουν αρκετά αυστηρούς περιορισμούς στην ποιότητα του καυσίμου και στην απόδοση. Ο τύπος αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο γεννητριών σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Χαρακτηρίζεται από λιγότερο αυστηρές προδιαγραφές σε σχέση με τους άλλους δύο τύπους, οι οποίες μεταφράζονται σε πολύ χαμηλότερες απαιτήσεις σε ποιότητα ανάφλεξης, σε όχι αυστηρά καθορισμένες τιμές ρεολογικών ιδιοτήτων και σε σχετικά υψηλές επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ενώσεων και στοιχείων.

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το ανώτερο επιτρεπόμενο ποσοστό σε θείο που δύναται να περιέχει το DFM είναι 10000 ppm.

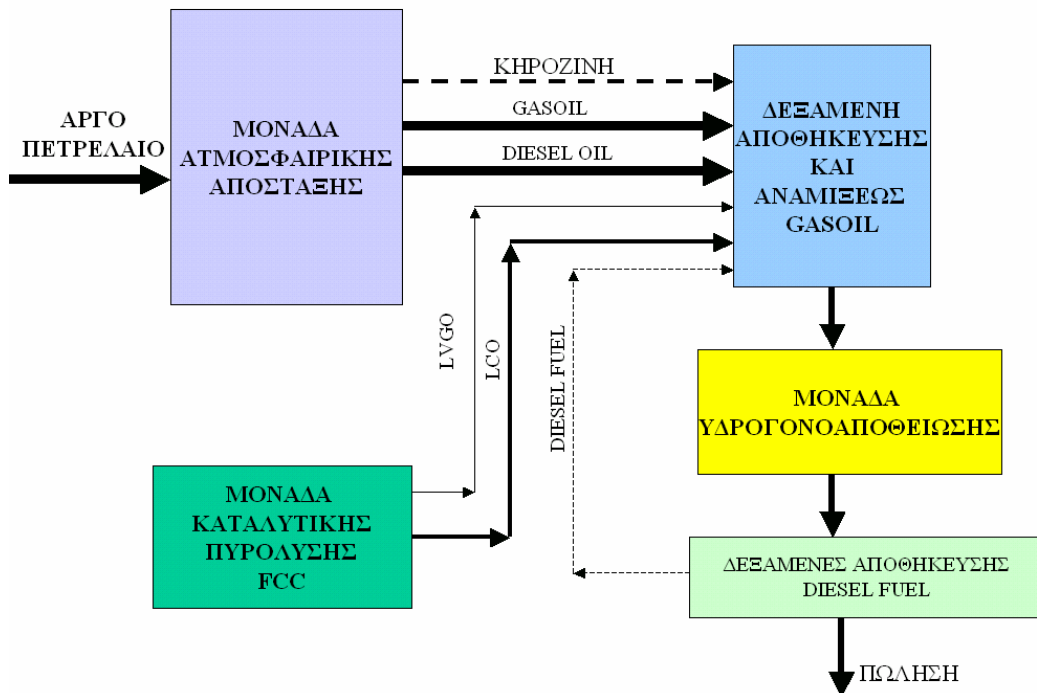
Οι προδιαγραφές του ντήζελ ναυτιλίας σύμφωνα με τα πρότυπα του Ελληνικού δημοσίου και της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 1.4 :

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4</b>			
<b>ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ GASOIL ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΔΗΜΟΣΙΟΥ</b>			
<b>ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ (DFM)</b>			
ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΟΡΙΑ ΤΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ 15 °C (Kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO-3675/1998 & ASTM D-1298 & IP-160	880 max	
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ FL.P. (°C)	ISO-2719 & ASTM D-93 & IP-34	62 min	
ΙΞΩΔΕΣ ΣΤΟΥΣ 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	ISO-3104 & ASTM D-445 & IP-71	6 max	
ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ CONRADSON (% κ.β.)	EN ISO-10370 & ASTM D-189	0.10 max	
ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ RAMSBOTTOM (% κ.β.)	ASTM D-524	0.15 max	
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ (% κ.β.)	EN ISO-8754/2000 & ASTM D-4294	1 max	
ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ P.P. (°C)	ASTM D-97		
Από 1-10 μέχρι 31-3		-6 max	
Από 1-4 μέχρι 30-9		0 max	
ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. (°C)	EN 116 & IP-309	0 max	
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΤΕΦΡΑ (% κ.β.)	EN ISO-6245 & ASTM D-482	0.01 max	
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-4264 & ASTM D-4737	40 min	
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	EN ISO-5165/1998 & ASTM D-976 & IP-218	40 min	
ΑΠΟΣΤΑΞΗ	EN ISO-3405/1998 & ASTM D-86 & IP-123		
Ανάκτηση στους 360 °C (% κ.ο.)		85 min	
ΥΠΟΣΤΗΜΜΑ (% κ.β.)	ASTM D-473	0.01 max	
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ (% κ.ο.)	ASTM D-95	0.5 max	
ΧΡΩΜΑ	ASTM D-1500	Μαύρο	
ΑΡΙΘΜΟΣ ΙΣΧΥΡΟΥ ΟΞΕΟΣ (mg KOH/g)	ASTM D-974	NIL	
ΟΛΙΚΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ (mg KOH/g)	ASTM D-974	0.5 max	
ΙΧΝΗΘΕΤΗΣ ΚΙΝΙΖΑΡΙΝΗΣ (mg/lit)	IP 298/92	3	

## 1.5 Διαδικασία παραγωγής του ντήζελ

Η παραγωγική διαδικασία του ντήζελ στο διυλιστήριο της εταιρείας MOTOR OIL (HELLAS) (ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ), παρουσιάζεται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα:

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ DIESEL FUEL



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ροής της παραγωγής του καυσίμου ντήζελ

Όπως προαναφέρθηκε, ως συστατικά κλάσματα του ντήζελ χρησιμοποιούνται το **gasoil**, το **diesel oil**, η **κηροζίνη**, το **LVGO**, το **LCO** και το **τελικό προϊόν**. Κατά την παραγωγή του ντήζελ τα κλάσματα αυτά μεταφέρονται από τις δεξαμενές αποθήκευσης (storages) των μονάδων παραγωγής τους, σε μια δεξαμενή της μονάδας αναμίξεως του gasoil (gasoil storage) του διυλιστηρίου. Οι ποσότητες των κλασμάτων που μεταφέρονται στην δεξαμενή αυτή εξαρτώνται από την ποσοστιαία συμμετοχή κάθε κλάσματος, η οποία καθορίζεται από τον σχεδιασμό της παραγωγής με σκοπό την επίτευξη προϊόντων με επιθυμητές προδιαγραφές. Το μίγμα των κλασμάτων οδηγείται, στην συνέχεια, στην μονάδα υδρογονοαποθειώσεως (U-1500). Στην μονάδα αυτή λαμβάνει χώρα αποθείωση του μίγματος των συστατικών του ντήζελ με υδρογόνωση παρουσία καταλύτη σε αντιδραστήρα. Το τελικό προϊόν που παράγεται είναι ντήζελ, απαλλαγμένο από σημαντική ποσότητα θείου. [3,4]

Η τελική περιεκτικότητα σε θείο εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και τις προδιαγραφές της τροφοδοσίας.

Το παραγόμενο προϊόν από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης στην συνέχεια οδηγείται σε δεξαμενές αποθήκευσης, απ' όπου διοχετεύεται στην αγορά μετά από προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων για να επιτευχθούν καλύτερες τιμές ιδιοτήτων.

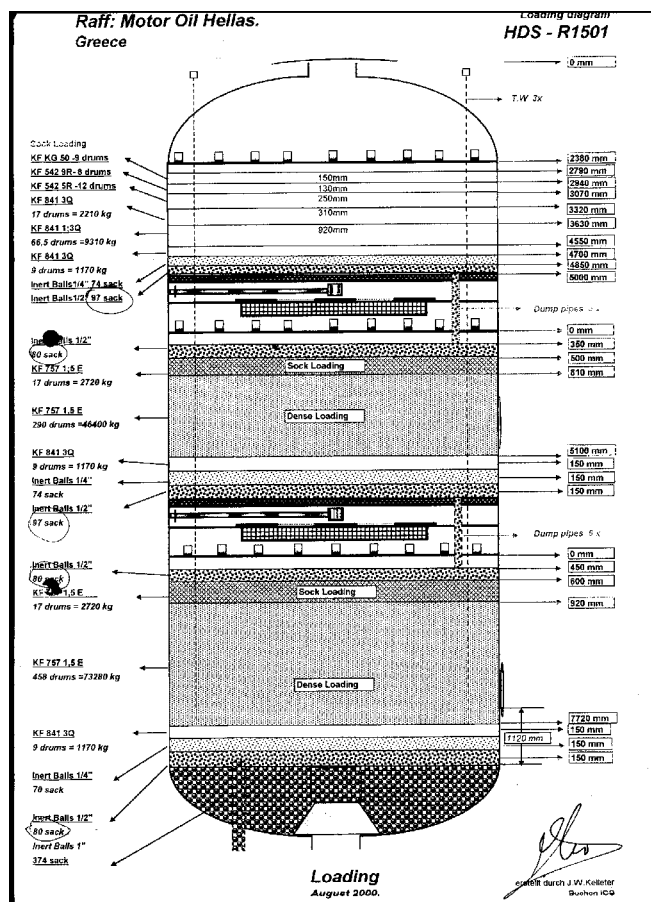
## 1.6 Υδρογονοαποθείωση

Η υδρογονοαποθείωση αποτελεί την διεργασία με την οποία απαλλάσσεται το ντήζελ από το θείο που περιέχουν διάφορες ενώσεις του, ώστε να ανταποκρίνεται στις προδιαγραφές ποιότητας. Πρόκειται για μια διεργασία υδρογόνωσης παρουσία καταλύτη. Ταυτόχρονα με την αποθείωση λαμβάνει χώρα και απαζώτωση (απομάκρυνση  $N_2$ ), που βελτιώνει το χρώμα και την οσμή του καυσίμου.

Για την καλύτερη κατανόηση της υδρογονοαποθείωσης θα γίνει μία σύντομη περιγραφή της μονάδας του διυλιστηρίου της MOTOR OIL (HELLAS). Το διάγραμμα ροής της μονάδας αυτής παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2.

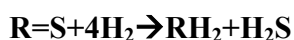
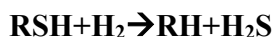
Στην είσοδο της μονάδας, το μίγμα του ντήζελ αναμιγνύεται με «φρέσκο» υδρογόνο  $H_2$  (make-up) και με υδρογόνο  $H_2$  που προέρχεται από ανακύκλωση. Το μίγμα στην συνέχεια μεταφέρεται μέσα από μία σειρά εναλλακτών, που λειτουργούν κατ' αντιρροή, όπου θερμαίνεται διαδοχικά από την θερμοκρασία των  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  στην θερμοκρασία των  $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ , για να φθάσει στην θερμοκρασία αντίδρασης των  $354\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε έναν προθερμαντήρα και στην συνέχεια να εισαχθεί στον αντιδραστήρα.[4,6].

Στον αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα η υδρογονοαποθείωση του ντήζελ με την παρουσία των καταλυτών που αυτός περιέχει. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι τριών κλινών-στρωμάτων. Το πρώτο στρώμα έχει μήκος 2,255 m και περιέχει καταλύτη νικελίου-μολυβδαινίου Ni-Mo σε φορέα σφαιριδίων αλουμίνας. Το δεύτερο στρώμα έχει μήκος 5,395m και το τρίτο 7,570m και αποτελούνται από διαδοχικές στρώσεις σφαιριδίων καταλυτών νικελίου-μολυβδαινίου Ni-Mo και κοβαλτίου-μολυβδαινίου Co-Mo[7] (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3 : Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης του αντιδραστήρα R-1501 της μονάδας υδρογονοαποθείωσης U-1500 του διυλιστηρίου της MOTOR OIL(HELLAS)

Κατά την αντίδραση της υδρογονοαποθείωσης, οι θειούχες ενώσεις του ντίζελ αντιδρούν με το υδρογόνο και παράγουν υδρογονάνθρακες απαλλαγμένους κατά ένα μεγάλο ποσοστό από την παρουσία του θείου, που απομακρύνεται από την σύσταση του ντίζελ ως  $H_2S$ . Συγκεκριμένα, η υδρογονοαποθείωση του ντίζελ χαρακτηρίζεται κυρίως από τις αντιδράσεις αποθείωσης των **μερκαπτανών  $R-SH$** , των **δισουλφιδίων  $R-S-S-R$**  και των **θειολών  $R=S$** , που λαμβάνουν χώρα μέσα στον αντιδραστήρα. Αυτές είναι:





Το διφασικό μίγμα του ντήζελ μαζί με το υδρόθειο και το επιπλέον υδρογόνο της αντίδρασης, εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και αφού ψυχθεί στους εναλλάκτες, που θερμαίνουν την τροφοδοσία του αντιδραστήρα, κατευθύνεται σε ένα διαχωριστή. Σε αυτόν διαχωρίζονται ατμοί που περιέχουν κυρίως  $H_2$ , από το υπόλοιπο μίγμα του ντήζελ και του  $H_2S$ . Οι ατμοί αυτοί, από τον διαχωριστή κατευθύνονται σε μια μονάδα εκπλύσεως με αμίνη (MDEA), προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε  $H_2S$  και να διαχωριστούν σε αυτούς που αποβάλλονται και σε αυτούς που οδηγούνται στο αέριο ανακύκλωσης. Το υγρό προϊόν του διαχωριστή που είναι το ντήζελ και το οποίο περιέχει μέσα  $H_2S$ , επαναθερμαίνεται και κατευθύνεται σε ένα απογυμνωτή και ύστερα σε ένα διαχωριστή για να αποβληθούν ατμοί, που περιέχουν υψηλή συγκέντρωση σε  $H_2S$  από το ντήζελ. Οι ατμοί και αυτού του διαχωριστή οδηγούνται σε μονάδα εκπλύσεως με αμίνη (MDEA), προκειμένου να μειωθεί το επίπεδο του  $H_2S$ . Ένα μικρό μέρος του υγρού προϊόντος του διαχωριστή κατευθύνεται στο σύστημα αποστράγγισης (slop) του διυλιστηρίου, ενώ το κυρίως μέρος που είναι το αποθειωμένο ντήζελ, οδηγείται για αφυδάτωση για να εξέλθει από την μονάδα ως το τελικό προϊόν της μονάδας υδρογονοαποθείωσης.

Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης της αποθείωσης εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων. Οι κυριότεροι εξ' αυτών είναι **η πίεση, η θερμοκρασία, η ενεργότητα κάθε καταλύτη, η παροχή σε  $H_2$ , ο χρόνος παραμονής του ντήζελ μέσα στον αντιδραστήρα κ.α.** Άλλοι, παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση της υδροαποθείωσης είναι **η αρχική περιεκτικότητα σε S του ντήζελ στην είσοδο και η φύση του ντήζελ εισόδου** (είδος θειοενώσεων). Με την κατάλληλη ρύθμιση των προαναφερθέντων παραγόντων, τόσο αυτών που αφορούν τις συνθήκες της αντίδρασης, όσο και την ρύθμιση αυτών που αφορούν την περιεκτικότητα σε θείο και την φύση του ντήζελ εισόδου στην μονάδα της υδροαποθείωσης είναι δυνατόν να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζονται οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές διαφόρων παραμέτρων του αντιδραστήρα της MOTOR OIL (HELLAS), που επηρεάζουν τις συνθήκες της υδρογονοαποθείωσης για κάθε τύπο ντήζελ:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5						
ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΚΙΝΗΣΗΣ						
	Παροχή αερίου ανακύκλωσης H <sub>2</sub>	Πίεση εισόδου αντιδραστήρα	Πίεση εξόδου αντιδραστήρα	Θερμοκρασία εισόδου αντιδραστήρα	Θερμοκρασία εξόδου αντιδραστήρα	Περιεκτικότητα εισόδου σε θείο
	(MT/hr)	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(°C)	(°C)	(% S)
Ελάχιστη τιμή	2.95	37.8	35.5	319.8	335.8	0.99
Μέγιστη τιμή	3.55	38.1	36.0	325.7	341.62	1.33
ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ						
	Παροχή αερίου ανακύκλωσης H <sub>2</sub>	Πίεση εισόδου αντιδραστήρα	Πίεση εξόδου αντιδραστήρα	Θερμοκρασία εισόδου αντιδραστήρα	Θερμοκρασία εξόδου αντιδραστήρα	Περιεκτικότητα εισόδου σε θείο
	(MT/hr)	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(°C)	(°C)	(% S)
Ελάχιστη τιμή	2.85	36.9	34.7	274.2	290.2	1.44
Μέγιστη τιμή	3.4	38.0	35.8	302.6	318.6	1.58
ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ						
	Παροχή αερίου ανακύκλωσης H <sub>2</sub>	Πίεση εισόδου αντιδραστήρα	Πίεση εξόδου αντιδραστήρα	Θερμοκρασία εισόδου αντιδραστήρα	Θερμοκρασία εξόδου αντιδραστήρα	Περιεκτικότητα εισόδου σε θείο
	(MT/hr)	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(Kg/cm <sup>2</sup> )	(°C)	(°C)	(% S)
Ελάχιστη τιμή	2.56	34.5	32.0	270	286	1.65
Μέγιστη τιμή	2.85	37.1	35.8	274	290	1.72

Οι τιμές των παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα που παρουσιάζονται στον πίνακα 1.5 αποτελούν τα όρια λειτουργίας του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, που επιτελέστηκε για τις ανάγκες της παρούσας της εργασίας. Από τον πίνακα αυτόν παρατηρείται ότι όσο πιο απαλλαγμένο είναι το προϊόν της υδρογονοαποθείωσης από το θείο, τόσο υψηλότερες είναι οι τιμές των παραμέτρων λειτουργίας του αντιδραστήρα και τόσο χαμηλότερη η περιεκτικότητα σε θείο της τροφοδοσίας. Χαρακτηριστικά, ο τύπος του ντήζελ κίνησης έχει υψηλότερες τιμές παραμέτρων λειτουργίας και χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε θείο στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα. Ακολουθούν το ντήζελ θέρμανσης και το ντήζελ ναυτιλίας, που χαρακτηρίζεται από τις χαμηλότερες τιμές παραμέτρων λειτουργίας και τις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε θείο της τροφοδοσίας.

Όσο μικρότερη είναι η επιθυμητή περιεκτικότητα σε θείο στο τελικό καύσιμο, τόσο πιο δύσκολη είναι αποθείωση και τόσο μεγαλύτεροι βαθμοί μετατροπής απαιτούνται να πετύχει η μονάδα αποθείωσης. Αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα στα τελευταία στάδια της αποθείωσης, όπου πρέπει να απομακρυνθεί το θείο από τα διβενζοθειοφαίνια που παρουσιάζουν το μικρότερο βαθμό μετατροπής.

## 1.7 Η οικονομική σημασία της παραγωγής του ντίζελ

Το ντίζελ αποτελεί το πετρελαϊκό προϊόν με την μεγαλύτερη κατανάλωση παγκοσμίως [1,2]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τον παρακάτω πίνακα 1.6 όπου παρουσιάζεται η συνολική εγχώρια παραγωγή καυσίμων την τελευταία πενταετία:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6					
ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ					
ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟ ΠΡΟΪΟΝ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (ΣΕ MT x 10 <sup>3</sup> )				
	ΕΤΟΣ				
	1998	1999	2000	2001	2002
LPG	469.733	432.090	403.624	412.286	377.669
BENZINEΣ	3.156.117	3.214.690	3.280.038	3.384.823	3.541.074
JET FUELS	1.234.706	1.264.182	1.304.805	1.177.317	1.139.650
NTHΖΕΛ (Σύνολο)	6.980.161	6.874.030	7.082.920	7.279.335	7.525.505
FUEL OIL	5.730.570	5.440.046	5.704.904	5.689.002	5.318.466
ΑΣΦΑΛΤΟΙ	346.066	353.835	405.875	413.209	431.530
ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ	120.000	143.607	120.000	160.000	160.000
ΣΥΝΟΛΟ	18.037.353	17.722.480	18.302.166	18.515.972	18.493.894

Παγκοσμίως, ο τύπος ντίζελ με την μεγαλύτερη κατανάλωση είναι αυτός της κίνησης, λόγω του μεγάλου πλήθους οχημάτων και μηχανημάτων που κάνουν χρήση αυτού. Αντίθετα, ο τύπος ντίζελ με την μεγαλύτερη κατανάλωση στην Ελλάδα είναι αυτός της θέρμανσης. Η σχετικά μικρή χειμερινή περίοδος της χώρας δεν δικαιολογεί αυτό το φαινόμενο. Όμως, η μεγάλη διαφορά στην τιμή του ντίζελ κίνησης σε σχέση με αυτήν του θέρμανσης, εύκολα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι γίνεται παρανόμως ευρεία κατανάλωση του ντίζελ θέρμανσης σε εφαρμογές του ντίζελ κίνησης (φορτηγά, ταξί, γεωργικά μηχανήματα κ.α.).

Η εγχώρια παραγωγή ντίζελ της τελευταίας πενταετίας για κάθε τύπο δίνεται στον παρακάτω πίνακα 1.7 :

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7</b>					
<b>ΕΓΧΩΡΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΤΗΖΕΛ</b>					
<b>ΤΥΠΟΣ ΝΤΗΖΕΛ</b>	<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ (ΣΕ ΜΤ x 10<sup>3</sup>)</b>				
	<b>ΕΤΟΣ</b>				
Ντίζελ κίνησης	2.255.466	2.249.519	2.265.983	2.287.483	2.425.330
Ντίζελ θέρμανσης	3.061.624	3.148.452	3.307.286	3.489.118	3.585.090
Ντίζελ ναυτιλίας και λοιπών χρήσεων	1.663.071	1.476.059	1.509.651	1.502.734	1.515.085
<b>Σύνολο</b>	<b>6.980.161</b>	<b>6.874.030</b>	<b>7.082.920</b>	<b>7.279.335</b>	<b>7.525.505</b>

Στον πίνακα 1.7 ως ναυτιλίας και των λοιπών χρήσεων αναφέρονται και οι ειδικοί τύποι καυσίμων ντίζελ, που παράχθηκαν (καύσιμα στρατιωτικών οχημάτων, καύσιμα και πρώτες ύλες βιομηχανιών κ.α.).

Η μεγάλη κατανάλωση του ντίζελ τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκοσμίως αποδεικνύουν την χρησιμότητα του και την αναγκαιότητα του ως καυσίμου στην εξυπηρέτηση των καθημερινών ανθρωπίνων δραστηριοτήτων.

## 2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΤΗΖΕΛ

### 2.1 Εισαγωγή

Κατά την παραγωγή του ντήζελ στο διυλιστήριο, τόσο το τελικό παραγόμενο προϊόν όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα, υποβάλλονται σε μια σειρά δοκιμών και μετρήσεων, που αποσκοπούν στον ποιοτικό έλεγχο, τόσο για την διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, όσο και για τον έλεγχο της παραγωγής.

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες μετρούνται στο καύσιμο ντήζελ και με βάση τις οποίες ελέγχεται η ποιότητα και σχεδιάζεται η παραγωγή είναι:

- η **πυκνότητα(density)** και **σχετική πυκνότητα** ή **ειδικό βάρος S.G.** (Specific Gravity)
- η **καμπύλη απόσταξης** (distillation curve)
- το **σημείο ροής P.P.** (Pour Point)
- το **σημείο θολώσεως C.I.P.** (Cloud Point)
- το **σημείο αποφράξεως ψυχρού φίλτρου CFPP** (Cold Filter Plugging Point)
- το **σημείο αναφλέξεως F.L.P.** (Flash Point)
- η **περιεκτικότητα σε θείο % κ.β. S** (Sulphur Content)
- ο **αριθμός κετανίου CN** (Cetane Number)
- ο **δείκτης κετανίου CI** (Cetane Index)
- το **ιξώδες (Viscosity)** κ.α.

### 2.2 Ιδιότητες του ντήζελ

Αναλυτικά, οι σημαντικότερες ιδιότητες είναι οι ακόλουθες:

#### -Πυκνότητα (Density)-Σχετική πυκνότητα ή Ειδικό βάρος S.G. (Specific Gravity)

Η πυκνότητα αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του ντήζελ και μετράται σε όλα τα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα ενός διυλιστηρίου.

Ως πυκνότητα (density) στα πετρελαιοειδή προϊόντα ορίζεται ο λόγος της μάζας του υγρού ανά μονάδα όγκου στους 15.5 °C (60°F). Ωστόσο αυτό που συνήθως προσδιορίζεται στα πετρελαιοειδή είναι η σχετική πυκνότητα.

(specific gravity) ή το ειδικό βάρος είναι η αναλογία μάζας ενός δοθέντος όγκου υγρού στους 15.5 °C (60°F) προς τη μάζα ενός ίσου όγκου καθαρού νερού στην ίδια θερμοκρασία. Συνεπώς, η σχετική πυκνότητα είναι ο λόγος της πυκνότητας του υγρού προς την πυκνότητα του καθαρού νερού στην ίδια θερμοκρασία.

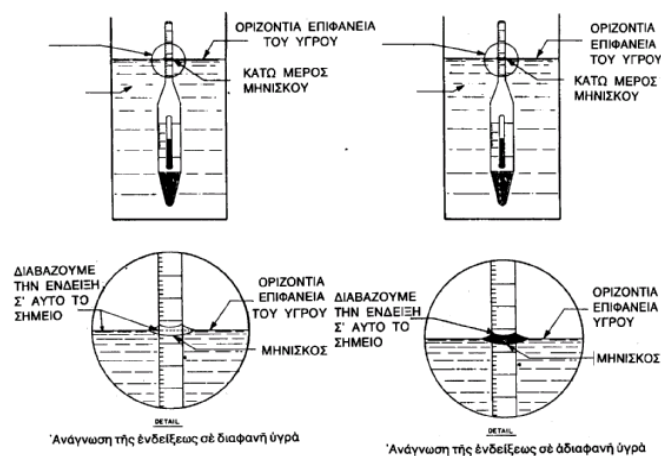
Ο τύπος που δίνει το ειδικό βάρος είναι:

$$S.G. = \frac{d_{\text{υγρού}}}{d_{\text{νερού}}} \quad (\text{στους } 15.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{F})$$

Μια ειδική έκφραση του ειδικού βάρους είναι η πυκνότητα κατά API που ορίστηκε από το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute) και δίνεται από τον τύπο:

$$API(^{\circ}) = \frac{141,5}{S.G._{60^{\circ}F}} - 131,5$$

Η μέτρηση των παραπάνω μεγεθών είναι σχετικά απλή και εκτελείται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM D 1298-80 και IP-160 [8,9], με την υδρομετρική μέθοδο (Σχήμα 2.1). Κατά την μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται ένα πρότυπο βαθμονομημένο πυκνόμετρο, το οποίο βυθίζεται στο υγρό δείγμα και αφήνεται να ηρεμήσει προκειμένου να δώσει ένδειξη. Παράλληλα, με ένα θερμόμετρο μετράται η θερμοκρασία του υγρού και με βάση αυτή γίνονται οι διορθώσεις και αναγωγές της πυκνότητας από την θερμοκρασία του δείγματος στην θερμοκρασία των 15.5 °C ή 60F.



Σχήμα 2.1: Τρόπος μέτρησης του ειδικού βάρους με πυκνόμετρο

Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι το  $\text{Kg/m}^3$ . Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της πυκνότητας και του ειδικού βάρους, τόσο βαρύτερο είναι το πετρελαϊκό κλάσμα ως εκ τούτου και το ντήζελ. Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα των μορίων. Η τιμή της πυκνότητας των ομάδων των υδρογονανθράκων για ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα αυξάνεται σύμφωνα με τον ακόλουθη σειρά:

παραφινικοί<ναφθениκοί<αρωματικοί

Με την αύξηση των ατόμων άνθρακα στα μόρια των ανθρακικών αλυσίδων των καυσίμων αυξάνει και η πυκνότητα τους.

Η τιμή της πυκνότητας μπορεί να μας δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Στην περίπτωση του ντήζελ αποτελεί ένα μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης, της ισχύος, των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές και κανονικές θερμοκρασίες κ.α.. [1,10,11]

Σήμερα, το ειδικό βάρος τόσο στα πετρελαιοειδή προϊόντα προσδιορίζεται κυρίως με αυτόματα μηχανήματα, όπως το πυκνόμετρο τύπου Paar (Εικόνα 2.1):

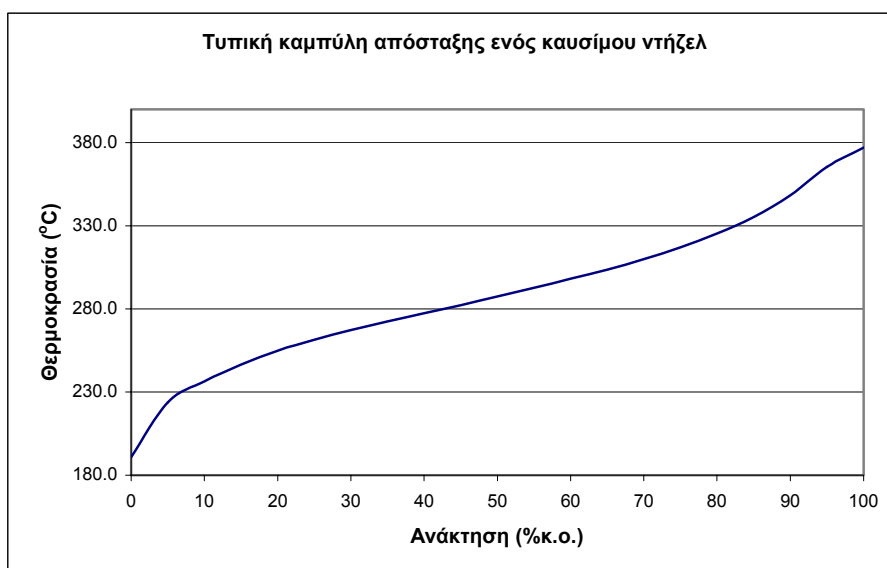


Εικόνα 2.1 : Αυτόματη συσκευή μέτρησης της πυκνότητας και του ειδικού βάρους της εταιρείας Antoon Paar

### -Καμπύλη απόσταξης (Distillation Curve)

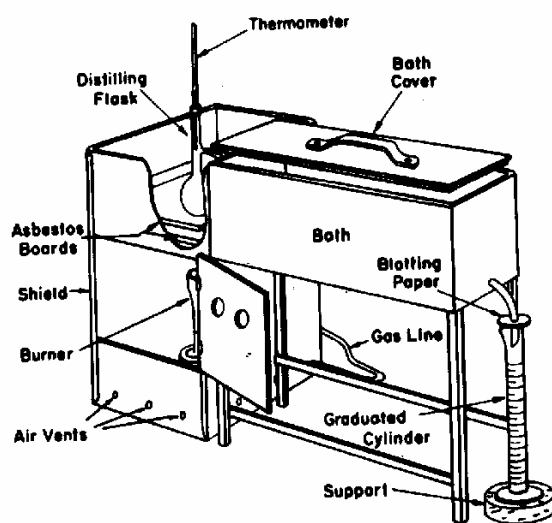
Η καμπύλη απόσταξης ενός πετρελαϊκού κλάσματος είναι το γραφικό αποτέλεσμα της διαδικασίας της απόσταξης. Αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου των καυσίμων γενικά και μαζί με το ειδικό βάρος είναι μια από τις πιο συνηθισμένες και σημαντικές αναλύσεις.

Η απόσταξη των προϊόντων πετρελαίου διενεργείται κατά τις πρότυπες μεθόδους ASTM D-86 και IP-123 [8,9]. Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, ένα δείγμα 100ml πετρελαϊκού υγρού, αποστάζει κάτω από ορισμένες συνθήκες ανάλογα με την φύση του. Η απόσταξη γίνεται υπό ατμοσφαιρική πίεση (Σχήμα 2.3). Με την άνοδο της θερμοκρασίας οι ατμοί του δείγματος που σχηματίζονται, συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο, όπου καταγράφεται ο όγκος του συμπυκνώματος και η αντίστοιχη θερμοκρασία. Συνήθως, λαμβάνεται η θερμοκρασιακή τιμή για κάθε 10ml πετρελαϊκού υγρού που αποστάζει. Κάθε θερμοκρασιακή τιμή που συνοδεύεται και από την αντίστοιχη τιμή του όγκου του δείγματος που έχει αποστάξει αποτελεί ένα σημείο απόσταξης. Το διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζεται το ποσοστό του όγκου του πετρελαϊκού δείγματος που αποστάζει συναρτήσει της θερμοκρασίας, αποτελεί την καμπύλη απόσταξης. Η διαδικασία της απόσταξης συνεχίζεται μέχρι την θερμοκρασία των 400°C, διότι πέραν αυτής της αρχίζει η θερμική διάσπαση των ενώσεων του δείγματος. Χαρακτηριστική καμπύλη απόσταξης δίνεται παρακάτω (Σχήμα 2.2) :



Σχήμα 2.2 : Τυπική καμπύλη απόσταξης καυσίμου ντήζελ





Σχήμα 2.3 : Σχηματικό διάγραμμα πρότυπης αποστακτικής διάταξης

Παρακάτω αναφέρουμε ορισμούς των χαρακτηριστικότερων σημείων αποστάξεως:

α) **Αρχικό σημείο ζέσεως IBP (Initial Boiling Point)** είναι η θερμοκρασία που αποστάζει η πρώτη ποσότητα του δείγματος, η αλλιώς, η στιγμή που παρατηρείται η πρώτη σταγόνα του συμπυκνώματος στο κάτω άκρο του ψυκτήρα της αποστακτικής συσκευής.

β) **Τελικό σημείο ζέσεως FBP (Final Boiling Point)** είναι η θερμοκρασία που αποστάζει η τελευταία ποσότητα του δείγματος, η αλλιώς η θερμοκρασία που παρατηρείται η τελευταία σταγόνα του συμπυκνώματος στον ψυκτήρα της αποστακτικής συσκευής.

γ) **Σημείο ανάκτησης % ( % Recovered)** είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η ανάκτηση μιας συγκεκριμένης ποσότητας δείγματος κατά την απόσταξη. Συνήθως η ανάκτηση του κάθε δείγματος εκφράζεται επί της % του αρχικού όγκου.

Σήμερα, οι αποστάξεις των διαφόρων πετρελαϊκών προϊόντων γίνονται με σύγχρονες αυτόματες συσκευές απόσταξης, οι οποίες προσδιορίζουν την καμπύλη απόσταξης, το ποσοστό ανάκτησης του συμπυκνώματος, το ποσοστό υπολείμματος του μη πτητικού υλικού κ.α (Εικόνες 2.2, 2.3).



Εικόνα 2.2 : Αυτόματη αποστακτική  
συσκευή της ISL



Εικόνα 2.3: Αυτόματη αποστακτική  
συσκευή της Herzog

Η απόσταξη του ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων μπορεί να δώσει μια ενδεικτική εικόνα της συμπεριφοράς τους κατά την χρήση. Χαρακτηριστικά η μορφή της καμπύλης απόσταξης μπορεί να συσχετιστεί με την πτητικότητα, το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα του καυσίμου. Γίνεται κατανοητό, πως η ανάλυση της απόσταξης και η δημιουργία της καμπύλης στα καύσιμα ντήζελ και στα συστατικά κλάσματα τους είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο για λόγους ποιοτικού ελέγχου όσο και για λόγους ελέγχου και σχεδιασμού της παραγωγής τους.

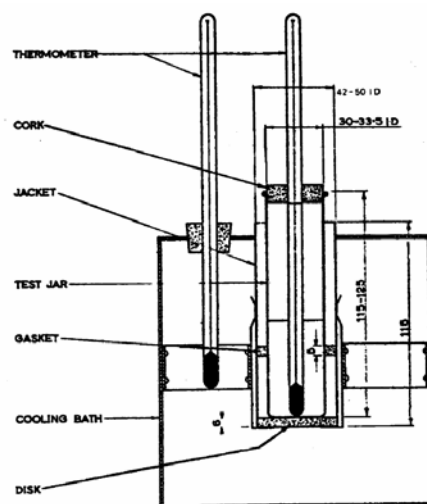
### Ψυχρές ιδιότητες

Ένα σημαντικό σύνολο ιδιοτήτων είναι αυτό που χαρακτηρίζει τις ιδιότητες ροής των καυσίμων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στα ντήζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξης τους. Ωστόσο, στις χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν το μειονέκτημα να διαχωρίζονται τα μεγάλα μεγέθους μόρια τους από την υγρή φάση του καυσίμου και να σχηματίζουν κρυστάλλους παραφινών, που δημιουργούν προβλήματα στην ροή. Δεδομένου ότι στα οχήματα και στις μηχανές είναι απαραίτητη η ροή καυσίμου ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, γι' αυτό τον σκοπό έχουν αναπτυχθεί μια σειρά στατικών και δυναμικών δοκιμών, οι οποίες χαρακτηρίζουν ποσοτικά την κρυστάλλωση των παραφινικών συστατικών των καυσίμων. Οι ιδιότητες αυτές παράλληλα αποτελούν ένα σημαντικό δείκτη της

περιεκτικότητας των καυσίμων αυτών σε παραφινικά συστατικά. Αναλυτικότερα οι σημαντικότερες ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες η αλλιώς οι ψυχρές ιδιότητες των καυσίμων είναι οι ακόλουθες:

#### -Σημείο θολώσεως CL.P. (Cloud Point)

Το σημείο θολώσεως CL.P. αποτελεί μια από τις σημαντικότερες και συνηθέστερα μετρούμενες ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών τους. Είναι μια ανάλυση ποιοτικού ελέγχου και δίνει μια εικόνα της συμπεριφοράς των καυσίμων σε ψυχρές συνθήκες. Ως σημείο θολώσεως ορίζεται η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων παραφίνης στο καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου θολώσεως ακολουθεί τις πρότυπες μεθόδους ASTM D-2500 και IP-219 [8,9]. Σύμφωνα με αυτές, το δείγμα ψύχεται με καθορισμένο ρυθμό και εξετάζεται περιοδικά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται για πρώτη φορά θολότητα (δίκτυο-νέφος κρυστάλλων) στον πυθμένα του φιαλιδίου αναφέρεται σαν **σημείο ροής CL.P.** (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4 : Πρότυπη διάταξη μέτρησης του σημείου θολώσεως

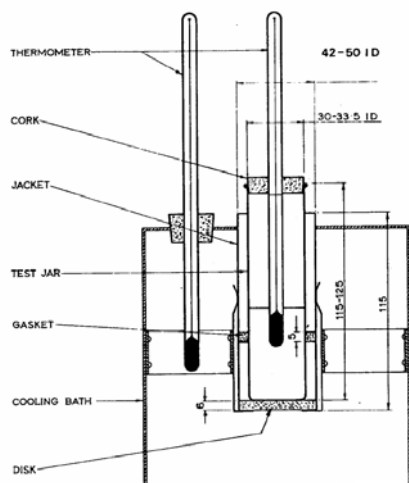
Η τιμή της ιδιότητας αυτής είναι ένας δείκτης της χαμηλότερης θερμοκρασίας, στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το καύσιμο. Αν και η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου, ωστόσο η

χρήση του σε τιμές θερμοκρασιών κάτω από το σημείο θολώσεως είναι δυνατόν να προκαλέσει προβλήματα (π.χ. φραγή φίλτρων καυσίμου).

### -Σημείο ροής P.P. (Pour Point)

Το σημείο ροής P.P. αποτελεί και αυτή μια από τις πιο σημαντικές και συνήθεις μετρούμενες ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων. Ως σημείο ροής ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία ο σχηματισμός των κρυστάλλων παραφίνης είναι τόσο έντονος, που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να ρέει, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από καθορισμένες συνθήκες.

Οι μέθοδοι με τις οποίες προσδιορίζεται το σημείο ροής ενός πετρελαϊκού προϊόντος είναι η ASTM D-97 και IP-15 [8,9]. Σύμφωνα με τις μεθόδους αυτές, ως σημείο ροής ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία, εκφρασμένη σε πολλαπλάσιο των 3°C (5F), στην οποία παρατηρείται ροή του δείγματος, όταν ψύχεται και εξετάζεται κάτω από προκαθορισμένες συνθήκες. Κατά τον προσδιορισμό του σημείου ροής, το δείγμα μετά από αρχική θέρμανση, ψύχεται με καθορισμένο ρυθμό και εξετάζεται ανά 3°C, η (5F), αν ρέει (Σχήμα 2.4). Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ροή αποτελεί το σημείο ροής (pour point). Η μέθοδος αυτή έχει μικρή ακρίβεια και χαμηλή επαναληψιμότητα.



Σχήμα 2.5: Πρότυπη διάταξη μέτρησης του σημείου ροής



Εικόνα 2.4 : Διάταξη μέτρησης του σημείου ροής και του σημείου θολώσεως

### **-Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. (Cold Filter Plugging Point)**

Οι τιμές των σημείων θολώσεως και ροής δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες, που αντιστοιχούν στην εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης και στην κρυστάλλωση της παραφίνης που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να ρέει. Ωστόσο, καμία από τις δύο ιδιότητες δεν δίνει την ενδιάμεση θερμοκρασία στην οποία η σχηματιζόμενη ποσότητα κρυστάλλων παραφίνης μπορεί να εμποδίσει τη ροή σε ένα σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου (π.χ. αντλία καυσίμου). Το σημείο θολώσεως υποεκτιμά τις ιδιότητες ροής του καυσίμου, ενώ το σημείο ροής τις υπερεκτιμά. [1,11]

Για το λόγο αυτό εισήχθη μια νέα δυναμική μέθοδος μέτρησης που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας των κινητήρων σε χαμηλές θερμοκρασίες, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point).

Η μέθοδος μέτρησης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου ακολουθεί τα πρότυπα IP-309 [9]. Κατά την μέθοδο αυτή το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει μέσα από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Μετρίεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μια ποσότητα καυσίμου των 20ml είναι δυνατόν να περάσει μέσω του φίλτρου σε χρονικό διάστημα μικρότερο από 60 sec. Αυτή η θερμοκρασία είναι το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.

Η μέτρηση αυτής της ιδιότητας δίνει ένα μέτρο της ρεολογικής συμπεριφοράς των καυσίμων ντήζελ σε ψυχρές συνθήκες και δείχνει την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατόν να αντληθεί ένα καύσιμο μέσα από σωλήνες και φίλτρα. Σε αποτελέσματα μιας πιο πρόσφατης έρευνας [1] αναφέρεται ότι μια τροποποίηση της μεθόδου (προσομοιωμένο σημείο απόφραξης, simulated filter plugging point, SFPP) με βραδύτερο ρυθμό ψύξης ( $6\text{ }^{\circ}\text{C/hr}$ ), δίνει ακόμα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

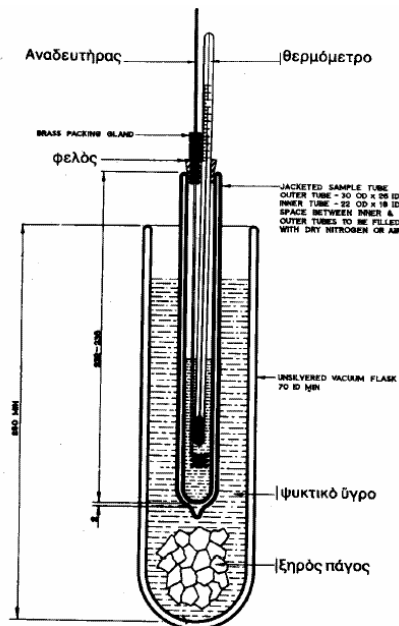


Εικόνα 2.5 : Αυτόματη συσκευή μέτρησης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου C.F.P.P της ISL

#### **-Σημείο πήξεως Fr.P. (Freezing Point)**

Σε συστατικά κλάσματα του ντήζελ που έχουν πολύ χαμηλές τιμές ψυχρών ιδιοτήτων, είναι δυνατόν να μετρηθούν ιδιότητες, όπως το σημείο πήξης (Fr.P. ή Freezing Point). Το σημείο πήξης αποτελεί ένα μέτρο των ψυχρών ιδιοτήτων των καυσίμων και των κλασμάτων, που χρησιμοποιούνται σε πολύ ψυχρές συνθήκες, όπως είναι η κηροζίνη και τα αεροπορικά καύσιμα (Jet A1, JP-1, JP-5, JP-8).

Ως σημείο πήξεως ή Freezing Point ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία εξαφανίζονται οι τελευταίοι σχηματισθέντες κρύσταλλοι καυσίμου όταν αυτό θερμαίνεται, αφού προηγουμένως έχει ψυχθεί σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Για το προσδιορισμό του σημείου πήξεως χρησιμοποιούνται οι πρότυπες μέθοδοι ASTM D-2386 και IP-16 [8,9]. Ο προσδιορισμός αυτού του σημείου γίνεται ψύχοντας το καύσιμο σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία μέχρι να σχηματισθούν κρύσταλλοι καυσίμου, γεγονός που εκδηλώνεται με ένα χαρακτηριστικό θόλωμα του καυσίμου. Στην συνέχεια το καύσιμο θερμαίνεται (αποψύχεται) αργά, έως ότου γίνει ξανά διαυγές, χωρίς να παρατηρούνται κρύσταλλοι σε αυτό. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται αυτό αναφέρεται ως το σημείο πήξης του καυσίμου. Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η πρότυπη διάταξη προσδιορισμού του σημείου πήξεως:



Σχήμα 2.6 : Πρότυπη διάταξη μέτρησης του σημείου πήξεως

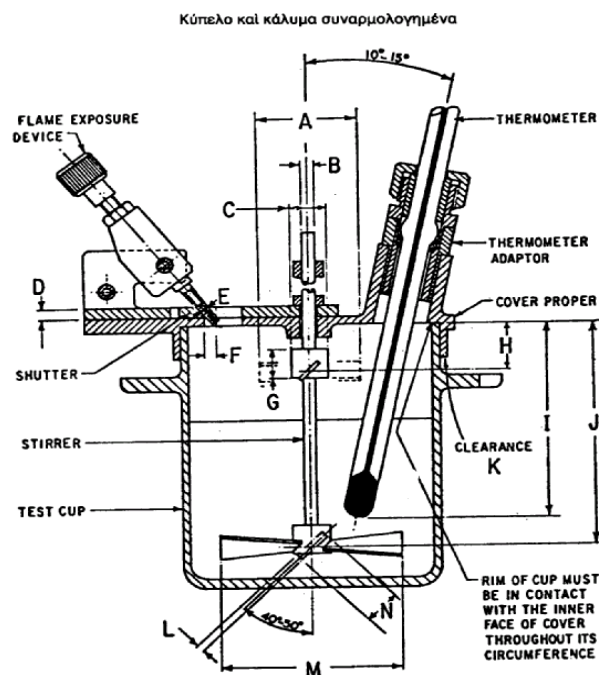
Το σημείο πήξεως αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των αεροπορικών καυσίμων (Jet fuels) και των συστατικών πετρελαϊκών κλασμάτων του ντήζελ, καθώς εκφράζει την ρεολογική συμπεριφορά αυτών σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $<-35^{\circ}\text{C}$ ). Ο προσδιορισμός του είναι απαραίτητος να γίνεται για λόγους ασφαλείας, καθώς δίνει την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν τα καύσιμα αυτά. Συγκεκριμένα η ανάλυση αυτή είναι ιδιαίτερα επιβεβλημένη στα αεροπορικά καύσιμα όπως τα jet fuels (Jet A1, JP-1, JP-5, JP-8) και οι κηροζίνες, λόγω του ότι τα καύσιμα αυτά χρησιμοποιούνται στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας .

#### -Σημείο αναφλέξεως FL.P.(Flash Point)

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες όλων των καυσίμων και συνεπώς και του ντήζελ και των συστατικών κλασμάτων του είναι το σημείο ανάφλεξης (FL.P.). Προσδιορίζεται ως σημείο ανάφλεξης ανοικτού ή κλειστού δοχείου ανάλογα με τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται.

Ως σημείο ανάφλεξης ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η εφαρμογή δοκιμαστικής φλόγας έχει σαν αποτέλεσμα την στιγμιαία ανάφλεξη των ατμών του

καυσίμου όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Προσδιορίζεται με τις μεθόδους ASTM D-93 και IP-34 [8,9] κατά Pensky-Martens (Pensky-Martens closed test). Αυτή η μέθοδος είναι κλειστού δοχείου (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7 : Διάταξη πρότυπης συσκευής μέτρησης του σημείου αναφλέξεως FL.P.

Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την πτητικότητα των ελαφρών συστατικών του καυσίμου (μετωπική πτητικότητα) και οριοθετεί την περιεκτικότητα σε ελαφρά συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την παρασκευή του καυσίμου. Παράλληλα αποτελεί μια προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, καθώς και ένα μέτρο που παρέχει ενδείξεις για τυχόν μόλυνση του καυσίμου με ελαφρύτερα συστατικά. [1,10,11]

Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης γίνεται σε συσκευές πλήρως αυτοματοποιημένες (Εικόνα 2.9).





Εικόνα 2.6 : Αυτόματη συσκευή μέτρηση του σημείου ανάφλεξης της Petrotest

#### **-Περιεκτικότητα σε θείο (Sulphur Content)**

Η περιεκτικότητα σε θείο αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του ντήζελ, των συστατικών του κλασμάτων, αλλά και γενικά των καυσίμων. Με βάση αυτή καθορίζεται η ποιότητα και ο τύπος των καυσίμων ντήζελ, αλλά ελέγχεται και σχεδιάζεται και η παραγωγή. Επειδή το θείο αποτελεί ανεπιθύμητο στοιχείο, είναι απαραίτητο κατά την παραγωγή των καυσίμων να γίνεται, όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση της περιεκτικότητας του.

Η μέτρηση της περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο γίνεται με φθορισμομετρία ακτίνων  $-X$ , σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-4294. Η περιεκτικότητα ενός καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Όπως αναφέρθηκε στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο η απομάκρυνση του θείου από τα καύσιμα γίνεται στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης. Ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν σε θείο καθορίζεται και ο βαθμός μετατροπής που πρέπει να επιτύχει η μονάδα.

#### **-Αριθμός κετανίου (Cetane Number)**

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες ποιοτικού ελέγχου των καυσίμων ντήζελ είναι ο αριθμός κετανίου. Ο αριθμός κετανίου χαρακτηρίζει τον χρόνο υστέρησης της

ανάφλεξης των μηχανών και είναι ένα μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Εκφράζει, δηλαδή, την ευκολία ανάφλεξης του καυσίμου, όταν αυτό ψεκάζεται σε έναν κινητήρα ντήζελ.

Ο αριθμός κετανίου είναι το αριθμητικό αποτέλεσμα μίας δοκιμής καύσης του ντήζελ με πρότυπη μηχανή, στην οποία υπολογίζεται η καθυστέρηση της ανάφλεξης του καυσίμου. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη πρότυπη μηχανή μέτρησης του αριθμού κετανίου είναι ο κινητήρας μέτρησης κετανίου CFR που ακολουθεί τα πρότυπα των ASTM D-613 και IP-41[8,9].

Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου προσδιορίζεται από την σύγκριση της συμπεριφοράς ανάφλεξης του, κάτω από πρότυπες συνθήκες λειτουργίας, με δύο πρότυπα καύσιμα αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Τα καύσιμα αναφοράς προκύπτουν με ανάμιξη κανονικού δεκαεξανίου (κετανίου, n-cetane) με επτα-μέθυλο-εννεάνιο. Το κανονικό δεκαεξάνιο έχει εξ' ορισμού αριθμό κετανίου 100, ενώ το επτά-μέθυλο-εννεάνιο έχει αριθμό κετανίου 15. Παλιότερα, στην θέση του επταμέθυλο-εννεανίου χρησιμοποιείτο το α-μέθυλο-ναφθαλένιο, αλλά αντικαταστάθηκε το 1964 λόγω της δυσκολίας ανάφλεξης που παρουσίαζε στον πρότυπο κινητήρα. Ο αριθμός κετανίου του α-μέθυλο-ναφθαλενίου είναι 0. Τα δυο καύσιμα αναφοράς που παρασκευάζονται για τις ανάγκες της μέτρησης είναι χαμηλότερης και υψηλότερης ποιότητας ανάφλεξης από το καύσιμο της δοκιμής και διαφέρουν μεταξύ τους λιγότερο από 5 μονάδες αριθμού κετανίου. [1,11]

Όταν ένα καύσιμο έχει την ίδια ποιότητα ανάφλεξης με ένα από τα δύο καύσιμά αναφοράς τότε ο αριθμός κετανίου δίνεται από την εξίσωση:

$$\text{Αριθμός κετανίου} = \% \text{ n- κετάνιο} + 0.15 (\% \text{ επτα-μέθυλο-εννεάνιο})$$

Κατά την μέτρηση του αριθμού κετανίου με την πρότυπη μηχανή μεταβάλλεται η σχέση συμπίεσης του κινητήρα, ώστε αυτός να δώσει την ίδιο χρόνο υστέρησης ανάφλεξης του υπό δοκιμή καυσίμου με μίγμα των δύο καυσίμων αναφοράς.

Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο καλύτερη είναι ποιότητας της ανάφλεξης του καυσίμου. Όταν δεν υπάρχει μηχανή μετρήσεως του αριθμού κετανίου τότε αυτός υπολογίζεται προσεγγιστικά με βάση τον δείκτη κετανίου, ο οποίος με την σειρά του υπολογίζεται από εμπειρικούς τύπους, που θα αναφερθούν παρακάτω.

#### **-Δείκτης κετανίου (Cetane Index)**

Ο δείκτης κετανίου αποτελεί ένα μέγεθος ποιοτικού ελέγχου των καυσίμων ντήζελ, το οποίο δίνει ένα μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Είναι ένα υπολογιστικό μέγεθος που χρησιμοποιείται για τον προσεγγιστικό προσδιορισμό του αριθμού κετανίου, όταν ο απευθείας προσδιορισμός του τελευταίου δεν εφικτός είτε λόγω έλλειψης της πρότυπης μηχανής, είτε λόγω μικρής ποσότητας δείγματος κ.α. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης κετανίου αποτελεί μια προσέγγιση του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια.

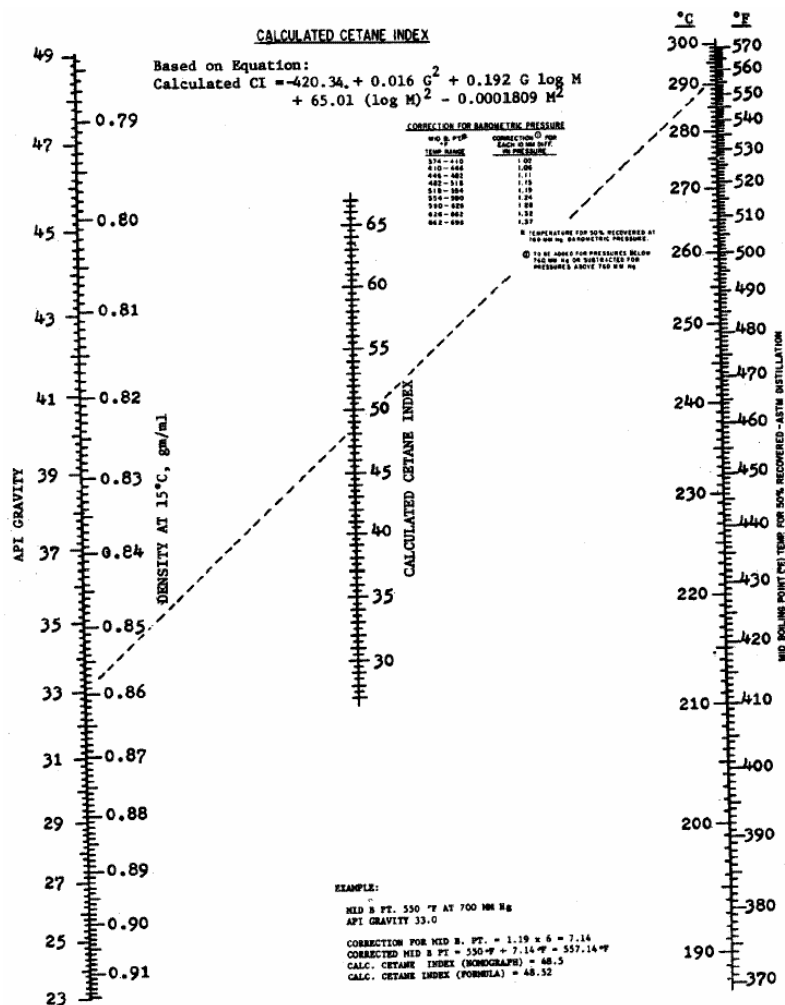
Αρχικά αναπτύχθηκε ένας υπολογιστικός τύπος του δείκτη κετανίου κατά την πρότυπη μέθοδο ASTM D-976 [8], σύμφωνα με τον οποίο προσδιορίζεται ο δείκτης κετανίου συναρτήσει της πυκνότητας και του 50% της ανάκτησης της αποστάξεως. Ο τύπος αυτός είναι:

$$CI = 454.74 - 1641.416 \cdot D + 774.74 \cdot D^2 - 0.554 \cdot T_{50} + 97.803 \cdot (\log T_{50})^2$$

όπου  $D$  = η πυκνότητα στους  $15,5^\circ\text{C}$  ή  $60^\circ\text{F}$  ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )

$T_{50}$  = το 50% της απόσταξης ( $^\circ\text{C}$ )

Ο δείκτης κετανίου που προκύπτει από αυτόν τον τύπο μπορεί να υπολογιστεί και από νομόγραμμα (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8 : Νομόγραμμα υπολογισμού του δείκτη κετανίου

Το 1982, η ASTM καθιέρωσε μια νέα μέθοδο υπολογισμού του δείκτη κετανίου και κατ' επέκταση πρόβλεψης του αριθμού κετανίου. Αυτή η νέα μέθοδος, η ASTM D-4737, χρησιμοποιεί έναν νέο τύπο υπολογισμού του δείκτη κετανίου που στηρίζεται σε τρία σημεία ανάκτησης της καμπύλης απόσταξης και την πυκνότητα του καυσίμου. Ο νέος αυτός τύπος είναι:

$$\begin{aligned} \text{C.I.} = & 45,2 + 0,0892 \cdot (T_{10}-215) + 0,131 \cdot (T_{50}-260) + 0,0523 \cdot (T_{90}-310) + \\ & + 0,901 \cdot B \cdot (T_{50}-260) - 0,420 \cdot B \cdot (T_{90}-310) + 0,0049 \cdot (T_{10}-215)^2 - \\ & - 0,0049 \cdot (T_{90}-310)^2 + 107,0B + 60,0 \cdot B^2 \end{aligned}$$

Οι παραπάνω τύποι δεν εφαρμόζονται σε καύσιμα diesel τα οποία περιέχουν πρόσθετα για την αύξηση του αριθμού κετανίου. Ο δείκτης κετανίου μπορεί να

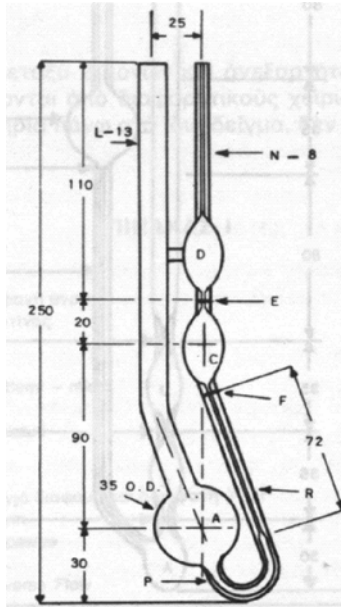
χρησιμοποιηθεί, επίσης, σε συνδυασμό με τον αριθμό κετανίου για την ανίχνευση υπερβολικής συγκέντρωσης βελτιωτικού προσθέτου του αριθμού κετανίου.

#### **- Ιξώδες (Viscosity)**

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ, όπως και όλων των πετρελαϊκών προϊόντων, αποτελεί το ιξώδες. Ανήκει στις ιδιότητες ποιοτικού ελέγχου των πετρελαϊκών προϊόντων και είναι επιβεβλημένη σε καύσιμα σαν το ντήζελ και τα συστατικά του κλάσματα.

Το ιξώδες χαρακτηρίζει την ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών και εκφράζει την αντίστασης τους στην ροή. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ιξώδους ενός ρευστού τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση του στην ροή. Παράλληλα το ιξώδες σχετίζεται με την λιπαντική ικανότητα του καυσίμου (lubricity). Μια καλή τιμή του ιξώδους αντιστοιχεί σε καλή λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, γεγονός που σημαίνει πως το καύσιμο επιτυγχάνει καλή λίπανση των κινητών μερών των μηχανών. [2]

Το ιξώδες εκφράζεται ποσοτικά με δυο συναφή μεταξύ τους μεγέθη το κινηματικό και το δυναμικό ιξώδες. Για την μέτρηση του κινηματικού ιξώδους ακολουθείται η πρότυπη μέθοδος ASTM D-445. Σύμφωνα με αυτή, μετράται ο χρόνος που απαιτείται (σε sec) για την ροή ενός καθορισμένου όγκου υγρού (καυσίμου), με την επίδραση της βαρύτητας, διαμέσου ενός πρότυπου ιξωδομέτρου. Το ιξωδόμετρο διαθέτει ένα βαθμονομημένο τριχοειδή σωλήνα, ο οποίος βρίσκεται βυθισμένος εντός θερμοστατουμένου λουτρού (Σχήμα 2.9). Ο χρόνος που μετράται πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή του ιξωδομέτρου, προκειμένου να προσδιοριστεί το **κινηματικό ιξώδες** του υγρού.



Σχήμα 2.9 : Σχηματικό διάγραμμα ιξωδομέτρου

Με πολλαπλασιασμό του κινηματικού ιξώδους με την πυκνότητα προσδιορίζεται το **δυναμικό ιξώδες**. Η σχέση που συνδέει το δυναμικό με το κινηματικό ιξώδες είναι η ακόλουθη:

$$\nu = \eta / d$$

όπου:  $\nu$  = κινηματικό ιξώδες (cSt)

$\eta$  = δυναμικό ιξώδες (cP)

$d$  = πυκνότητα (gr / cm<sup>3</sup>)

Η μονάδα μέτρησης του δυναμικού ιξώδους είναι poise (P), το οποίο είναι η δύναμη σε dynes που απαιτείται για την μετατόπιση ενός λεπτού στρώματος (υμενίου) ρευστού επιφάνειας 1cm<sup>2</sup> πάνω σε μια παράλληλη επιφάνεια με ταχύτητα 1cm/sec κατά 1cm. Η μονάδα μέτρησης του κινηματικού ιξώδους είναι το stoke (St). Συνήθως οι τιμές του ιξώδους αναφέρονται σε υποπολλαπλάσια των παραπάνω μεγεθών, κυρίως σε centipoises (10<sup>-2</sup> poise) και centistokes (10<sup>-2</sup> stokes).

Στα καύσιμα ντήζελ οι θερμοκρασίες μέτρησης του κινηματικού ιξώδους είναι 40 °C, και δευτερευόντως 20°C.

Οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι μερικές μόνο από τις σημαντικότερες ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών τους κλασμάτων και αποτελούν τις συχνότερα μετρούμενες ιδιότητες σε ένα διωλιστήριο. Με βάση αυτές καθορίζεται η ποιότητα των καυσίμων και με βάση αυτές ελέγχουν την παραγωγή οι υπεύθυνοι των διωλιστηρίων. Ωστόσο υπάρχουν και άλλες πολλές ιδιότητες σημαντικές για τα καύσιμα ντήζελ. Τέτοιες ιδιότητες είναι η λιπαντική ικανότητα (lubricity), η περιεκτικότητα σε αρωματικά, τέφρα, εξανθράκωμα, νερό και υπόσθημα, η διαβρωτικότητα, η θερμογόνος δύναμη κ.α. Αυτές τις ιδιότητες για λόγους οικονομίας του κειμένου δεν θα παρουσιαστούν στην παρούσα εργασία.

Οι προαναφερθείς ιδιότητες μετρούνται συνήθως στα τελικά εμπορικά προϊόντα ντήζελ, αλλά όχι πάντα στα κλάσματα από τα οποία αυτά παράγονται. Αυτό συμβαίνει είτε λόγω των λειτουργικών προβλημάτων-περιορισμών που παρουσιάζονται στις πρότυπες συσκευές, είτε διότι οι τιμές των ιδιοτήτων είναι εκτός των ορίων εφαρμογής των πρότυπων μεθόδων.

## **2.3 Σημασία της μέτρησης των ιδιοτήτων σε πραγματικό χρόνο (on-line)**

Οι μετρήσεις των ιδιοτήτων, που προαναφέρθηκαν, χωρίς να είναι ιδιαίτερα περίπλοκες, είναι χρονοβόρες για ένα διωλιστήριο, του οποίου η παραγωγή είναι σε εξέλιξη. Εκτός από τον χρόνο που απαιτούν οι μετρήσεις, θα πρέπει να κανείς να συνυπολογίσει τον χρόνο που απαιτείται για την μεταφορά των δειγμάτων στο χημείο του διωλιστηρίου και τον χρόνο που χρειάζεται για την ενημέρωση των υπευθύνων της παραγωγής για τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Σε αρκετές περιπτώσεις το σύνολο αυτών των διαδικασιών υπερβαίνει τις 2 ώρες. Γίνεται κατανοητό πως, όλη αυτή η διαδικασία της μέτρησης των ιδιοτήτων είναι αργή για ένα διωλιστήριο, που βρίσκεται σε λειτουργία και αναποτελεσματική για την γρήγορη αντιμετώπιση και τυχόν αστοχιών στην παραγωγή.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές, ότι είναι επιθυμητή η παρακολούθηση των τιμών των ιδιοτήτων των κλασμάτων με on-line μετρήσεις τιμών πάνω στην γραμμή παραγωγής. Με την on-line μέτρηση των τιμών των ιδιοτήτων δίνεται η δυνατότητα

στους υπεύθυνους της παραγωγής να παρακολουθούν συνεχώς τις τιμές των ιδιοτήτων και να έχουν εικόνα της εξέλιξης της παραγωγής. Παράλληλα, σε περίπτωση τυχόν σφάλματος της παραγωγής, αυτό εντοπίζεται άμεσα από τους υπεύθυνους και μπορεί να διορθωθεί χωρίς μεγάλο οικονομικό κόστος. Επομένως, η on-line μέτρηση των τιμών των ιδιοτήτων πάνω στην γραμμή της παραγωγής, όπου και όταν αυτή είναι δυνατή είναι επιβεβλημένη.

Παραδείγματα on-line μέτρησης των τιμών διαφόρων ιδιοτήτων των καυσίμων σε διυλιστήρια υπάρχουν πολλά. Τα πλέον συνηθισμένα on-line συστήματα μέτρησης είναι οι συσκευές προσδιορισμού της πυκνότητας (ειδικού βάρους), του δείκτη διάθλασης, του ιξώδους, των αρωματικών συστατικών, του θείου (XRF) κ.α. Επίσης, συχνά χρησιμοποιούνται φασματοφωτόμετρα. Συγκεκριμένα, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία ολόκληρη τεχνολογία on-line μετρήσεων των τιμών διαφόρων ιδιοτήτων των καυσίμων, που στηρίζεται στα φασματοσκοπικά δεδομένα τους. Οι τιμές των ιδιοτήτων σε αυτά τα συστήματα προσδιορίζονται με πρόβλεψη, που πραγματοποιείται με την χρήση υπολογιστικών αλγορίθμων, οι οποίοι αναπτύσσονται με βάση πειραματικά δεδομένα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ο προσδιορισμός των αρωματικών συστατικών των καυσίμων που επιτελείται με on-line φασματοφωτόμετρο FTIR (Fourier Transform Infra-Red) και ο προσδιορισμός διαφόρων άλλων ιδιοτήτων με NIR αναλυτές.

Στα διυλιστήρια η χρήση τέτοιων των αλγορίθμων πρόβλεψης των ιδιοτήτων σε συνδυασμό με on-line αναλυτές, πέρα από το όφελος της άμεσης παροχής των τιμών των ιδιοτήτων, συμβάλλει στην μείωση του κόστους που απαιτείται για την αγορά του απαιτούμενου πρότυπου εξοπλισμού.

## **2.4 Ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ με δεδομένα από την φασματοσκοπία υπερύθρου IR**

Αναγνωρίζοντας το πρόβλημα της σπατάλης χρόνου και οικονομικών πόρων στην μέτρηση των ιδιοτήτων των καυσίμων και την αξία των αλγορίθμων πρόβλεψης, η εργασία αυτή αφιερώθηκε στην δημιουργία αλγορίθμων πρόβλεψης των τιμών διαφόρων ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, χρησιμοποιώντας φασματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα,



δημιουργήθηκαν μοντέλα-αλγόριθμοι πρόβλεψης των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών τους κλασμάτων από την συσχέτιση των τιμών των ιδιοτήτων με τις τιμές της φασματικής απορρόφησης των καυσίμων σε διάφορες περιοχές του μέσου υπερύθρου φάσματος (MIR).

Ο σκοπός αυτού του εγχειρήματος ήταν να αποδειχθεί ότι υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργηθούν μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, τα οποία να συσχετίζουν τα φασματοσκοπικά δεδομένα με τιμές των ιδιοτήτων και τα οποία να μπορούν να οδηγήσουν σε ακριβείς τιμές πρόβλεψης. Παράλληλα, ένας επιμέρους στόχος ήταν να αποδειχθεί ότι οι αλγόριθμοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παρακολούθηση και τον έλεγχο της παραγωγής των καυσίμων ακόμα και με on-line μετρήσεις.

Οι ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών τους κλασμάτων που μετρήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας ήταν το **ειδικό βάρος**, η **καμπύλη απόσταξης**, το **σημείο ροής**, το **σημείο θολώσεως**, το **σημείο αποψύξεως ψυχρού φίλτρου**, η **περιεκτικότητα σε θείο**, το **σημείο ανάφλεξης** και το **σημείο πήξεως**. Οι ιδιότητες για τις όποιες επιχειρήθηκε η συσχέτιση των τιμών τους με την απορρόφηση των δειγμάτων του ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων στο μέσο υπέρυθρο IR και για τις οποίες δημιουργήθηκαν τελικά τα μοντέλα πρόβλεψής τους ήταν:

- το **ειδικό βάρος**
- σημεία της καμπύλης απόσταξης**
- το **σημείο ροής**
- το **σημείο θολώσεως**
- το **σημείο αποψύξεως ψυχρού φίλτρου**

Οι αλγόριθμοι πρόβλεψης των ιδιοτήτων δημιουργήθηκαν με διάφορες πολυπαραμετρικές τεχνικές, που συνήθως χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μοντέλων πρόβλεψης. Συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν η μέθοδος της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών (PCR), η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS και τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα ANN. Οι μέθοδοι αυτές θα παρουσιαστούν αναλυτικά στα παρακάτω κεφάλαια.

Οι αλγόριθμοι πρόβλεψης που δημιουργήθηκαν, αποδίδουν ικανοποιητική ακρίβεια πρόβλεψης, η οποία συνοδεύεται από σχετικά μικρές τιμές σφαλμάτων που σε αρκετές περιπτώσεις είναι συγκρίσιμες με τις ακρίβειες των πρότυπων μεθόδων.

## 2.5 Περιγραφή των δειγμάτων της εργασίας

Τα δείγματα συλλέχθηκαν στο χρονικό διάστημα 15/4/2003-17/5/2003 από τις εγκαταστάσεις του διυλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL(HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε.. Πρόκειται για 88 δείγματα καυσίμων ντήζελ και συστατικών τους κλασμάτων, που ελήφθησαν απευθείας από τις γραμμές των μονάδων παραγωγής του διυλιστηρίου. Παράλληλα με την λήψη των δειγμάτων γίνονταν και η μέτρηση των ιδιοτήτων τους στο χημείο του διυλιστηρίου. Αναλυτικά, τα 88 δείγματα ήταν :

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως (U-1500)
- 26 δείγματα ντήζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως (U-1500)
- 5 δείγματα κηροζίνης (2<sup>ο</sup> πλευρικό κλάσμα) από την μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης (U-1100)
- 9 δείγματα gasoil (3<sup>ο</sup> πλευρικό κλάσμα) από την μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης (U-1100)
- 9 δείγματα diesel oil (4<sup>ο</sup> πλευρικό κλάσμα) από την μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης (U-1100)
- 10 δείγματα Light Cycle Oil από την αποστακτική στήλη της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης FCC (U-3200)
- 1 δείγμα Light Vacuum Gas Oil από την αποστακτική στήλης κενού (U-3100) που υπάρχει στο τμήμα της καταλυτικής πυρόλυσης FCC
- 4 δείγματα τελικού ντήζελ από τις δεξαμενές αποθήκευσης (tanks)
- 3 δείγματα Heavy Gas Oil από την μονάδα θερμικής πυρόλυσης (VISBREAKER) (U-100)
- 1 δείγμα Jet Fuel από τις δεξαμενές εκφόρτωσης πλοίων

Τα δείγματα του Heavy Gas Oil και του Jet fuel δεν αποτελούν συστατικά κλάσματα του ντήζελ, αλλά συμπεριλήφθηκαν στην δειγματοληψία επειδή παρουσιάζουν

παραπλήσιες ιδιότητες με το ντήζελ και τα συστατικά του. Επίσης, είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι, όλα τα δείγματα καυσίμων ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν δεν περιέχουν βελτιωτικά πρόσθετα

Τα δείγματα αυτά αποτελούν ένα ευρύ σύνολο από πλευράς χαρακτηριστικών και τιμών ιδιοτήτων και είναι κατάλληλα για την ανάπτυξη των αλγορίθμων πρόβλεψης ιδιοτήτων.

## 3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

### 3.1 Γενικά

Η **φασματοσκοπία υπέρυθρου** (infrared spectroscopy, IR) αποτελεί μία αναλυτική τεχνική διερεύνησης της μοριακής συντάξεως (δομής) και ταυτοποίησης των οργανικών, κυρίως, ενώσεων. Κύρια πεδία εφαρμογής της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι οι τομείς της οργανικής και της φαρμακευτικής χημείας. Σήμερα, το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου αποτελεί ένα αναπόσπαστο όργανο μέτρησης κάθε αναλυτικού εργαστηρίου και κάθε εργαστηρίου βιομηχανίας, που δραστηριοποιείται σε εφαρμογές της οργανικής χημείας.

### 3.2 Ιστορική επισκόπηση φασματοσκοπίας υπέρυθρου

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Herschel [12] με πειράματα θερμικής αγωγιμότητας. Την εποχή εκείνη η φύση της ακτινοβολίας δεν ήταν ακόμα γνωστή. Ο Herschel διεξήγαγε πειράματα με σκοπό την ανάλυση της ηλιακής ακτινοβολίας με γυάλινο πρίσμα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, τοποθετώντας θερμόμετρα σε διαδοχικές θέσεις και του φάσματος, ανακάλυψε ότι το θερμόμετρο μετά το κόκκινο άκρο του φάσματος σημείωνε την υψηλότερη θερμοκρασία, υποδεικνύοντας την ύπαρξη μεγαλύτερης ροής θερμότητας. Με αυτό το απλό πείραμα ανακαλύφθηκε η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος και συγχρόνως κατασκευάστηκε το πρώτο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο.

Αργότερα, με άλλα πειράματα ο Herschel μέτρησε την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από διάφορες ουσίες. Ωστόσο, δεν ήταν σε θέση να αξιολογήσει την ανακάλυψή του και κυρίως τις πληροφορίες που μπορούσε να πάρει για τη μοριακή δομή των οργανικών ενώσεων από την απορρόφηση αυτού του είδους της ακτινοβολίας. Πριν εκτιμηθεί η σημασία της υπέρυθρης απορρόφησης, έπρεπε να κατανοηθεί καλύτερα η θεωρία και η φύση της ακτινοβολίας. Χρειάστηκε σχεδόν ένας αιώνας για να

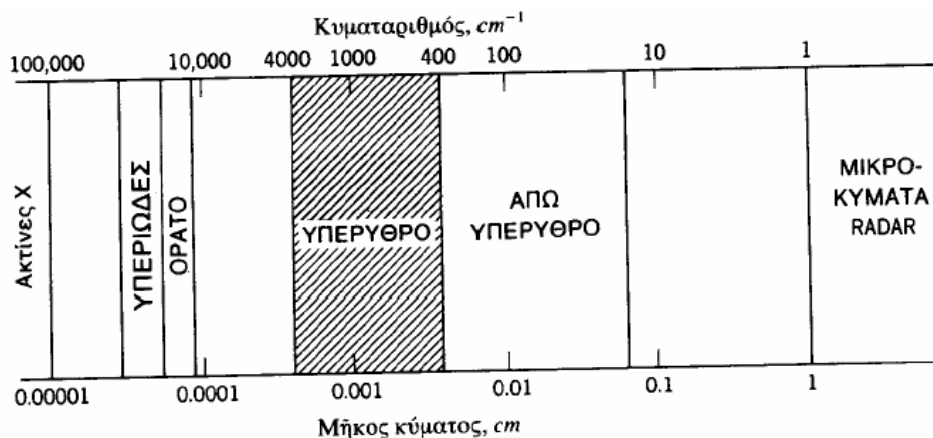
αναπτυχθούν η απαιτούμενη θεωρία, οι τεχνικές και η οργανολογία της υπέρυθρης ανάλυσης.

Στις αρχές του 1903 ο William W. Colbentz, ένας νέος ερευνητής στο Cornell University, βελτίωσε τις πειραματικές τεχνικές και άρχισε τη μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης διαφόρων καθαρών ουσιών. Το 1905 δημοσίευσε την πρώτη συλλογή φασμάτων απορρόφησης 131 ενώσεων. Σήμερα, έναν αιώνα μετά τις εργασίες του Colbentz, η βασική θεωρία της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι πλήρως κατανοητή. Από το 1905 και μετά οι χημικοί που ασχολούνται με θέματα οργανικής χημείας, θεωρούν την υπέρυθρη φασματοσκοπία σαν μια μέθοδο ταυτοποίησης των ενώσεων και η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου για την ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων. Η μαζική παραγωγή φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου άρχισε το 1943.

### **3.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου**

Είναι γνωστό ότι, όταν τα μόρια των ενώσεων εκτεθούν σε ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος βρίσκεται στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος, τότε στο μόριο λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενός μέρους της ακτινοβολίας και κατ' επέκταση της ενέργειας που αυτή φέρει. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται διεγέρσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών σταθμών του μορίου. Οι διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν δονήσεις και περιστροφές των δεσμών των ατόμων του μορίου. Ωστόσο, παρά την απορρόφηση ακτινοβολίας και την διέγερσή του, το μόριο εξακολουθεί να παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση.

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, η απλά του υπέρυθρου, είναι η περιοχή του φάσματος που εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, δηλαδή η φασματική περιοχή από  $0,75\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ , ή σε κυματαριθμούς είναι  $13300\text{cm}^{-1}$ - $10\text{cm}^{-1}$  (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Η θέση της υπέρυθρης περιοχής στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος της ακτινοβολίας υποδιαιρείται σε τρεις επιμέρους περιοχές:

1) την περιοχή του **εγγύς υπέρυθρου (NIR, Near Infrared Spectroscopy)**, που εκτείνεται στην περιοχή των μηκών κύματος  $0,75\mu\text{m}-2,5\mu\text{m}$ , ή αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών  $13300\text{ cm}^{-1}-4000\text{ cm}^{-1}$ .

2) την **θεμελιώδη περιοχή (IR, Mid-Infrared Spectroscopy)**, ή απλώς το **υπέρυθρο**, που εκτείνεται στην περιοχή των μηκών κύματος  $2,5\mu\text{m}-25\mu\text{m}$ , ή αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών  $4000\text{ cm}^{-1}-400\text{ cm}^{-1}$ , που είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη στην Χημεία και

3) την περιοχή του **άπω υπέρυθρου (FIR, Far Infrared Spectroscopy)**, που εκτείνεται στην περιοχή των μηκών κύματος από  $25\mu\text{m}-1000\mu\text{m}$ , ή στην περιοχή των κυματαριθμών  $400\text{ cm}^{-1}-10\text{ cm}^{-1}$ .

Η ευρεία χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου στην θεμελιώδη περιοχή οφείλεται στο γεγονός ότι, αυτή περιοχή έχει την κατάλληλη ενέργεια για να ενεργοποιήσει τα μόρια και να προκαλέσει δονήσεις των δεσμών των ατόμων τους.

Βασική προϋπόθεση για να απορροφήσουν υπέρυθρη ακτινοβολία οι δεσμοί των ατόμων κάποιας ένωσης είναι, να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του μορίου τους. Εάν αυτό δε γίνεται, τότε οι δεσμοί δεν θα απορροφήσουν υπέρυθρη ακτινοβολία και η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Ωστόσο, παρά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τους δεσμούς των ατόμων των μορίων, τα άτομα εξακολουθούν να παραμένουν στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. [12,13]

Για γίνει καλύτερα κατανοητό το φαινόμενο της δόνησης των δεσμών μεταξύ των ατόμων ενός μορίου, θα θεωρηθεί ένας απλός διατομικός δεσμός σαν ένα ελατήριο που φέρει δυο μάζες στα άκρα του. Αν το σύστημα του ελατηρίου και των μαζών τεθεί σε παλμική κίνηση, τότε οι δονήσεις του συστήματος αυτού, δύναται να περιγραφούν από τον νόμο της απλής αρμονικής ταλάντωσης του Hooke:

$$F = kx_T \quad (3.1)$$

όπου  $F$ : η δύναμη επαναφοράς του ελατηρίου

$k$ : η σταθερά του ελατηρίου και

$x_T$ : η συνολική μετατόπιση του ελατηρίου, ή αλλιώς η επιμήκυνση η επιβράχυνση του ελατηρίου

Η σταθερά του ελατηρίου  $k$  αποτελεί μέτρο της ακαμψίας ενός ελατηρίου

Η συχνότητα στην απλή αρμονική ταλάντωση δίνεται από τον τύπο:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

όπου  $\mu$  η ανηγμένη μάζα που στην περίπτωση του συστήματος του ελατηρίου και των δύο μαζών είναι ο αρμονικός μέσος όρος των μαζών, που δίνεται από τον τύπο:

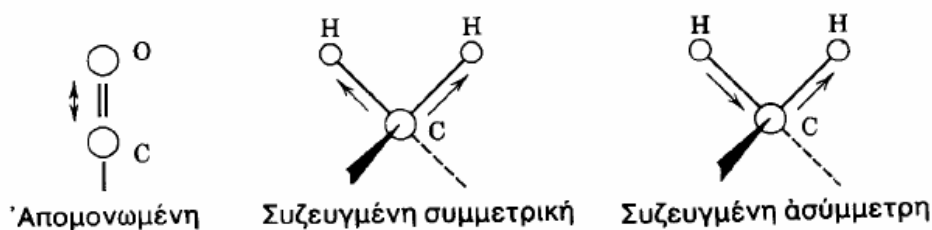
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.3)$$

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο περιγράφεται και η ταλάντωση δυο ατόμων συνδεδεμένων με δεσμό σε ένα μόριο.

Το είδος και η ένταση των δονήσεων των δεσμών σε ένα μόριο, όταν απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, είναι χαρακτηριστικά για κάθε είδος δεσμού, όπως και οι περιοχές μηκών κύματος της ακτινοβολίας. Συνεπώς, η απορρόφηση που παρουσιάζεται σε διάφορες περιοχές του υπέρυθρου φάσματος μίας ένωσης, εξαρτάται από το είδος και το αριθμό των δεσμών που περιέχονται στα μόρια της. Με βάση αυτό, γίνεται σαφές πως το φάσμα απορρόφησης μίας ένωσης είναι χαρακτηριστικό της σύστασής της και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση της. Χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι τα μίγματα οργανικών ενώσεων, όπως το πετρέλαιο, όπου γίνεται ταυτοποίηση των ομάδων των υδρογονανθράκων που περιέχουν.

Τα είδη των δονήσεων που παρουσιάζονται στα μόρια των διαφόρων ενώσεων μπορούν να υποδιαιρεθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

**1. Δονήσεις τάσης** (stretching vibrations). Οι δονήσεις τάσης είναι αυτές κατά τις οποίες δυο συνδεδεμένα μεταξύ τους άτομα, πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση, χωρίς ωστόσο να αλλάζουν τον άξονα και τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται στις μεμονωμένες δονήσεις (ο δεσμός O-H) και τις συζευγμένες (η ομάδα μεθυλενίου ...). Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται στις συμμετρικές και στις ασύμμετρες (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Σχηματικά παραδείγματα δονήσεων τάσης

Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης, και σημειώνονται με το σύμβολο  $\nu$  ακολουθούμενο από την χημική ομάδα σε παρένθεση.

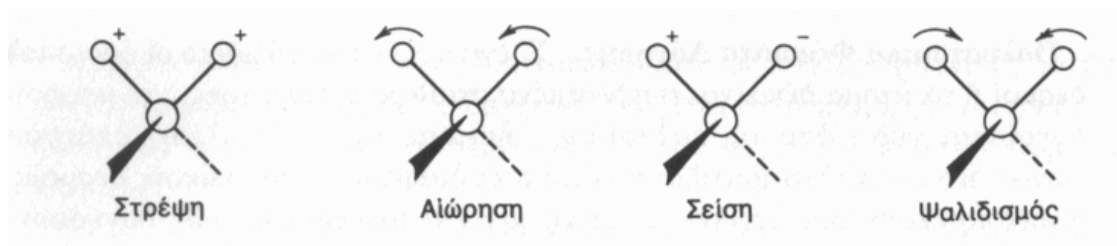


Για παράδειγμα το  $\nu(\text{C}=\text{O})=1600\text{ cm}^{-1}$  σημαίνει ότι η θεμελιώδης δόνηση της καρβονυλικής ομάδας παρατηρείται στα  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

**2. Δονήσεις κάμψης (bending vibrations).** Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Οι κάμψεις των αρωματικών ομάδων, λ.χ. C-H, που λαμβάνουν χώρα στο επίπεδο του πυρήνα του φαινυλίου σημειώνονται με το σύμβολο  $\delta(\text{C-H})$ , ενώ αυτές που συμβαίνουν εκτός του επιπέδου σημειώνονται με  $\gamma(\text{C-H})$ . Αυτή η ονοματολογία εφαρμόζεται επίσης στα αλκένια και αλκίνια.

**3. Δονήσεις σείσης (wagging vibrations).** Οι δονήσεις σείσης παράγονται όταν μια μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δυο δεσμούς. Τέτοιες δονήσεις σημειώνονται με το σύμβολο  $\omega(\text{CH}_2)$ .

**4. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations).** Οι δονήσεις αιώρησης συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας. Το σύμβολο με το οποίο σημειώνουμε αυτόν τον τρόπο δόνησης είναι το  $\rho(\text{CH}_2)$ .



Σχήμα 3.3 : Σχηματικό διάγραμμα δονήσεων στρέψης, αιώρησης, σείσης και ψαλιδισμού (+ σημαίνει κίνηση προς τα πάνω από το επίπεδο της σελίδας και – προς τα κάτω)

**5. Οι δονήσεις συστροφής (twisting vibrations).** Συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου. Τέτοιες δονήσεις αναφέρονται με το σύμβολο  $\tau(\text{CH}_2)$ .

## 6. Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations)

Παράγονται όταν δυο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος-πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Στις δονήσεις αυτές δίνουμε το σύμβολο  $s(\text{CH}_2)$ .

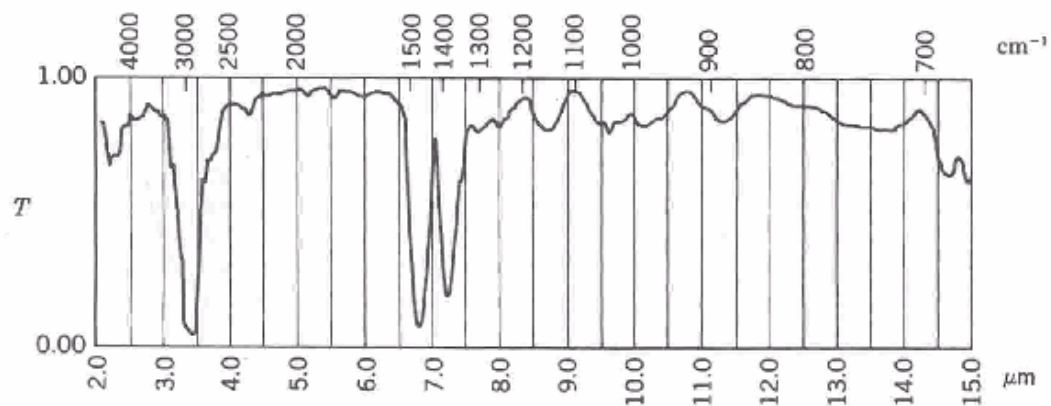
Έκτός απ' αυτούς τους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης, μπορούν να συμβούν αρμονικές και συνδυασμένες δονήσεις. Οι αρμονικές δονήσεις έχουν συχνότητες με ακέραιο πολλαπλάσιο της θεμελιώδους λ.χ.  $2\nu$  ή  $2\delta$ . Οι συχνότητες των συνδυασμένων δονήσεων είναι το άθροισμα ( $\nu+\delta$ ) ή η διαφορά ( $\nu-\delta$ ) μεταξύ δύο ή περισσότερων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων.

Στα πετρελαϊκά προϊόντα, η απορρόφηση που αυτά παρουσιάζουν σε διάφορες περιοχές του υπερύθρου φάσματος είναι συνάρτηση του είδους και του αριθμού των δεσμών των διαφόρων οργανικών ομάδων που περιέχονται στα μόρια των ενώσεών τους. Οι συνήθεις ομάδες μορίων που περιέχονται σε αυτά είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.α. Στον ακόλουθο πίνακα 3.1 [13] δίνονται οι χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης των σημαντικότερων οργανικών ομάδων, που εντοπίζονται στα πετρελαϊκά προϊόντα:

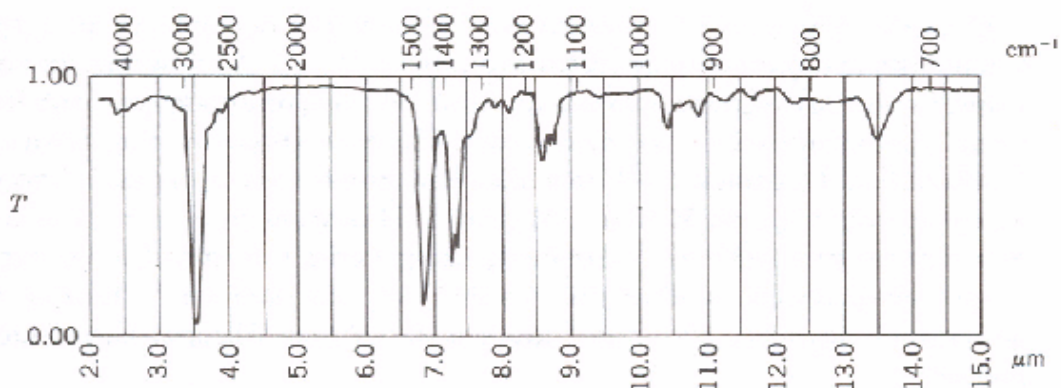
**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1**

Ομάδα συστατικών	Περιοχή υπερύθρου φάσματος ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ναφθένια	1650-1740
Ολεφίνες	1620, 1630 και 2110
Αρωματικά	1140-1153, 1142-1143, 1148
	1143-1152, 1695, 1685, 1143
Παραφίνες και ισο-παραφίνες	840-970, 1200, 1150-1250, 1320-1550
	1620-1850, 1940-2150, 1143-1211, 1152
	1190-μεθύλιο
	1361, 1212-μεθυλένιο
	1225-μεθύνιο

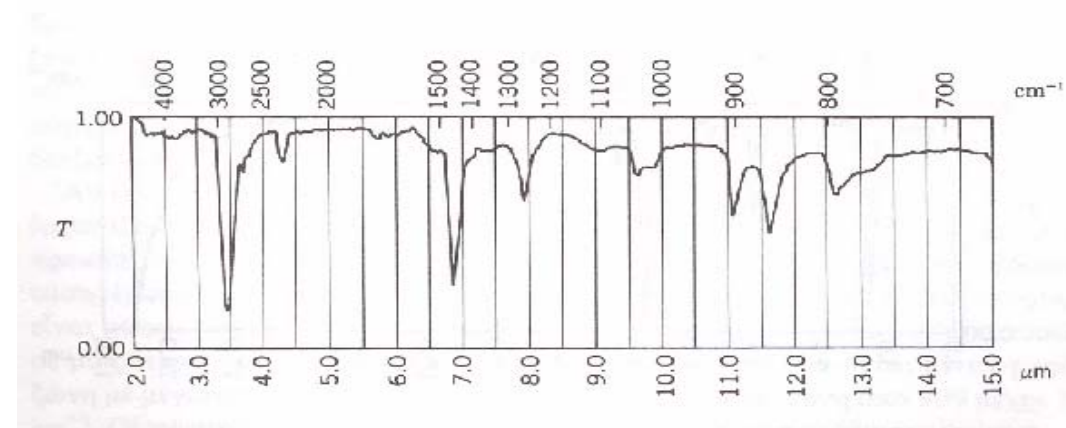
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης διαφόρων χαρακτηριστικών ενώσεων για κάθε ομάδα υδρογονανθράκων:



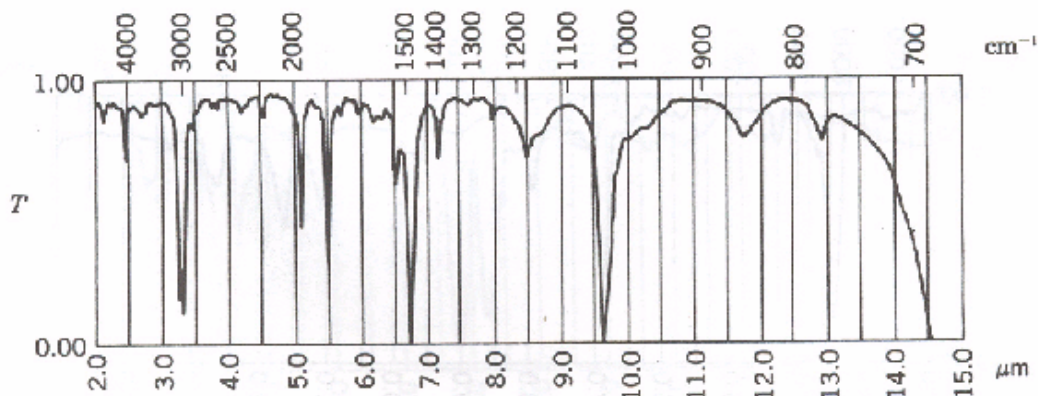
Σχήμα 3.4: Υπέρυθρο φάσμα του n-εξανίου



Σχήμα 3.5: Υπέρυθρο φάσμα το 2-μέθυλοπεντανίου



Σχήμα 3.6: Υπέρυθρο φάσμα του κυκλοεξανίου



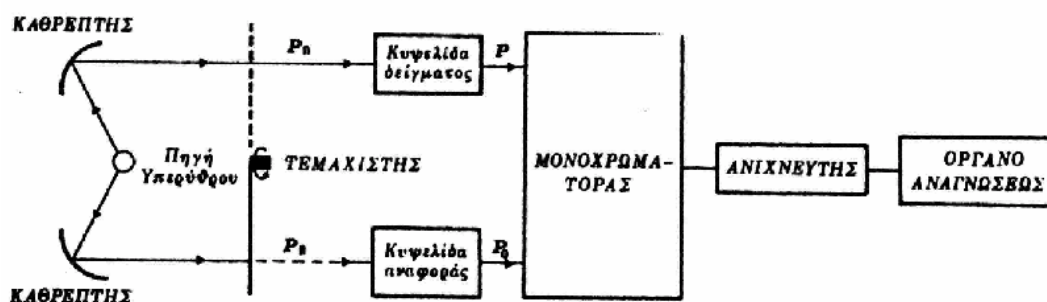
Σχήμα 3.7: Υπέρυθρο φάσμα του βενζολίου

Επειδή τα πετρελαϊκά προϊόντα αποτελούν ένα μίγμα ενώσεων διαφορετικών οργανικών ομάδων, η απορρόφηση που παρουσιάζουν στις διάφορες περιοχές του υπερύθρου είναι συνάρτηση του είδους των δεσμών των ατόμων που περιέχονται στα μόρια των ενώσεων τους και του ποσοστού συμμετοχής των ενώσεων αυτών στο μίγμα.

### 3.4 Οργανολογία υπερύθρου

#### Περιγραφή λειτουργίας φασματοφωτομέτρων υπερύθρου

Σχηματικά η λειτουργία ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3.8 : Σχηματικό διάγραμμα υπερύθρου φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης

Η υπέρυθη ακτινοβολία από την πηγή διαιρείται σε έναν διαιρετή δέσμης ακτινών και με την βοήθεια κατόπτρων το ένα μέρος της δέσμης διέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς, που συνήθως περιέχει αέρα, ενώ το άλλο μέρος της δέσμης από την κυψελίδα του δείγματος. Στην συνέχεια, οι δυο δέσμες κατευθύνονται στον μονοχρωμάτορα, από τον οποίο επιτρέπεται η διέλευση δεσμών ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Οι δέσμες ακτινών που εξέρχονται από τον μονοχρωμάτορα, κατευθύνονται στον ανιχνευτή, όπου καταγράφεται και μετρείται η ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτόν από την κάθε δέσμη. Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιούν την διπλή δέσμη μηδενισμού. Αυτό γίνεται γιατί με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η παρεμποδιστική δράση την υγρασίας και του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. [14]

Ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου αποτελείται από τις ακόλουθες μονάδες:

#### **-Πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας**

Ως πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες βολφραμίου (σε φθηνά όργανα) και οι λυχνίες πυρακτώσεως Nernst (0,4-20μm) και Globar (1-10μm). Η λυχνία πυρακτώσεως Nernst αποτελείται από οξειδία σπάνιων γαιών (ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), σε σχήμα κοίλης ράβδου, που θερμαίνεται ηλεκτρικά στους 1500 °C-2000 °C, ενώ λυχνία πυρακτώσεως Globar αποτελείται από ράβδο φρυγμένου πυριτικοκαρβιδίου (SiC), που θερμαίνεται στους 1300 C-1500 C.

Σήμερα οι λυχνίες αυτές έχουν αντικατασταθεί από πηγές Laser που εκπέμπουν ακτινοβολία μεγάλης και σταθερής έντασης σε όλο το φάσμα εκπομπής.

#### **-Μονοχρωμάτορες**

Οι μονοχρωμάτορες, ή αλλιώς οι επιλογείς μήκους κύματος, είναι κατασκευασμένοι από υλικά πέρατα στην υπέρυθη ακτινοβολία, όπως NaCl ή CsBr. Αντί των δαπανηρών και εύθραυστων πρισμάτων στα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούνται ανακλαστικά οπτικά φράγματα και κοίλα κάτοπτρα.

### **-Κελί δείγματος**

Το κελί του δείγματος, στην περίπτωση υγρών δειγμάτων, αποτελείται από κρυσταλλικά υλικά, τα οποία είναι πέρατα από την υπέρυθρη ακτινοβολία. Συνήθως τα κελιά αυτά είναι ζεύγη κρυσταλλικών πλακιδίων από κρυσταλλικό NaCl, KBr και Cd-Se.

### **-Ανιχνευτές**

Οι ανιχνευτές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι *θερμοζεύγη*, *φωταγωγικά κύτταρα*, *βολόμετρα* ή *thermistors* και *αερικά κύτταρα Golay*. Τα *θερμοζεύγη* ανιχνεύουν τη θερμότητα που παράγεται κατά την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από μια μαυρισμένη επιφάνεια (μέλαν σώμα), σύμφωνα με το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο. Με τα *φωταγωγικά κύτταρα* μετράται η αύξηση της αγωγιμότητας ενός λεπτού στρώματος ημιαγωγού, που αποτελείται από ύαλο CdS ή PbS, κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας σε αυτό. Με τα *βολόμετρα* ή *thermistors* παρακολουθείται η μεταβολή της ηλεκτρικής αντιστάσεως ενός ελάσματος, με μεγάλο θερμικό συντελεστή, κατά την πρόσπτωση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το *αερικό κύτταρο Golay* αποτελείται από δοχείο πλήρες αερίου, το οποίο έχει τοιχώματα από ελαστική μεμβράνη. Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει επί του δοχείου, διαστέλλεται ο όγκος του αερίου και σαν συνέπεια της διαστολής, μετακινείται ένα διάφραγμα με κατοπτρική επιφάνεια επί της οποίας ανακλάται φωτεινή δέσμη, που παρακολουθείται από φωτοκύτταρο. Η ισχύς της ανακλώμενης δέσμης και συνεπώς και το σήμα του φωτοκύτταρου μεταβάλλονται σημαντικά με μικρή μετακίνηση του διαφράγματος και έτσι ανιχνεύονται οι ασθενείς ακτινοβολίες.

### **-Καταγραφικό σύστημα**

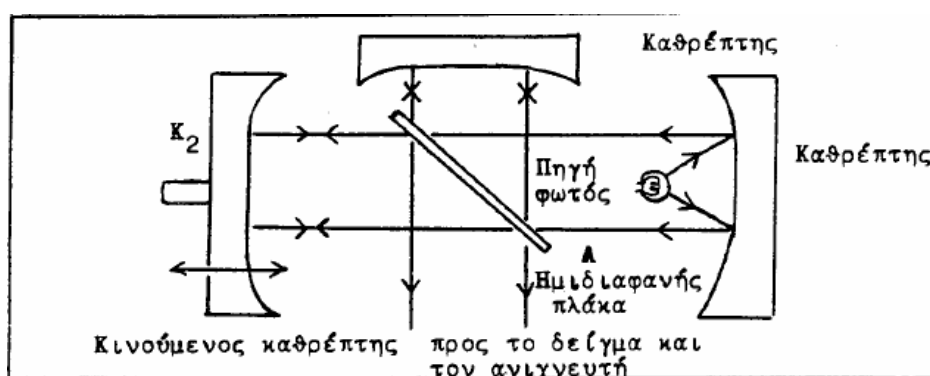
Συνήθως, το καταγραφικό σύστημα αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, με κατάλληλο λογισμικό, για να καταγράφει το σήμα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή και να το καταχωρεί σε αρχεία για περαιτέρω επεξεργασία.

### 3.5 Αρχές λειτουργίας φασματοσκοπίας FTIR

Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου FTIR ανήκουν στην κατηγορία των φασματοφωτομέτρων, που δεν έχουν επιλογή μήκους κύματος (μονοχρωμάτορα) και χρησιμοποιούν τον μετασχηματισμό Fourier για την δημιουργία του φάσματος. Στο όργανο αυτό αντί του μονοχρωμάτορα, χρησιμοποιείται το σαρωτικό συμβολόμετρο του Michelson με το οποίο να αναλύεται η υπέρυθη ακτινοβολία.

Η ανάλυση κατά Fourier ή αλλιώς ο μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικής καμπύλης με την μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος, όπως αυτό που προέρχεται από τα φασματοφωτόμετρα FTIR. [16]

Η φασματοσκοπία FTIR βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements), που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης τους φάσματος. Η διάταξη του μηχανισμού του συμβολόμετρου στο φασματοφωτόμετρο FTIR παρουσιάζεται στο σχήμα 3.9:



Σχήμα 3.9: Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου στο φασματοφωτόμετρο FTIR

Το συμβολόμετρο Michelson (Michelson Interferometer) είναι μια πλάκα (A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr, που δεν απορροφά την IR ακτινοβολία, και κατεργασμένη έτσι ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που

προσπίπτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το πρώτο μισό στο κάτοπτρο K1 και το άλλο μισό στο K2. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στα K1 και K2 και γυρνούν στην πλάκα του διαχωριστή (plate beam splitter) της δέσμης φωτός, όπου και συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός, η οποία διαπερνά το δείγμα της ουσίας και οδηγείται στον ανιχνευτή.

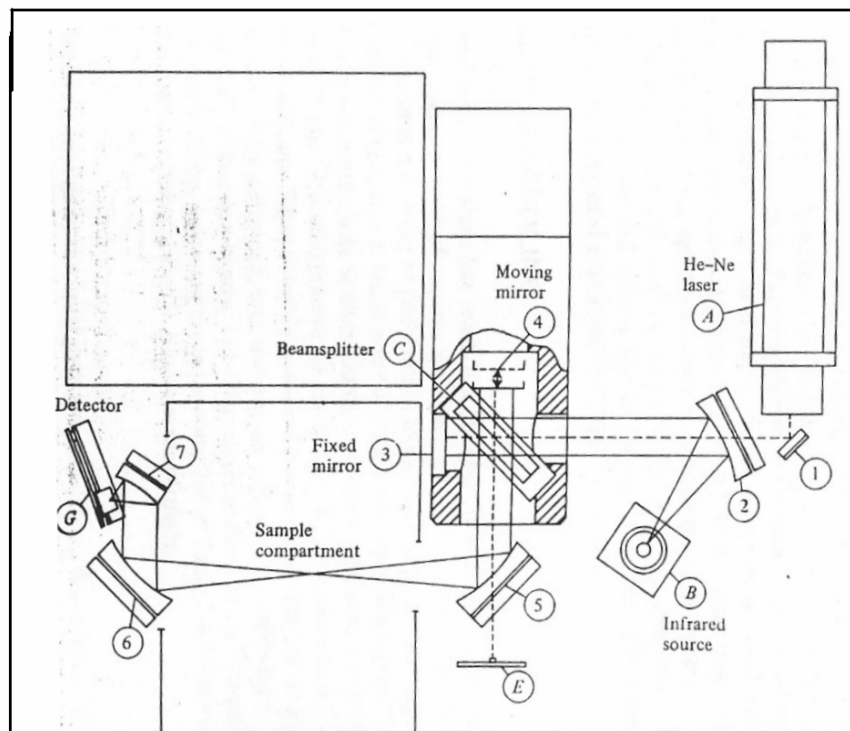
Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A, υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας A από τα κάτοπτρα K1 και K2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν, όμως οι αποστάσεις της A από τα K1 και K2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην A, όπου και εξουδετερώνονται.

Στην μονάδα του συμβολομέτρου, το κάτοπτρο K2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω του φαινομένου της συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες ( $\nu_1, \nu_2$  κ.τ.λ.), που δημιουργούν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο «μίγμα» ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier και με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι συχνότητες και οι εντάσεις των ακτινοβολιών και τελικά να δημιουργηθεί το υπέρυθρο φάσμα.

Όταν η συνενωμένη δέσμη ακτινοβολίας από την πλάκα A του συμβολομέτρου κατευθύνεται στο δείγμα, πριν φθάσει στον ανιχνευτή, οι απορροφήσεις του δείγματος θα εμφανιστούν ως κενά στην κατανομή των συχνοτήτων. Με τον μετασχηματισμό Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων που δέχεται ο ανιχνευτής γίνεται κάθε 1/1000 του δευτερολέπτου και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις



απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε λίγα δευτερόλεπτα και παρουσιάζει ένα κανονικό φάσμα υπέρυθρου. Η παραπάνω διαδικασία ολοκληρώνεται σε λίγα δευτερόλεπτα (10-20sec) και μετά από έναν αριθμό σαρώσεων (20-100 σαρώσεις) του φάσματος ο «θόρυβος» μειώνεται σημαντικά, ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό.



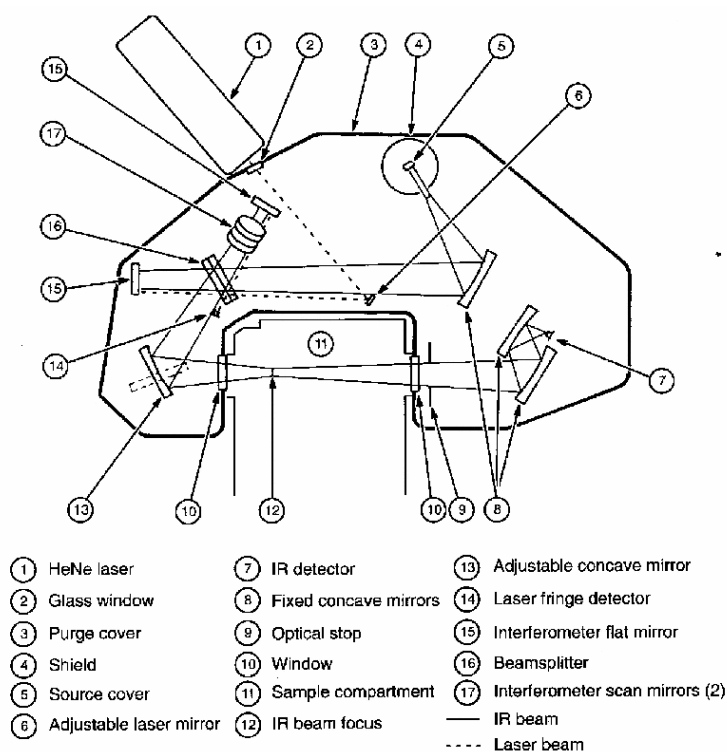
Σχήμα 3.10: Σχηματικό διάγραμμα υπέρυθρου φασματοφωτομέτρου FTIR

Η τεχνική αυτή του FTIR έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές φασματοσκοπίας. Καταρχήν, υπάρχει ένα κινητό κομμάτι του εξοπλισμού, το κινητό κάτοπτρο (K2), η δυνατότητα του οποίου να μεταβάλλει την απόσταση του από την πλάκα του συμβολομέτρου, δίνει την ευκαιρία στο φασματοφωτόμετρο αφενός να μεταβάλλει την διαχωριστική του ικανότητα και αφετέρου να ελαχιστοποιεί της υγρασίας και του CO<sub>2</sub> του ατμοσφαιρικού αέρα. Επίσης, επειδή δεν γίνεται σκέδαση ή φιλτράρισμα της ακτινοβολίας, το FTIR έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και στο άπω υπέρυθρο, που η ενέργεια των φωτονίων είναι πολύ μικρή. Αυτό αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα, ιδιαίτερα στο άπω υπέρυθρο (far-infrared). [15]

Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα του οργάνου είναι η ταχεία σάρωση και καταγραφή που επιτυγχάνει. Ενώ στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα υπερύθρου μετράται η φασματική απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος, στο FTIR σαρώνεται ταυτόχρονα όλη φασματική περιοχή.

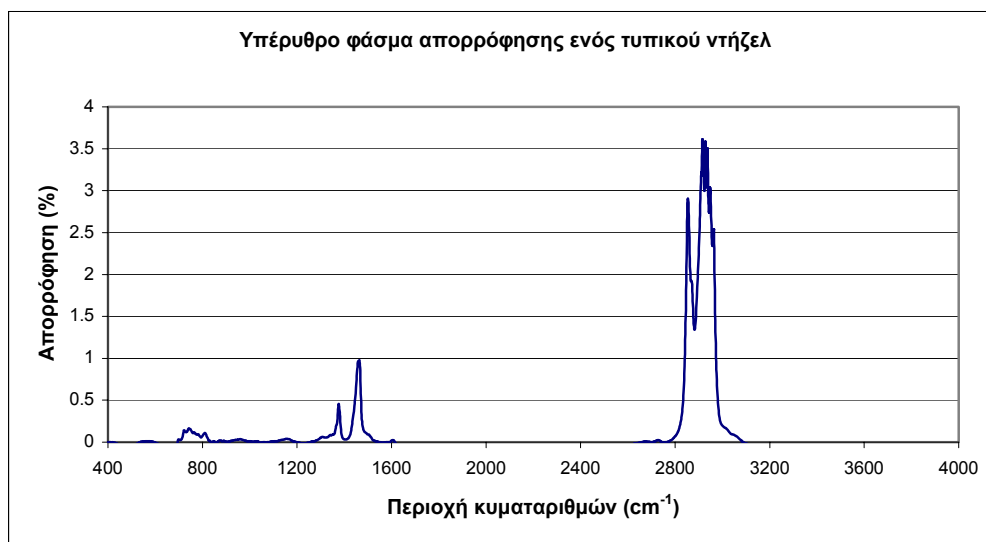
### 3.6 Περιγραφή συλλογής φασματοσκοπικών δεδομένων των δειγμάτων της εργασίας

Τα δείγματα ντήζελ της παρούσας εργασίας αναλύθηκαν με το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FTIR Spectrum 1000 (Σχήμα 3.11), στην φασματική περιοχή των  $4000\text{cm}^{-1}$ - $400\text{cm}^{-1}$ , με ανάλυση  $2\text{cm}^{-1}$ . Το κελί δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασματικών δεδομένων είχε πάχος  $0.010\ \mu\text{m}$  και αποτελείται από δύο πλακίδια KBr. Κατά την φασματική ανάλυση, γίνονταν 20 σαρώσεις (scans).



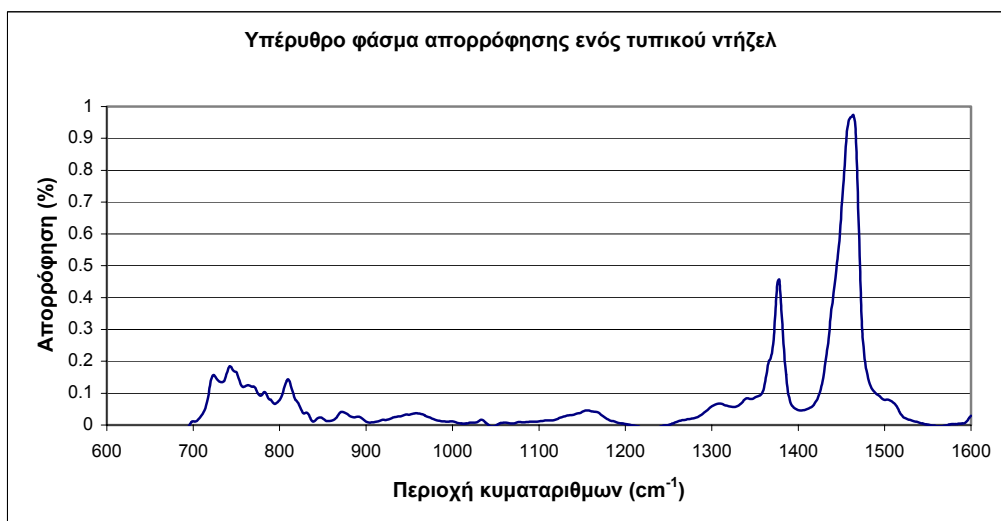
Σχήμα 3.11 Σχηματικό διάγραμμα του φασματοφωτομέτρου FTIR Spectrum 1000, της εταιρείας Perkin-Elmer

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα ενός τυπικού δείγματος ντήζελ στην περιοχή  $4000\text{cm}^{-1}$ - $400\text{cm}^{-1}$ :



Σχήμα 3.12: Υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης ενός τυπικού ντήζελ στην περιοχή  $4000\text{cm}^{-1}$ – $400\text{cm}^{-1}$

Η φασματική περιοχή της οποίας τα δεδομένα απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων του ντήζελ ήταν η  $1600\text{cm}^{-1}$ - $600\text{cm}^{-1}$ <sup>1</sup>. Στο σχήμα 3.13 παρουσιάζεται το φάσμα ενός τυπικού δείγματος ντήζελ στην περιοχή αυτή:



Σχήμα 3.13: Υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης ενός τυπικού ντήζελ στην περιοχή  $1600\text{cm}^{-1}$ – $600\text{cm}^{-1}$

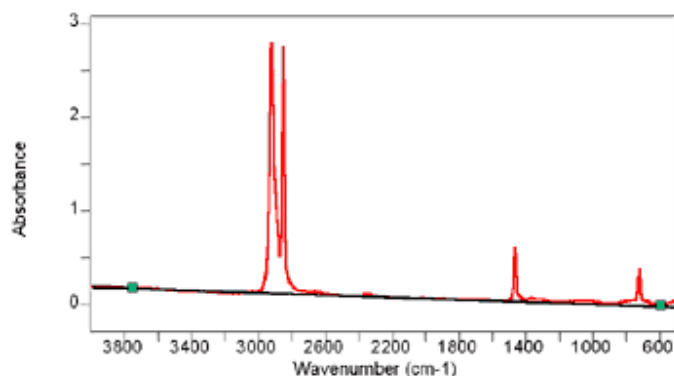
Η υπέρυθη περιοχή από  $1540\text{cm}^{-1}$  έως  $1330\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται κυρίως με απορροφήσεις παραφινικών, αλλά και αρωματικών συστατικών, ενώ η περιοχή από  $850\text{cm}^{-1}$  έως  $700\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται κυρίως από με απορροφήσεις των αρωματικών συστατικών του καυσίμου.

### 3.9 Προεπεξεργασία φασματικών δεδομένων

Πριν την χρήση των φασματικών δεδομένων και την αξιοποίηση τους για την εξαγωγή πληροφοριών και συσχετίσεων, πραγματοποιείται η προεπεξεργασία τους με διάφορες διαδικασίες. Τέτοιες διαδικασίες, είναι η **διόρθωση γραμμής βάσης** (Baseline Correction), η **κανονικοποίηση** των φασματικών δεδομένων (normalization-data scaling), η **εξομάλυνση** του φάσματος (smoothing), η **αριθμητική ολοκλήρωση** (integration) , η **αριθμητική παραγωγή** (derivation), η εφαρμογή της **ανάλυσης κυρίων συνιστωσών** (principal component analysis) στα αρχικά φασματικά δεδομένα κ.α. Πολλές φορές εφαρμόζονται συνδυασμοί αυτών των διαδικασιών.

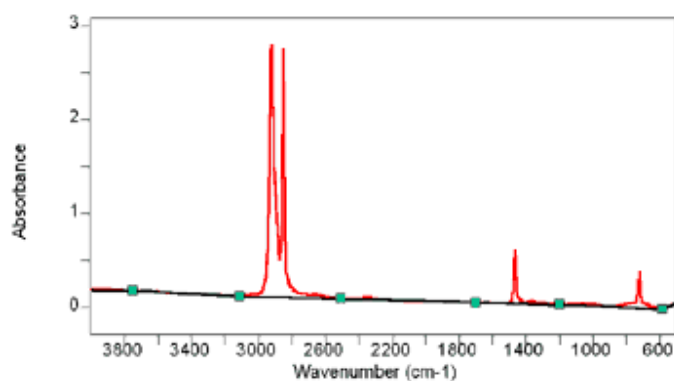
Με την **διόρθωση της γραμμής βάσης** (Baseline Correction) ουσιαστικά μετατοπίζεται ο άξονας της γραμμής βάσης του φάσματος ως προς μία σταθερή τιμή, ορίζοντας μια νέα τιμή ως μηδενική τιμή του φάσματος. Στην περίπτωση της απλής διόρθωσης γραμμής βάσεως μία σταθερή ποσότητα αφαιρείται από κάθε φασματική τιμή.

Στην περίπτωση της διόρθωση γραμμής βάσεως 2-σημείων, η γραμμή βάσεως αποτελείται από μία ευθεία, που ενώνει δύο σημεία του φάσματος και περιγράφεται από μία γραμμική εξίσωση. Οι νέες τιμές της φασματικής απορρόφησης μετά την διόρθωση προκύπτουν από την αφαίρεση των τιμών της γραμμής βάσης από τις αρχικές φασματικές τιμές.



Σχήμα 3.14: Διόρθωση γραμμής βάσης δυο σημείων

Στην περίπτωση της πολλαπλής διόρθωσης της γραμμής βάσης, η διαδικασία είναι ίδια με αυτήν που ισχύει για τα δύο σημεία, μόνο που γίνεται για κάθε περιοχή του φάσματος ξεχωριστά.



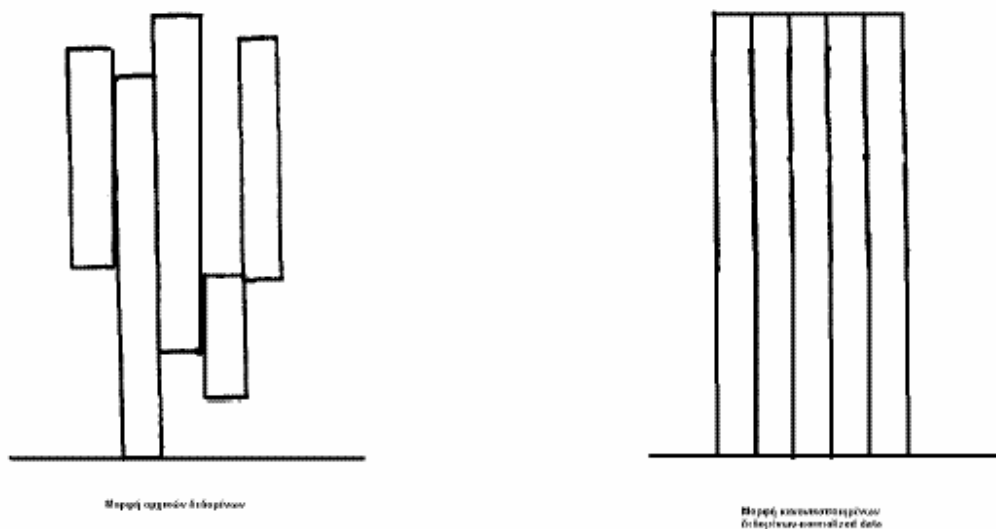
Σχήμα 3.15: Πολλαπλή διόρθωση γραμμής βάσης

Με την **κανονικοποίηση (normalization)** των τιμών των φασματικών δεδομένων επιτελείται η μετατροπή ενός συνόλου φασματικών τιμών σε ένα νέο σύνολο, οι τιμές του οποίου κυμαίνονται σε ένα συγκεκριμένο πεδίο τιμών, συνήθως στο πεδίο τιμών [0,1].

Μαθηματικά η κανονικοποίηση των φασματικών δεδομένων γίνεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$x_{sc} = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}$$

όπου  $x_{sc}$  η κανικοποιημένη τιμή της φασματικής απορρόφησης,  $x_i$  η αρχική τιμή απορρόφησης ενός δείγματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος,  $x_{min}$  και  $x_{max}$  η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή φασματικής απορρόφησης του συνόλου των δειγμάτων σε αυτό το μήκος κύματος. Η κανονικοποίηση των φασματικών δεδομένων εφαρμόζεται συνήθως στις περιπτώσεις της δημιουργίας μοντέλων πρόβλεψης και γενικά αλγορίθμων συσχέτισης, διότι προσδίδει ίση «αξία» στα φασματικά δεδομένα κάθε μεταβλητής της απορρόφησης σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.



Σχήμα 3.16: Σχηματικό διάγραμμα μεταβολής εύρους διακύμανσης δεδομένων που έχουν υποστεί κανονικοποίηση-normalization

Η **εξομάλυνση** (smoothing) των φασματικών δεδομένων έχει σαν στόχο την εξασθένιση των απότομων μεταβολών στις τιμές των φασματικών δεδομένων. Τα συνήθη φίλτρα εξομάλυνσης είναι του *κινητού μέσου όρου* (moving average), το *Savitsky-Golay*, τα *φίλτρα πολωνύμων* κ.α. Με αυτά επιτυγχάνεται η εξασθένιση του θορύβου των φασματικών δεδομένων, καθώς οι αποκόβονται οι μικρές τυχαίες και απότομες μεταβολές της φασματικής απορρόφησης, που συνήθως συνιστούν θόρυβο.

Χαρακτηριστικά αναφέρεται το φίλτρο του κινητού μέσου, όπου η εξομαλυσμένη τιμή της φασματικής απορρόφησης σε μία περιοχή του φάσματος προκύπτει από τον μέσο όρο των τιμών της φασματικής απορρόφησης ενός αριθμού τιμών πλησίον και

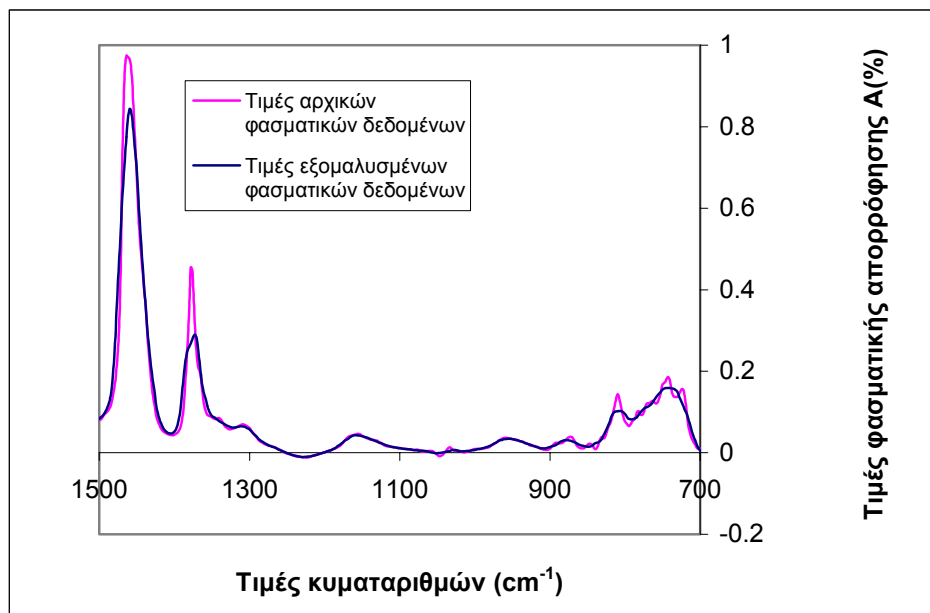
εκατέρωθεν της δεδομένης τιμής. Για ένα φίλτρο κινητού μέσου όπου το οποίο λαμβάνει τις  $n$  τιμές εκατέρωθεν της ενδιαφερόμενης φασματικής απορρόφησης  $x_i$ , η τιμή της εξομαλυσμένης φασματικής απορρόφησης σε μία περιοχή θα δίνεται από τον τύπο:

$$x_s = (x_{i-n} + x_{i-(n-1)} + \dots + x_{i-1} + x_i + x_{i+1} + \dots + x_{i+(n-1)} + x_{i+n})/2n$$

Συγκεκριμένα, για ένα φίλτρο που λαμβάνει υπ' όψιν 5 τιμές φασματικής απορρόφησης εκατέρωθεν της ενδιαφερόμενης τιμής  $x_i$ , η εξομαλυσμένη φασματική τιμή είναι:

$$x_s = (x_{i-5} + x_{i-4} + x_{i-3} + x_{i-2} + x_{i-1} + x_i + x_{i+1} + x_{i+2} + x_{i+3} + x_{i+4} + x_{i+5})/10$$

Τα αποτελέσματα της εξομάλυνσης από την εφαρμογή ενός φίλτρου 5 σημείων δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3.17: Γραφικό αποτέλεσμα εξομάλυνσης φασματικών δεδομένων

Η **αριθμητική παραγωγή** (derivation) των φασματικών δεδομένων ενισχύει τις μεταβολές των τιμών τους. Συνήθως, χρησιμοποιούνται η 1<sup>η</sup> και η 2<sup>η</sup> παράγωγος. Όσο μεγαλώνει η τάξη της παραγώγου, τόσο ενισχύονται η μεγάλες μεταβολές των τιμών των φασματικών δεδομένων σε σχέση με τις μικρότερες. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση του θορύβου και παράλληλα ενίσχυση του σήματος.

Με την **αριθμητική ολοκλήρωση** (integration) αθροίζονται οι φασματικές τιμές των δεδομένων σε μικρές περιοχές του φάσματος και έτσι επιτυγχάνεται η ενίσχυση των κορυφών του φάσματος και του λόγου σήματος προς θόρυβο.

Η **ανάλυση κυρίων συνιστωσών PCA** (principal component analysis) αποτελεί μια πολυπαραμετρική τεχνική ανάλυσης δεδομένων. Με την ανάλυση κυρίων συνιστωσών είναι δυνατόν, η πληροφορία, η οποία είναι συγκεντρωμένη στις φασματικές περιοχές, να συγκεντρωθεί σε λίγες μόνο μεταβλητές. Συχνά, χρησιμοποιείται στην εξαγωγή συσχετίσεων για την κατασκευή μοντέλων πρόβλεψης σε συνδυασμό με άλλες πολυπαραμετρικές μεθόδους. Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών θα αναφερθεί εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο.

Στην περίπτωση της παρούσας εργασίας επειδή τα φασματικά δεδομένα είχαν γενικά χαμηλά επίπεδα θορύβου, από όλες τις παραπάνω μεθόδους χρησιμοποιήθηκε μόνο η ανάλυση των κυρίων συνιστωσών κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους και η κανονικοποίηση κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης με τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα.



## 4 ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

### 4.1 Εισαγωγή

Για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων, θα γίνει χρήση μεθόδων στατιστικής επεξεργασίας και πολυπαραμετρικής ανάλυσης των δεδομένων. Με τις τεχνικές αυτές επιτυγχάνεται η συσχέτιση των δεδομένων απορρόφησης των περιοχών του μέσου υπέρυθρου φάσματος με τις τιμές των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών τους.

Σε εργασίες που έχουν δημοσιευθεί, για την συσχέτιση των δεδομένων απορρόφησης με τις τιμές ιδιοτήτων των καυσίμων, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες πολυπαραμετρικές τεχνικές, όπως η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR (Multiple Linear Regression), η παλινδρόμηση κυρίων συνιστωσών PCR (Principal Component Regression), η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS (Partial Least Squares), η ανάλυση κυρίων συνιστωσών PCA (Principal Component Analysis) κ.α. Οι τεχνικές αυτές αποτελούν τις σημαντικότερες τεχνικές στον τομέα της πολυπαραμετρικής ανάλυσης δεδομένων και πλέον διαδεδομένες για την δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια συνοπτική αναφορά σε αυτές τις σημαντικές πολυπαραμετρικές τεχνικές, και στον τρόπο που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων.

Στις πολυπαραμετρικές τεχνικές επεξεργασίας δεδομένων εντάσσονται και τα νευρωνικά δίκτυα. Ωστόσο, λόγω της διαφορετικής φύσης των υπολογιστικών τους δομών περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο. Για να γίνει καλύτερη η κατανόηση των διαφόρων τεχνικών πολυπαραμετρικής ανάλυσης, κρίνεται απαραίτητο να γίνει μια σύντομη αναφορά σε βασικές έννοιες και μεγέθη της στατιστικής.

## 4.2 Βασικές έννοιες και μεγέθη της στατιστικής

Σε αυτή την παράγραφο θα παραθέσουμε ένα σύντομο βασικές στατιστικές έννοιες και μεγέθη, τα οποία είναι απαραίτητα για την επεξεργασία των δεδομένων και για την κατανόηση των πολυπαραμετρικών μεθόδων. Τέτοιες έννοιες είναι ο μέσος όρος, το τυπικό σφάλμα, η απόκλιση, η τυπική απόκλιση, το εύρος διακύμανσης, το σφάλμα της πρόβλεψης, το τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης κ.α.

### -Αριθμητικός μέσος ή μέση τιμή (Mean)

Ο αριθμητικός μέσος όρος, ή μέσος όρος,  $m$  ενός συνόλου που περιέχει  $n$  το πλήθος τιμές  $x_i$ , είναι ο λόγος του αθροίσματος του συνόλου των τιμών προς το πλήθος των τιμών του συνόλου. Δίνεται από τον τύπο:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.1)$$

όπου  $x_i$  η τιμή της κάθε μεταβλητής του συνόλου και  $n$  το πλήθος των τιμών του συνόλου.

### -Σφάλμα (Error)

Το σφάλμα  $\sigma$  μιας τιμής ενός δείγματος του συνόλου είναι η διαφορά αυτής της τιμής από τον μέσο όρο του συνόλου των δειγμάτων και δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = x_i - m \quad (4.2)$$

### -Απόκλιση η απόλυτο σφάλμα (Deviation ή absolute error)

Η απόκλιση μίας τιμής, η το απόλυτο σφάλμα,  $d_i$  μιας τιμής ενός δείγματος είναι η απόλυτη τιμή της διαφοράς της τιμής αυτής από τον αριθμητικό μέσο όρο ενός συνόλου δειγμάτων και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$d_i = |\sigma| = |x_i - m| \quad (4.3)$$

όπου  $x_i$  είναι η τιμή κάθε δείγματος και  $m$  ο μέσος όρος του συνόλου των δειγμάτων.

#### **-Διακύμανση ή διασπορά (Variance)**

Η διακύμανση ή διασπορά  $V$  ή  $s^2$  ορίζεται ως ο μέσος όρος των αποκλίσεων των δειγμάτων, από το μέσο όρο των δειγμάτων του συνόλου, υψωμένων στο τετράγωνο:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x - m)^2}{n - 1} = s^2 \quad (4.4)$$

#### **-Τυπική απόκλιση (Standard Deviation)**

Η τυπική απόκλιση αποτελεί μέτρο της διασποράς των μετρήσεων γύρω από το μέσο όρο και ισούται με την τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - m)^2}{n - 1}} \quad (4.5)$$

Για μεγάλο αριθμό μετρήσεων ( $n > 30$ ), όπου ο υπολογιζόμενος μέσος όρος προσεγγίζει τον πραγματικό ισχύει:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - m)^2}{n}} \quad (4.6)$$

#### **-Σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard Deviation)**

Η σχετική τυπική απόκλιση  $S_r$  είναι η τυπική απόκλιση ανηγμένη ως προς τον μέσο όρο των δειγμάτων του συνόλου:

$$S_r = S/m \text{ ή εκφρασμένη ως ποσοστό } S_r(\%) = (S/m) \cdot 100 \quad (4.7)$$

### **-Τυπικό σφάλμα (Standard Error)**

Το τυπικό σφάλμα  $s_m$  είναι το σφάλμα του μέσου όρου του δείγματος του συνόλου των τιμών των δειγμάτων:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.8)$$

### **-Εύρος διακύμανσης (Range)**

Το εύρος είναι διαφορά της μέγιστης  $x_{\max}$  από την ελάχιστη  $x_{\min}$  του συνόλου των δειγμάτων και δίνεται από τον τύπο:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (4.9)$$

Τα σημαντικότερα στατιστικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της πρόβλεψης που προκύπτουν από μοντέλα-αλγορίθμους πρόβλεψης ιδιοτήτων είναι:

### **-Σφάλμα της πρόβλεψης EP (Error of Prediction)**

Το σφάλμα της πρόβλεψης  $\sigma_i$  δίνεται από την διαφορά της προβλεπόμενης από το μοντέλο τιμής της ιδιότητας από την πραγματική τιμή :

$$\sigma_i = y_i^{\text{real}} - y_i^{\text{pred}} \quad (4.10)$$

όπου  $y_i^{\text{real}}$  η πραγματική τιμή της ιδιότητας και  $y_i^{\text{pred}}$  η προβλεπόμενη από το μοντέλο τιμή της ιδιότητας.

### **-Απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης AEP (Absolute Error of Prediction)**

Το απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης  $|\sigma_i|$  είναι η απόλυτη τιμή του σφάλματος της πρόβλεψης:

$$|\sigma_i| = |y_i^{\text{real}} - y_i^{\text{pred}}| \quad (4.11)$$

#### **-Μέσο σφάλμα της πρόβλεψης MEP (Mean Error of Prediction)**

Το μέσο σφάλμα της πρόβλεψης είναι η μέση τιμή του σφάλματος της πρόβλεψης και προκύπτει από το λόγο του αθροίσματος των σφαλμάτων της πρόβλεψης  $\sigma_i$  προς το πλήθος των προβλέψεων  $n$ . Δίνεται από τον τύπο:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred})}{n} \quad (4.12)$$

#### **-Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP (Mean absolute Error of Prediction)**

Το μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης  $|m|$  είναι το άθροισμα όλων των απόλυτων σφαλμάτων της πρόβλεψης  $|\sigma_i|$  προς τον αριθμό των τιμών  $n$  που προβλέφθηκαν:

$$|m| = \frac{\sum_{i=1}^n |\sigma_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{real} - y_i^{pred}|}{n} \quad (4.13)$$

#### **-Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP (Standard Error of Prediction)**

Το τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης είναι η τυπική απόκλιση του σφάλματος της πρόβλεψης και δίνεται από τον τύπο:

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\sigma_i - m)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred} - m)^2}{n-1}} \quad (4.14)$$

**-Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP (Root-Mean Squared Error of Prediction)**

Το μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP είναι η τετραγωνική ρίζα του μέσου όρου των τετραγώνων των σφαλμάτων της πρόβλεψης και δίνεται από τον τύπο:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred})^2}{n}} \quad (4.15)$$

**-Τυπική απόκλιση της πρόβλεψης SDP (Standard Deviation of Prediction)**

Η τυπική απόκλιση της πρόβλεψης είναι μέτρο της διασποράς των απόλυτων σφαλμάτων της πρόβλεψης γύρω από το μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (|\sigma_i| - m)^2}{n-1}} \quad (4.16)$$

Για μεγάλο αριθμό δειγμάτων  $n > 30$  η τυπική απόκλιση της πρόβλεψης είναι :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (|\sigma_i| - m)^2}{n}} \quad (4.17)$$

**-Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP (Maximum Absolute Error of Prediction)**

Το μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης  $|\sigma|_{\max}$  δίνεται από τον τύπο:

$$|\sigma|_{\max} = \max \{|\sigma_i|\} \quad (4.18)$$

**-Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP (Minimum Absolute Error of Prediction)**

Το ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης  $|\sigma|_{\min}$  δίνεται από τον τύπο:

$$|\sigma|_{\min} = \min \{ |\sigma_i| \} \quad (4.19)$$

#### **-Διορθωμένο τετραγωνικό σφάλμα της πρόβλεψης CR-RMSEP ή CR-SEP (Corrected-Squared Error of Prediction)**

Το διορθωμένο τετραγωνικό σφάλμα της πρόβλεψης είναι η διαφορά μεταξύ του μέσου σφάλματος της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP και του θορύβου που προκαλούν τα σφάλματα της πρόβλεψης. Δίνεται από τον τύπο:

$$\text{CR-RMSEP} = \text{RMSEP} - \left( s^2_v / x_{(v,\alpha)}^2 \right) \quad (4.20)$$

#### **-Συντελεστής συσχέτισης $R^2$ (Correlation Coefficient)**

Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των  $n$  τιμών  $y_i^{\text{pred}}$  που προκύπτουν από τα μοντέλα πρόβλεψης και των  $n$  πραγματικών τιμών  $y_i^{\text{real}}$  μιας ιδιότητας, δίνεται από την σχέση:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{real}} - y_i^{\text{pred}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{real}} - m^{\text{real}})^2} \quad (4.21)$$

όπου  $m^{\text{real}}$  ο μέσος όρος του συνόλου των  $n$  πραγματικών τιμών της ιδιότητας

Τα μεγέθη που παρουσιάστηκαν είναι τα πιο γνωστά και συνήθη στην στατιστική και στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων. Με αυτά είναι δυνατόν να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης και να συγκριθούν με τα αποτελέσματα άλλων εργασιών, καθώς οι περισσότεροι ερευνητές παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των εργασιών τους με αυτά τα μεγέθη.

## 4.3 Πολυπαραμετρικές μέθοδοι επεξεργασίας δεδομένων

### 4.3.1 Εισαγωγή

Οι πολυπαραμετρικές τεχνικές ανάλυσης αποτελούν έναν ταχύτατα εξελισσόμενο τομέα ανάλυσης δεδομένων. Αναφέρονται σε όλες τις στατιστικές μεθόδους που αναλύουν συγχρόνως πολλαπλές μετρήσεις ενός αντικειμένου έρευνας. Πολλές από τις τεχνικές αυτές αποτελούν επέκταση των μονοπαραμετρικών (ανάλυση της κατανομής μιας μεταβλητής) και των διπαραμετρικών τεχνικών ανάλυσης (ανάλυση της διασποράς και της απλής παλινδρόμησης δυο μεταβλητών). Για παράδειγμα η ανάλυση της απλής παλινδρόμησης για μια ανεξάρτητη μεταβλητή μπορεί να επεκταθεί σε επίπεδο πολυπαραμετρικής ανάλυσης, ώστε να περιλαμβάνει πολλές ανεξάρτητες μεταβλητές. Ωστόσο υπάρχουν και πολυπαραμετρικές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί αποκλειστικά για ανάλυση πολλών μεταβλητών, όπως η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (principal component analysis) και η διαχωριστική ανάλυση πολλών μεταβλητών (discriminant analysis). [17, 18, 20]

Οι κυριότερες πολυπαραμετρικές τεχνικές ανάλυσης οι οποίες εφαρμόζονται στην επεξεργασία δεδομένων για την κατασκευή μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων είναι :

- Η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR(Multiple Linear Regression)
- Η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS (Partial Least Squares)
- Η παλινδρόμηση κυρίων συνιστωσών PCR (Principal Component Regression)

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει περιγραφή των παραπάνω τεχνικών καθώς αυτές είναι κυρίως που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων και δύο από αυτές θα χρησιμοποιηθούν στην εργασία αυτή. Παράλληλα θα παρουσιασθεί η μέθοδος ανάλυσης κυρίων συνιστωσών PCA (Principal Component Analysis), η οποία αποτελεί την βάση στην οποία στηρίζονται τόσο η παλινδρόμηση των κυρίων συνιστωσών PCR, όσο και μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS



Για να κατανοηθούν καλύτερα οι πολυπαραμετρικές τεχνικές που θα παρουσιαστούν, θα γίνει αναφορά διαφόρων βασικών χαρακτηριστικών και μεγεθών της πολυπαραμετρικής ανάλυσης.

#### 4.3.2 Σημασία της πολυπαραμετρικής ανάλυσης και βασικές έννοιες

Στους περισσότερους κλάδους των επιστημών, συνήθως, καταγράφονται δεδομένα τα οποία παράγονται κατά τη μελέτη διαφόρων φαινομένων. Τα δεδομένα αυτά στην πλειοψηφία τους αποτελούν παρατηρήσεις διαφόρων χαρακτηριστικών –μεταβλητών (variables) που έχουν γίνει σε μια ομάδα αντικειμένων-δειγμάτων (samples). Το κάθε αντικείμενο παρακολουθείται για ένα ή περισσότερα από ένα χαρακτηριστικά του. Συνήθως, σαν αποτέλεσμα αυτών των παρατηρήσεων παράγεται ένας μεγάλος όγκος δεδομένων που είναι δύσκολο να εκτιμηθούν και να εξαχθούν συμπεράσματα από αυτά. Ένας απλός τρόπος για την εξαγωγή πληροφοριών από τα δεδομένα αυτά είναι η επεξεργασία κάθε μεταβλητής ξεχωριστά. Αυτός ο τρόπος χαρακτηρίζεται ως μονοπαραμετρική ανάλυση και δεν είναι ικανός να αποκαλύψει το σύνολο των πληροφοριών που κρύβονται σε δεδομένα με πολλές μεταβλητές. Σε αυτή την περίπτωση, η πολυπαραμετρική ανάλυση έρχεται να επιλύσει το πρόβλημα καθώς το αντικείμενο της είναι η διερεύνηση της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα σε πολλές μεταβλητές. Με αυτή, είναι δυνατή η επεξεργασία πολλών, συγχρόνως, μεταβλητών μιας ομάδας αντικειμένων και η μελέτη των μεταξύ τους σχέσεων. Χρησιμοποιείται τόσο για την ανακάλυψη σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών, όσο και για την επιβεβαίωση ή την ποσοτικοποίηση των σχέσεων αυτών. [18]

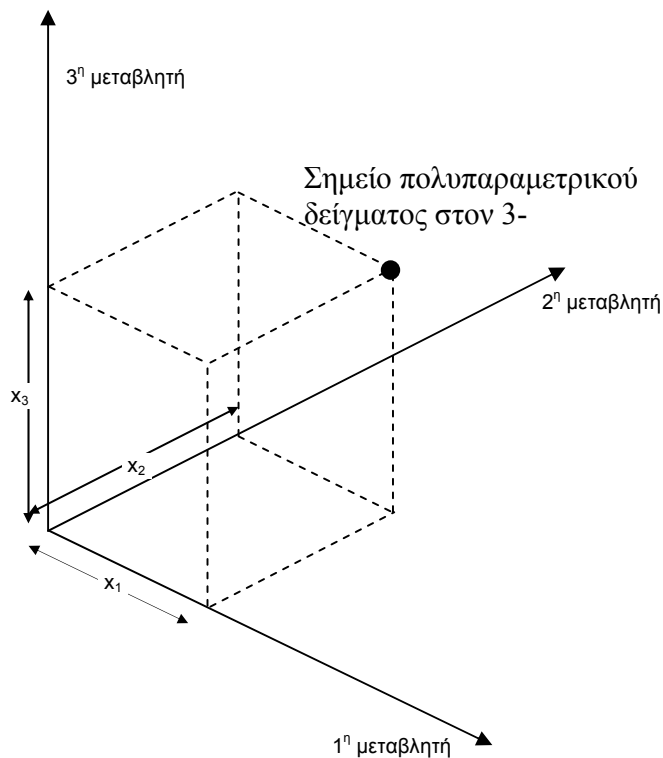
Για να γίνει καλύτερη η κατανόηση της πολυπαραμετρικής ανάλυσης θα πρέπει να δοθεί η έννοια του **πολυπαραμετρικού δείγματος**.

Έστω ότι μετρούνται οι τιμές  $m$  μεταβλητών ενός δείγματος. Οι τιμές αυτές των μεταβλητών μπορούν να γραφούν με την μορφή ενός πίνακα γραμμής ως:

$$X = [x_1 \quad x_2 \quad \dots \quad x_m]$$

όπου κάθε τιμή  $x_i$  αποτελεί την τιμή μιας μεταβλητής του δείγματος.

Αυτός ο πίνακας γραμμής του οποίου κάθε στοιχείο είναι η τιμή μίας μεταβλητής ενός δείγματος αποτελεί ένα **πολυπαραμετρικό δείγμα**. Αν θεωρήσουμε ένα  $m$ -διάστατο χώρο του οποίου κάθε διάσταση αντιπροσωπεύει και μια μεταβλητή, τότε το πολυπαραμετρικό δείγμα μπορεί να παρασταθεί γραφικά ως ένα σημείο του οποίου οι συντεταγμένες του ως προς κάθε άξονα του συστήματος συντεταγμένων του χώρου, δίνονται από την τιμή της μεταβλητής που εκφράζει αυτός ο άξονας.

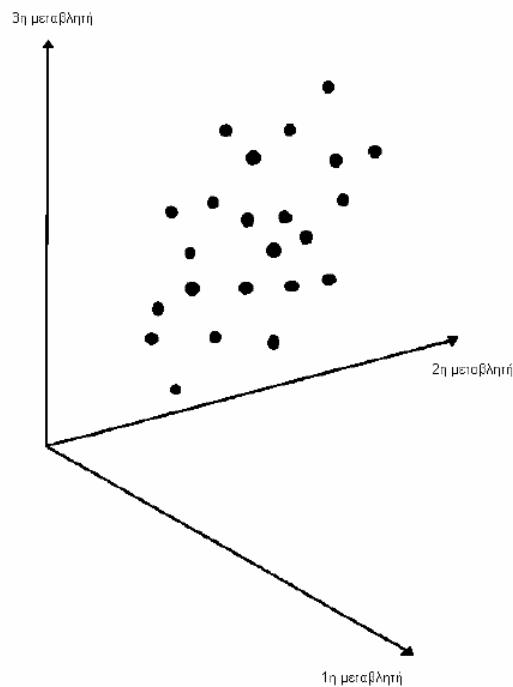


Σχήμα 4.1: Γραφική απεικόνιση ενός πολυπαραμετρικού δείγματος στον 3-διάστατο χώρο

Αν αντί του ενός δείγματος έχουμε  $n$  το πλήθος δείγματα, για τα οποία είναι γνωστές οι τιμές των  $m$  μεταβλητών τους, τότε οι τιμές των μεταβλητών μπορούν να οργανωθούν σε ένα πίνακα  $X$  διαστάσεων  $n \times m$ :

$$X_{n \times m} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2j} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{im} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nj} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

όπου κάθε γραμμή του πίνακα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα και κάθε στήλη μία μεταβλητή. Κάθε γραμμή του πίνακα  $X$  αποτελεί και ένα πολυπαραμετρικό δείγμα, ενώ κάθε στήλη του πίνακα  $X$  αποτελεί και μία διάσταση του  $m$ -διάστατου χώρου. Συνεπώς ο πίνακας  $X$  συνολικά παρίσταται ως ένα σύνολο σημείων στον  $m$ -διάστατο χώρο (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2: Γραφική απεικόνιση ενός συνόλου πολυπαραμετρικών δειγμάτων στον 3-διάστατο χώρο

Για κάθε δείγμα που προστίθεται στον πίνακα  $X$  αυξάνουν οι γραμμές του, και για κάθε μεταβλητή αυξάνουν οι στήλες του και επομένως οι διαστάσεις του χώρου. Γίνεται σαφές πως για ένα μεγάλο πλήθος δειγμάτων και ιδιοτήτων ο πίνακας  $X$  των δεδομένων γίνεται πολύ μεγάλος και η επεξεργασία αυτού του όγκου των δεδομένων πολύ δύσκολη.

Με την πολυπαραμετρική ανάλυση ο όγκος αυτός των δεδομένων είναι δυνατόν να αναλυθεί και αναδειχθεί η πληροφορία που περιέχει. Ανακαλύπτοντας τους βαθμούς συσχέτισης μεταξύ των διαφόρων μεταβλητών, με διάφορες πολυπαραμετρικές τεχνικές, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν συναρτήσεις που εκφράζουν τις τιμές ορισμένων μεταβλητών σαν συνάρτηση κάποιων άλλων. Ακόμα, μια άλλη δυνατότητα που προσφέρει η πολυπαραμετρική ανάλυση είναι η συρρίκνωση ενός πίνακα δεδομένων, που μπορεί να γίνει διατηρώντας όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος της αρχικής πληροφορίας, που αυτός περιέχει (PCA) .

#### 4.3.3 Πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR (Multiple Linear Regression)

Η μέθοδος της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης εφαρμόζεται στις περιπτώσεις όπου μια εξαρτημένη μεταβλητή πρέπει να συσχετιστεί με πολλές ανεξάρτητες μεταβλητές. Στόχος της μεθόδου είναι η πρόβλεψη των μεταβολών της εξαρτημένης μεταβλητής ως αποτέλεσμα των μεταβολών των ανεξάρτητων μεταβλητών. Για παράδειγμα, αν υποθεθεί ότι μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας, του pH και της συγκέντρωσης C στην απόδοση και το είδος των προϊόντων μιας αντίδρασης, τότε ένα πρόβλημα πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης θα μπορούσε να ήταν ο υπολογισμός των τιμών απόδοσης (εξαρτημένη μεταβλητή) από γραμμικούς συνδυασμούς των pH, T και C. [17]

Αντίστοιχο παράδειγμα δύναται να δοθεί και για την επεξεργασία δεδομένων απορρόφησης δειγμάτων με φασματοφωτόμετρο FTIR, προκειμένου να γίνει πρόβλεψη τιμών ιδιοτήτων. Σε αυτή την περίπτωση, αν θεωρήσουμε ότι η απορρόφηση που παρουσιάζουν τα διάφορα συστατικά των δειγμάτων, σε περιοχές του φάσματος, έχει επίδραση στις ιδιότητες των δειγμάτων, τότε με την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, οι τιμές των διαφόρων ιδιοτήτων δύναται να προβλεφθούν από γραμμικούς συνδυασμούς της απορρόφησης.

Με μαθηματικό τρόπο η μέθοδος της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως:.

Έστω ότι μετρούνται οι τιμές  $m$  ανεξαρτήτων μεταβλητών  $x_i$  και μίας εξαρτημένης μεταβλητής  $y$ , και σκοπός είναι να προσδιοριστεί μια γραμμική σχέση μεταξύ τους. Στην πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση η γραμμική αυτή σχέση δίνεται από μία εξίσωση στην οποία η εξαρτημένη μεταβλητή  $y$  εκφράζεται σαν γραμμικός συνδυασμός των  $m$  ανεξαρτήτων μεταβλητών:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_mx_m + e \quad (4.22)$$

όπου  $y$  η εξαρτημένη μεταβλητή,  $x_i$  οι ανεξάρτητες μεταβλητές,  $b_i$  οι συντελεστές βαρύτητας και  $e$  το υπόλοιπο η σφάλμα. Η (4.22) γίνεται να γραφεί και ως:

$$y = \sum_{i=1}^m b_i x_i + e \quad (4.23) \quad \eta \quad y = xb + e \quad (4.24) \quad \eta \quad y = [x_1 \quad x_2 \quad \dots \quad x_m] * \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_m \end{bmatrix} + e \quad (4.25)$$

όπου το  $x$  στην εξίσωση 4.24 είναι ο πίνακας γραμμή των τιμών των μεταβλητών και το  $b$  ο πίνακας στήλη των συντελεστών βαρύτητας.

Το παραπάνω παράδειγμα εκφράζει τις γραμμικές συσχετίσεις για ένα δείγμα. Στην περίπτωση  $n$  δειγμάτων, η εξίσωση που συσχετίζει την εξαρτημένη μεταβλητή με τις  $m$  ανεξάρτητες μεταβλητές δίνεται από:

$$y = XB + e \quad (4.26) \quad \eta \quad \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_m \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \dots \\ e_n \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

όπου ο πίνακας των  $y$  έχει ως στοιχεία του τις τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής  $y_i$  κάθε δείγματος, ο πίνακας  $X$  έχει ως γραμμές τις τιμές των  $m$  μεταβλητών κάθε δείγματος, ο πίνακας στήλη  $B$  έχει ως στοιχεία τους συντελεστές βαρύτητας κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής και  $e$  ο πίνακας στήλης του οποίου κάθε στοιχείο  $e_i$  είναι το σφάλμα που προκύπτει από την γραμμική συσχέτιση κάθε δείγματος.

Στην περίπτωση που έχουμε  $k$  εξαρτημένες μεταβλητές τότε η γραμμική συσχέτιση μεταξύ των εξαρτημένων μεταβλητών  $y_i$  και των ανεξαρτήτων μεταβλητών δίνεται από την σχέση 4.28:

$$Y=XB+E \quad (4.28) \quad \text{ή}$$

$$\begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \dots & y_{1j} & \dots & y_{1k} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{2j} & \dots & y_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{i1} & y_{i2} & \dots & y_{ij} & \dots & y_{ik} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{n1} & y_{n2} & \dots & y_{nj} & \dots & y_{nk} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2j} & \dots & x_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{im} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nj} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1j} & \dots & b_{1k} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2j} & \dots & b_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{i1} & b_{i2} & \dots & b_{ij} & \dots & b_{ik} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{m1} & b_{m2} & \dots & b_{mj} & \dots & b_{mk} \end{bmatrix} +$$

$$+ \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1j} & \dots & e_{1k} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2j} & \dots & e_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{i1} & e_{i2} & \dots & e_{ij} & \dots & e_{ik} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{n1} & e_{n2} & \dots & e_{nj} & \dots & e_{nk} \end{bmatrix}$$

όπου :

$Y$  είναι ο  $n \times k$  πίνακας των τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών, που έχει ως στήλες τις τιμές των  $n$  δειγμάτων κάθε μίας εκ των  $k$  εξαρτημένων μεταβλητών,

$X$  είναι ο  $n \times m$  πίνακας των τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών, του οποίου κάθε γραμμή αποτελείται από τις τιμές των  $m$  εξαρτημένων μεταβλητών κάθε δείγματος,

$B$  είναι ο  $m \times k$  πίνακας των συντελεστών βαρύτητας, του οποίου σε κάθε στήλη είναι οι συντελεστές βαρύτητας κάθε μίας εκ των  $m$  ανεξαρτήτων μεταβλητών, που συμβάλλουν στην διαμόρφωση της τιμής κάθε μίας εκ των  $k$  εξαρτημένων μεταβλητών,

$E$  είναι ο  $n \times k$  πίνακας του υπολοίπου ή σφάλματος, του οποίου κάθε στήλη έχει ως στοιχεία της, το σφάλμα της παλινδρόμησης του κάθε δείγματος.

Αν δίνονται οι πίνακες των τιμών των εξαρτημένων  $Y$  και των ανεξάρτητων  $X$  μεταβλητών τότε για την επίτευξη της βέλτιστης συσχέτισης μεταξύ τους των μεταβλητών των δυο πινάκων θα πρέπει να βρεθεί ο βέλτιστος πίνακας των συντελεστών βαρύτητας  $B$  για τον οποίο ο πίνακας του σφάλματος  $E$  να προσεγγίζει τον μηδενικό, δηλαδή θα πρέπει  $E=O$ . Σε αυτή την περίπτωση τότε η εξίσωση 4.28 γίνεται :

$$Y=XB \quad (4.29)$$

Τότε, η λύση της εξίσωσης ως προς  $B$ , δίνει τον πίνακα των συντελεστών βαρύτητας  $B$  που εξασφαλίζουν την βέλτιστη συσχέτιση μεταξύ των εξαρτημένων και των ανεξάρτητων μεταβλητών:

$$B=(X^T X)^{-1} X^T Y \quad (4.30)$$

Με τον προσδιορισμό του  $B$  επιτυγχάνεται η συσχέτιση μεταξύ του πίνακα των εξαρτημένων μεταβλητών και αυτού των ανεξαρτήτων.

Βασική προϋπόθεση για να επιτευχθεί η βέλτιστη συσχέτιση μεταξύ των εξαρτημένων και των ανεξάρτητων μεταβλητών είναι η ύπαρξη του αντιστρόφου του  $X^T X$ . Το πρόβλημα της μη ύπαρξης αντιστρόφου, μπορεί να προκύψει αν έστω δύο γραμμές ή στήλες του πίνακα  $X^T X$  είναι γραμμικά εξαρτημένες, γεγονός που κάνει την ορίζουσα του πίνακα μηδέν. [20]

Αν ήταν επιθυμητή η παρουσίαση ενός παραδείγματος, σχετικού με την εργασία αυτή, ο πίνακας  $Y$  θα μπορούσε να ήταν ο πίνακας τιμών των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών κλασμάτων τους, που συσχετίζονται γραμμικά με τις τιμές της απορρόφησης, σε διάφορες περιοχές του μέσου υπέρυθρου φάσματος MIR, και οι οποίες έχουν το ρόλο των στοιχείων του πίνακα  $X$  των ανεξαρτήτων μεταβλητών. Έτσι με την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση, οι τιμές των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών κλασμάτων τους, θα μπορούσαν να προκύψουν ως γραμμική συνδυασμοί

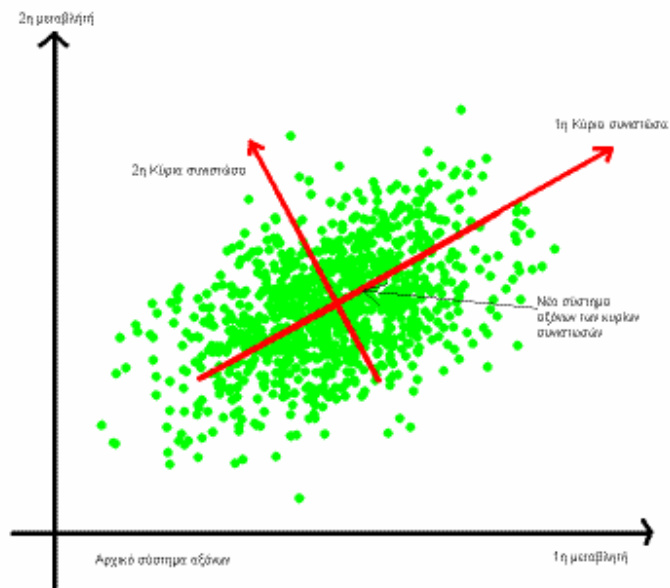
των τιμών της απορρόφησης, σε διάφορες περιοχές του μέσου υπερύθρου φάσματος MIR.

Η μέθοδος της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης είναι από τις πιο απλές και συνηθέστερα εφαρμοζόμενες πολυπαραμετρικές μεθόδους στατιστικής επεξεργασίας και δημιουργίας γραμμικών μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων. Τόσο το εύκολο μαθηματικό της υπόβαθρο, όσο και η απλότητα των υπολογισμών και της ερμηνείας που αυτή παρέχει κατά την συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών και την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης, την έχουν κάνει να είναι από τις πρώτες επιλογές των ερευνητών στην πολυπαραμετρική ανάλυση δεδομένων.

#### 4.3.4 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών PCA (Principal Component Analysis)

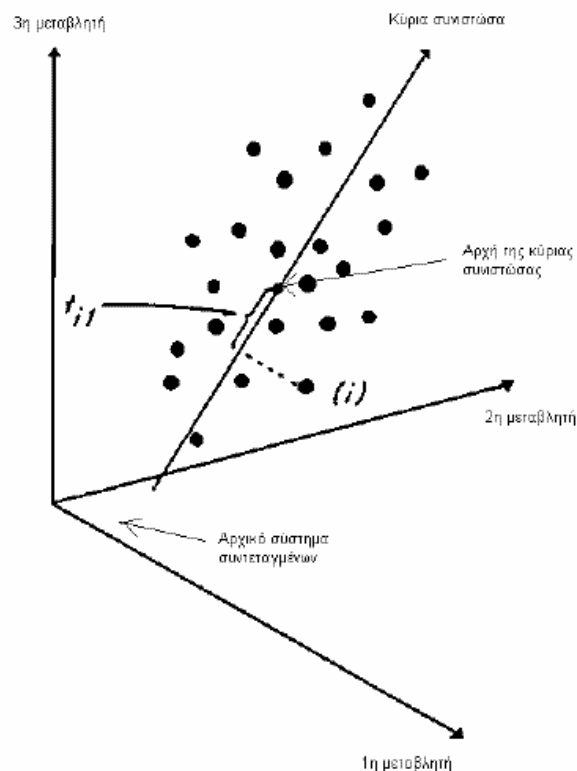
Η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών είναι μια πολυπαραμετρική μέθοδος στατιστικής επεξεργασίας δεδομένων, με την οποία επιχειρείται ο προσδιορισμός των τυχόν υφιστάμενων γραμμικών συσχετίσεων-τάσεων που υπάρχουν σε ένα μεγάλο αριθμό μεταβλητών και η ερμηνεία τους. Με την τεχνική αυτή επιχειρείται να γίνει συμπύκνωση της πληροφορίας που περιέχεται στις αρχικές μεταβλητές, σε ένα μικρότερο αριθμό νέων μεταβλητών, που είναι γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών, με όσο το δυνατόν μικρότερη απώλεια πληροφορίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την προβολή των δεδομένων σε ένα νέο σύστημα αξόνων, οι οποίοι προέρχονται από γραμμικό μετασχηματισμό των αρχικών μεταβλητών. Οι γραμμικοί συνδυασμοί εξάγονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι ασυσχέτιστοι μεταξύ τους και ο καθένας από αυτούς να εκφράζει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της διασποράς των προηγούμενων μεταβλητών. [17, 18, 21]





Σχήμα 4.3 : Γραφική απεικόνιση ενός μετασχηματισμού κυρίων συνιστωσών

Ο βασικός σκοπός της ανάλυσης των κυρίων συνιστωσών PCA είναι η μείωση των διαστάσεων ενός συνόλου δεδομένων, που αποτελείται από μεγάλο αριθμό αλληλοεξαρτώμενων μεταβλητών, ενώ συγκρατείται η μέγιστη δυνατή διασπορά τους. Αυτό γίνεται με μετασχηματισμό των δεδομένων σε μια καινούργια ομάδα μεταβλητών, τις κύριες συνιστώσες, οι οποίες δεν συσχετίζονται μεταξύ τους και ταξινομούνται έτσι ώστε, οι πρώτες κύριες συνιστώσες να έχουν όσο το δυνατόν περισσότερη διασπορά από το σύνολο.



Σχήμα 4.4 : Γραφική απεικόνιση ενός μετασχηματισμού κυρίων συνιστωσών από 3-διάστατο αρχικό σύστημα συντεταγμένων προς το σύστημα μιας κύριας συνιστώσας

Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών αναλύει ένα αρχικό πίνακα δεδομένων  $X$  σε ένα γινόμενο δυο πινάκων  $R$  και  $C$ , δηλαδή:

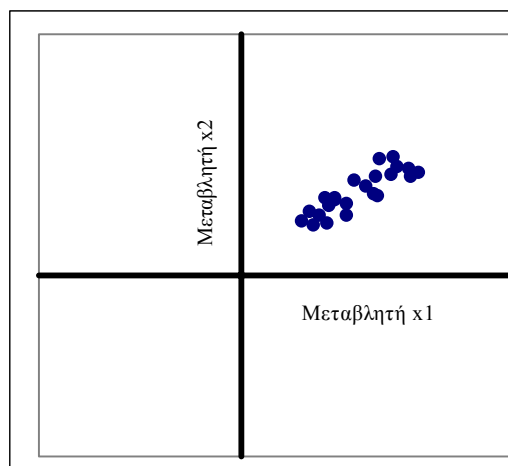
$$X=RC \quad (4.31)$$

όπου :

$C$  είναι ο πίνακας των loadings factors, του οποίου κάθε γραμμή αποτελεί μία κύρια συνιστώσα, ή αλλιώς, είναι ο πίνακας του οποίου κάθε γραμμή περιέχει τα συνημίτονα κατεύθυνσης μιας κύριας συνιστώσας.

$R$  είναι ο πίνακας των scores factors, του οποίου κάθε στήλη περιέχει τις συντεταγμένες κάθε πολυπαραμετρικού δείγματος δεδομένων πάνω στην γραμμή της κύριας συνιστώσας.

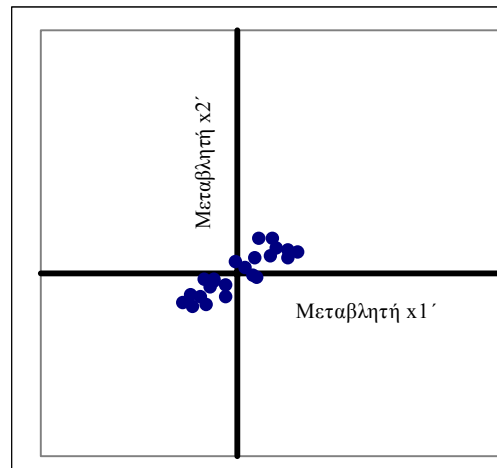
Για να δοθεί μια καλύτερη εικόνα της PCA, θεωρούμε έναν πίνακα δεδομένων, ο οποίος προκύπτει από τις τιμές  $m$  μεταβλητών, που έχουν  $n$  πολυπαραμετρικά δείγματα. Για παράδειγμα οι μεταβλητές θα μπορούσαν να είναι οι  $m$  ιδιότητες που μετρούνται σε ένα χημικό δείγμα. Αυτός ο πίνακας δεδομένων έχει διαστάσεις  $n \times m$  και κάθε στήλη αυτού αντιπροσωπεύει μία ιδιότητα, ενώ κάθε γραμμή ένα δείγμα. Τα δείγματα του πίνακα μπορούν να απεικονιστούν σε ένα  $m$ -διάστατο χώρο, στον οποίο κάθε διάσταση αντιπροσωπεύει μία μεταβλητή, σαν σημεία που οι συντεταγμένες τους από τους άξονες που αντιπροσωπεύουν τις μεταβλητές, είναι οι τιμές των αντιστοίχων μεταβλητών. Αν τα δείγματα που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά μεταξύ τους, τότε οι τιμές των μεταβλητών τους θα είναι παραπλήσιες και στον  $m$ -διάστατο χώρο θα απεικονίζονται από ένα σμήνος σημείων. Αν θεωρήσουμε ένα επίπεδο του χώρου αυτού, το οποίο ορίζεται από δύο άξονες που αντιπροσωπεύουν δυο μεταβλητές π.χ.  $x_1$ ,  $x_2$ , τότε το σύνολο των δειγμάτων θα αντιπροσωπεύεται από ένα σύνολο σημείων, υπό μορφή σμήνους, τα οποία αποτελούν τις προβολές των σημείων των δειγμάτων από τον  $m$ -διάστατο χώρο στο επίπεδο αυτό (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5: Γραφική απεικόνιση ενός συνόλου δειγμάτων στο επίπεδο που ορίζουν δύο μεταβλητές

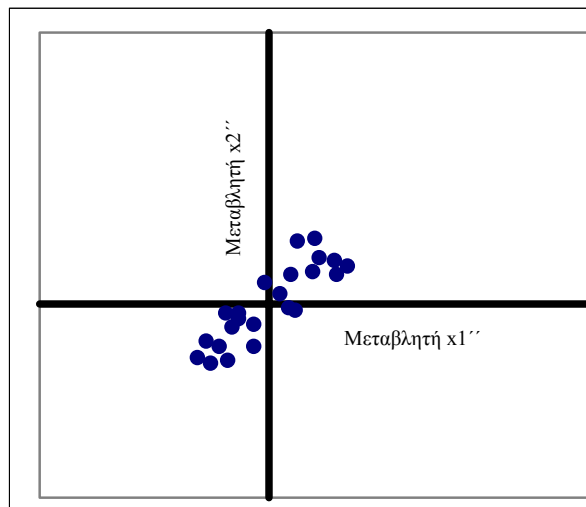
Πριν την εφαρμογή της PCA στον αρχικό πίνακα δεδομένων, θα πρέπει να γίνει μια προεπεξεργασία των αρχικών δεδομένων. Αρχικά από την τιμή της μεταβλητής κάθε στήλης δεδομένων, αφαιρείται ο μέσος όρος των τιμών της στήλης. Με αυτόν τον τρόπο, το σύστημα αξόνων του  $m$ -διάστατου χώρου, μεταφέρεται στο κέντρο του σμήνους των

σημείων. Αυτή η διαδικασία λέγεται **μεσοσταθμισμό** ή αλλιώς **mean-centering** και στο επίπεδο των δυο μεταβλητών η διαδικασία αυτή παριστάνεται από το σχήμα 4.6:



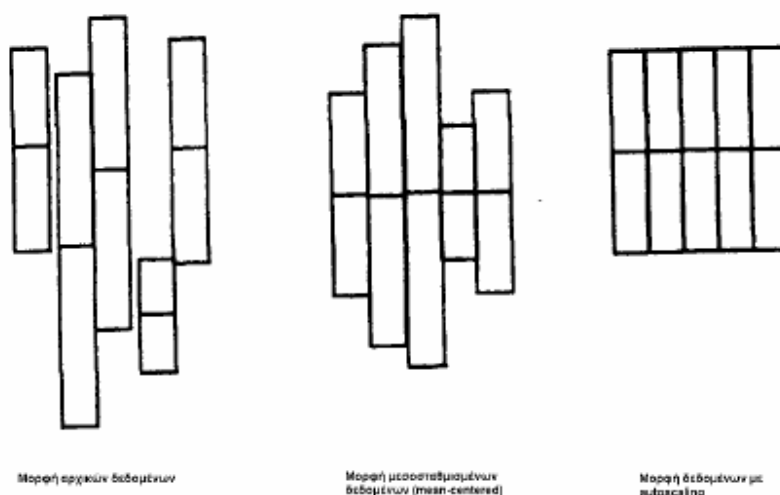
Σχήμα 4.6: Γραφική απεικόνιση του μεσοσταθμισμένου συνόλου δειγμάτων

Ο νέος πίνακας των δεδομένων που δημιουργείται, έχει σαν στοιχεία του τις σταθμισμένες ως προς τον μέσο όρο τιμές των μεταβλητών. Στην συνέχεια αυτές οι νέες σταθμισμένες τιμές των μεταβλητών κάθε στήλης, του νέου πίνακα, διαιρούνται με την τυπική απόκλιση του συνόλου των τιμών της στήλης, για να γίνει η διασπορά των τιμών των μεταβλητών κάθε στήλης, ίση με την μονάδα. Με τον τρόπο αυτό εξισώνεται η «συμμετοχή» κάθε μεταβλητής στον προσδιορισμό της θέσης του κάθε δείγματος στον  $m$ -χώρο. Αυτή η διαδικασία λέγεται **κανονικοποίηση ως προς την διασπορά** ή **normalization**. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθεται το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας:



Σχήμα 4.7: Γραφική απεικόνιση του συνόλου των δειγμάτων μετά την μετατροπή της διασποράς των μεταβλητών σε μονάδα.

Με την τελευταία αυτή μετατροπή στον πίνακα των δεδομένων, δημιουργείται ένας νέος πίνακας, κατάλληλος για την εφαρμογή της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών. Το σύνολο των διαδικασιών της μεσοστάθμισης και της κανονικοποίησης των τιμών των μεταβλητών ως προς την διασπορά, ονομάζεται **autoscaling**.



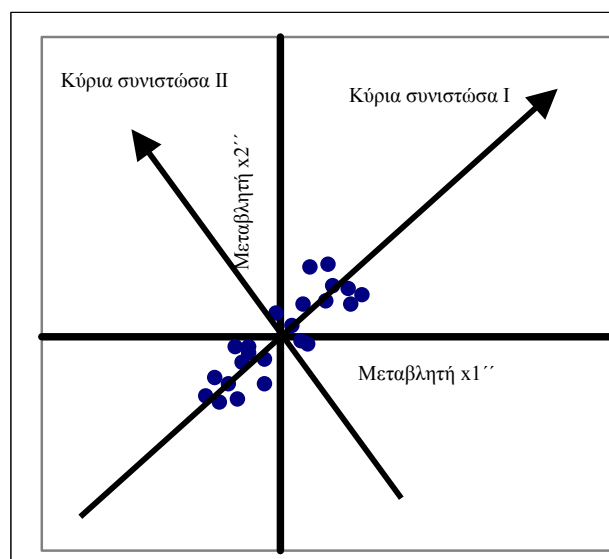
Σχήμα 4.8 : Γραφική απεικόνιση της μεταβολής εύρους διακύμανσης δεδομένων με μεσοστάθμιση και autoscaling

Στον καινούργιο πίνακα, η εφαρμογή της PCA έχει σαν συνέπεια τον μετασχηματισμό του σε ένα γινόμενο πινάκων, δηλαδή :

$$X=RC$$

όπου X ο πίνακας των δεδομένων, R ο πίνακας των scores factors και C ο πίνακας των loadings factors.

Με τον μετασχηματισμό αυτόν το σύστημα αξόνων του m-διάστατου χώρου του οποίου κάθε διάσταση αντιπροσώπευε και μία μεταβλητή, μπορεί να αντικατασταθεί από ένα νέο σύστημα αξόνων το οποίο είναι στραμμένο κατά τις διευθύνσεις των κύριων συνιστωσών. Χαρακτηριστικά βλέπουμε το παράδειγμα των δύο μεταβλητών στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.9: Γραφική απεικόνιση του αποτελέσματος της εφαρμογής της PCA για το παράδειγμα των δύο μεταβλητών

Οι διευθύνσεις των κύριων συνιστωσών δίνονται από τα συνημίτονα κατεύθυνσης, που είναι οι γραμμές του πίνακα των loadings factors, ενώ οι νέες συντεταγμένες των σημείων ως προς τους άξονες των κυρίων συνιστωσών, δίνονται από τον πίνακα των score factors. Ουσιαστικά, με την ανάλυση αυτή του αρχικού πίνακα δεδομένων, γίνεται στροφή του συστήματος συντεταγμένων ως προς τις κατευθύνσεις των κυρίων

συνιστωσών. Παρατηρούμε στο δισδιάστατο παράδειγμα ότι τα περισσότερα δείγματα είναι τοποθετημένα γύρω από τον άξονα που ορίζει η 1<sup>η</sup> κύρια συνιστώσα και γύρω από τον άξονα που ορίζει η 2<sup>η</sup> κύρια συνιστώσα. Κάθε γραμμή του πίνακα των score factors περιέχει τις συντεταγμένες του κάθε δείγματος ως προς του άξονες των κυρίων συνιστωσών. Αν αυτό το παράδειγμα επεκταθεί στον m-διάστατο χώρο, τότε αυτό το σμήνος που απαρτίζουν τα δείγματα, δύναται να περιγραφεί από ένα νέο σύστημα αξόνων, το οποίο ορίζουν οι κύριες συνιστώσες. Ο τρόπος με τον οποίο τοποθετούνται οι κύριες συνιστώσες στον χώρο είναι τέτοιος ώστε, να περιγράφεται το σμήνος των δειγμάτων στον χώρο με την μέγιστη δυνατή διασπορά.

Οι κύριες συνιστώσες εξαρτώνται από τις ιδιοτιμές του πίνακα συνδιακύμανσης του αρχικού πίνακα των δεδομένων  $X$ , δηλαδή του  $COV(X^T X)$ . Κάθε ιδιοτιμή αντιστοιχεί σε ένα ιδιοδιάνυσμα, το οποίο περιγράφει μία κύρια συνιστώσα. Επειδή κάθε ιδιοδιάνυσμα αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των μεταβλητών του αρχικού πίνακα των δεδομένων, συνεπώς και κάθε κύρια συνιστώσα μπορεί να θεωρηθεί σαν γραμμικός συνδυασμός του αρχικού συστήματος συντεταγμένων, που περιγράφει τον m-διάστατο χώρο. Όσο πιο μεγάλες είναι οι ιδιοτιμές του πίνακα συνδιακύμανσης των αρχικών δεδομένων, τόσο μεγαλύτερη πληροφορία φέρουν οι κύριες συνιστώσες που αντιπροσωπεύουν τα ιδιοδιανύσματα.

Με την ανάλυση του αρχικού πίνακα δεδομένων στο γινόμενο των πινάκων των scores και loadings factors και την περιγραφή των δειγμάτων σαν σημεία του νέου συστήματος συντεταγμένων που ορίζουν οι κύριες συνιστώσες, είναι δυνατόν να γίνει επιλογή των σημαντικότερων κυρίων συνιστωσών, που περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό πληροφορίας και μπορούν να περιγράψουν κατά το καλύτερο δυνατό το σμήνος των δειγμάτων, χωρίς να υπάρξει σημαντική απώλεια πληροφορίας. Οι κύριες συνιστώσες που θα επιλεγούν εκ του συνόλου αυτών, θα είναι λιγότερες τόσο από τον αριθμό των m αρχικών μεταβλητών, όσο και από το σύνολο των κυρίων συνιστωσών. Παράλληλα, θα πρέπει να περιέχουν αθροιστικά ένα ικανοποιητικό και όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής πληροφορίας. Το ποσοστό αυτό της αρχικής πληροφορίας προκύπτει από τον βέλτιστο συνδυασμό μεταξύ του αριθμού των κυρίων

συνιστώσων και του αθροιστικού ποσοστού πληροφορίας, που φέρουν οι κύριες συνιστώσες που θα επιλεγούν. Από τον συνδυασμό αυτόν, επιδιώκεται να περιγραφεί με όσο το δυνατόν λιγότερες κύριες συνιστώσες, όσο μεγαλύτερο ποσοστό πληροφορίας γίνεται.

Η επιλογή των κυρίων αυτών συνιστώσων που θα περιγράψουν τον αρχικό πίνακα δεδομένων, είναι δυνατόν να γίνει με την βοήθεια διαφόρων κριτηρίων. Τα σημαντικότερα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι :

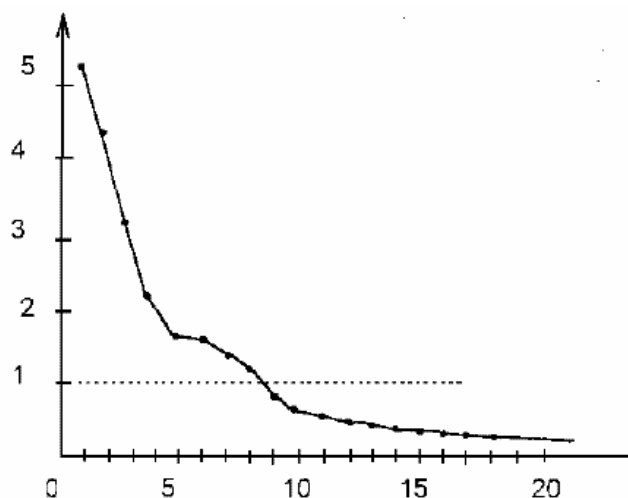
- Το κριτήριο των ιδιοτιμών
- Το κριτήριο του ποσοστού διασποράς
- Το κριτήριο του Scree test

Με βάση το κριτήριο των ιδιοτιμών ως κύριες συνιστώσες επιλέγονται αυτές, που οι ιδιοτιμές των ιδιοδιανυσμάτων τους έχουν τιμή μεγαλύτερη από την μονάδα

Το κριτήριο του ποσοστού διασποράς λαμβάνει ως κύριες συνιστώσες αυτές, που το αθροιστικό ποσοστό της διασποράς των αρχικών δεδομένων, η αλλιώς το ποσοστό της πληροφορίας των αρχικών δεδομένων που αυτές φέρουν, είναι ικανοποιητικό. Δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη τιμή για το ποσοστό αυτό, αλλά γενικά, στις φυσικές επιστήμες το ποσοστό διασποράς πάνω από 95%, θεωρείται ικανοποιητικό.

Το κριτήριο του scree test χρησιμοποιείται για να βρεθεί ο βέλτιστος αριθμός κυρίων συνιστώσων. Σύμφωνα με το κριτήριο αυτό, σχηματίζεται η καμπύλη του διαγράμματος των ιδιοτιμών των ιδιοδιανυσμάτων συναρτήσει των κυρίων συνιστώσων και από την μορφή της επιλέγονται οι κύριες συνιστώσες που θα χρησιμοποιηθούν. Συνήθως, η καμπύλη αυτή αρχίζοντας από τον πρώτο παράγοντα, κατεβαίνει απότομα προς τα κάτω αρχικά, και μετά γίνεται σχεδόν οριζόντια γραμμή. Το σημείο στο οποίο η καμπύλη γίνεται οριζόντια γραμμή θεωρείται ότι δίνει τον μέγιστο αριθμό κυρίων συνιστώσων, που πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Από εκεί και πέρα δεν θεωρείται ότι υπάρχει μεγάλη διασπορά.





Σχήμα 4.10: Διάγραμμα ιδιοτιμών ανά παράγοντα για το κριτήριο του Scree Test

Συνήθως στο scree τεστ προκύπτουν δύο παραπάνω συνιστώσες από ότι με το κριτήριο των ιδιοτιμών .

Στην πράξη συνήθως δεν χρησιμοποιείται μόνο ένα κριτήριο επιλογής κυρίων συνιστωσών, αλλά περισσότερα. Συνήθως, χρησιμοποιείται αρχικά ένα κριτήριο, όπως αυτό των ιδιοτιμών για να γίνει πρώτα η ανάλυση. Έπειτα γίνονται δοκιμές προσθέτοντας ή αφαιρώντας κύριες συνιστώσες και επιλέγεται εκείνος ο αριθμός των κυρίων συνιστωσών, ο οποίος αναπαριστάνει καλύτερα τις σχέσεις μεταξύ των αρχικών μεταβλητών. [17]

Η PCA αποτελεί μία πολύ σημαντική πολυπαραμετρική τεχνική. Με την ικανότητα που έχει να μετατρέπει ένα μεγάλο όγκο δεδομένων, σε έναν σημαντικά μικρότερο και πολύ πιο εύκολα επεξεργάσιμο, παρέχει την δυνατότητα στους ερευνητές να επεξεργάζονται έναν μεγάλο αριθμό δεδομένων και μετρήσεων και να ανακαλύπτουν συσχετίσεις σε αυτά.

#### 4.3.5 Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών PCR (Principal Component Regression)

Η παλινδρόμηση κυρίων συνιστωσών PCR αποτελεί συνδυασμό των δύο προαναφερθέντων πολυπαραμετρικών τεχνικών, δηλαδή της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης MLR και της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών PCA. Συνδυάζει την δυνατότητα της PCA να μειώνει τον όγκο των δεδομένων με αυτήν της MLR να εξασφαλίζει γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των δεδομένων και των μεταβλητών με απλό και άμεσο τρόπο. [20, 22]

Αναλυτικότερα, ένας πίνακας δεδομένων, με την εφαρμογή της PCA, δύναται να μετασχηματιστεί σε ένα γινόμενο δυο πινάκων, αυτού των scores factors και αυτού των loadings factors. Δεδομένου ότι ο πίνακας των loadings factors αντιπροσωπεύει τις κύριες συνιστώσες, καθώς οι στήλες του είναι τα συνημίτονα κατεύθυνσης των κύριων συνιστωσών, ο πίνακας των scores factors, ουσιαστικά, αποτελεί τον πίνακα που αντιπροσωπεύει τα αρχικά δεδομένα, ή αλλιώς, τον πίνακα που φέρει την πληροφορία των αρχικών δεδομένων.

Αυτός ο πίνακας των score factors δύναται να συσχετιστεί γραμμικά με άλλα δεδομένα ή μεταβλητές με την βοήθεια της MLR. Συγκεκριμένα, τα στοιχεία ή οι τιμές των μεταβλητών του πίνακα των score factors μπορούν να αποτελέσουν τον πίνακα των ανεξαρτήτων μεταβλητών που μπορούν να συσχετιστούν γραμμικά με τα στοιχεία ή τις τιμές των μεταβλητών ενός άλλου πίνακα, που θεωρούνται ως εξαρτημένες μεταβλητές και ο πίνακας τους, ως πίνακας των εξαρτημένων μεταβλητών. Ο τύπος που δίνει την συσχέτιση μεταξύ του πίνακα των εξαρτημένων και αυτού των ανεξαρτήτων μεταβλητών είναι:

$$Y=RB+E \quad (4.32)$$

όπου R είναι ο πίνακας των score factors του αρχικού πίνακα δεδομένων, B είναι ο πίνακας των συντελεστών βάρους και E ο πίνακας των υπολοίπων ή των σφαλμάτων.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι οι εξαρτημένες μεταβλητές ενός πίνακα μπορούν να εκφραστούν σαν γραμμικός συνδυασμός των μεταβλητών του πίνακα των score factors, που παίζουν τον ρόλο των ανεξαρτήτων μεταβλητών.

Για να εξασφαλιστεί η βέλτιστη γραμμική συσχέτιση μεταξύ των εξαρτημένων μεταβλητών  $y_i$  και των στοιχείων του πίνακα των scores factors  $r_i$ , αναζητούνται οι κατάλληλοι συντελεστές  $b_i$ , που θα συντελέσουν σε αυτό. Σε αυτή την βέλτιστη συσχέτιση μεταξύ ανεξαρτήτων και εξαρτώμενων μεταβλητών, θα πρέπει ο πίνακας των υπολοίπων  $E$  στην εξίσωση 4.32 να τείνει ή να είναι μηδενικός, δηλαδή  $E=0$ . Στην περίπτωση αυτή ο πίνακας  $B$ , που εξασφαλίζει την αυτή την βέλτιστη συσχέτιση, δίνεται από την εξίσωση:

$$B=(R^TR)^{-1}R^TY \quad (4.33)$$

όπου  $R^T$  ο ανάστροφος του πίνακα των scores factors

Με την εύρεση του  $B$  η συσχέτιση που επιτυγχάνεται μεταξύ των εξαρτημένων μεταβλητών και του πίνακα των scores factors, δίνεται από την εξίσωση:

$$Y=RB+E \quad (4.34)$$

Η PCR έχει το πλεονέκτημα ότι λύνει τα προβλήματα συγγραμμικότητας που τυχόν υφίσταται στα αρχικά δεδομένα και τα οποία δεν είναι δυνατόν να αντιμετωπιστούν με την MLR. Αυτό γίνεται διότι, μετά την εφαρμογή της PCA στα αρχικά δεδομένα ο πίνακας των scores factors που προκύπτει, περιλαμβάνει «ορθογώνιες» μεταξύ τους μεταβλητές. Παράλληλα, με την απαλοιφή των συνιστωσών με μικρές ιδιοτιμές ιδιοδιανυσμάτων, επιτυγχάνεται και μείωση του θορύβου που αυτές προκαλούν.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα της PCR είναι ότι με το να μειώνεται ο όγκος των δεδομένων και των αρχικών μεταβλητών, λόγω της εφαρμογής της PCA, μειώνεται παράλληλα και ο αριθμός των μεταβλητών που απαιτούνται για την κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων. Έτσι, είναι δυνατόν να κατασκευαστούν πιο σταθερά μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων, καθώς απαιτείται μικρότερος αριθμός δειγμάτων

για το σκοπό αυτό, και τα μοντέλα που προκύπτουν επιτυγχάνουν πιο γρήγορη και καλύτερη σύγκλιση από αυτά άλλων μεθόδων. Η καλύτερη σύγκλιση επιβεβαιώνεται με τις μικρότερες τιμές σφάλματος, που είναι δυνατόν να παρουσιάζουν τα μοντέλα αυτά σε σχέση με αυτά των άλλων μεθόδων, για τον ίδιο αριθμό δειγμάτων του συνόλου εκπαίδευσης.

Η PCR αποτελεί πολύ σημαντική πολυπαραμετρική τεχνική στην επεξεργασία μεγάλων όγκων δεδομένων, καθώς με την εφαρμογή της PCA, καθίστανται εύκολα διαχειρίσιμοι και δύναται να χρησιμοποιηθούν από την MLR για την εξαγωγή συσχετίσεων.

#### 4.3.6 Μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS (Partial Least Squares)

Η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS αποτελεί μια τεχνική επεξεργασίας δεδομένων, που μοιάζει με την τεχνική της παλινδρόμησης κυρίων συνιστωσών PCR. Κατά την PLS, τα δεδομένα τα οποία περιέχουν περισσότερη πληροφορία τονίζονται περισσότερο από τα δεδομένα που είναι φτωχά σε πληροφορία.

Με την μέθοδο PLS δημιουργούνται μοντέλα που εξασφαλίζουν γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ εξαρτημένων και ανεξαρτήτων μεταβλητών. Κατά την συσχέτιση αυτή μεταξύ των εξαρτημένων και των ανεξαρτήτων μεταβλητών, υπολογίζονται με διαδικασίες παλινδρόμησης οι κατάλληλοι συντελεστές των ανεξαρτήτων μεταβλητών, που δίνουν τους βέλτιστους συνδυασμούς συσχέτισης με τις εξαρτημένες. Οι συντελεστές αυτοί υπολογίζονται έτσι ώστε, καθένας από αυτούς να μεγιστοποιεί την συνδιακύμανση μεταξύ των πινάκων των εξαρτημένων και των ανεξαρτήτων μεταβλητών, ή αλλιώς, να μεγιστοποιεί την πληροφορία που μεταφέρεται μεταξύ των εξαρτημένων και των ανεξαρτήτων μεταβλητών. [20, 23]

Αν θεωρήσουμε έναν πίνακα εξαρτημένων μεταβλητών  $Y$  και έναν πίνακα ανεξαρτήτων μεταβλητών  $X$ , τότε κατά την μέθοδο PLS στόχος είναι η κατασκευή ενός μοντέλου που συσχετίζει γραμμικά τις εξαρτημένες με τις ανεξάρτητες μεταβλητές, σύμφωνα με την σχέση:

$$Y=XB \quad (4.35)$$

Κατά την μέθοδο PLS παράγεται ένας πίνακας συντελεστών βάρους  $W$  τέτοιος, ώστε για τον πίνακα των ανεξαρτήτων μεταβλητών  $X$  να ισχύει :

$$R=WX. \quad (4.36)$$

Οι στήλες του  $W$  είναι τα διανύσματα στήλης των συντελεστών βάρους, των οποίων το γινόμενο τους με τις στήλες του πίνακα  $X$ , παράγουν τον πίνακα των score factors  $R$  του  $X$ . Αυτοί οι συντελεστές βάρους του πίνακα  $W$  υπολογίζονται έτσι ώστε, καθένας από αυτούς να μεγιστοποιεί την συνδιακύμανση μεταξύ του πίνακα των εξαρτημένων και των ανεξαρτήτων μεταβλητών.

Έπειτα, όπως ο πίνακας  $X$  των ανεξάρτητων μεταβλητών, έτσι και ο πίνακας των εξαρτημένων μεταβλητών  $Y$  μπορεί να γραφτεί ως το γινόμενο των πινάκων  $R$  και  $Q$ , όπου  $Q$  ο πίνακας των loadings factors του  $Y$ , δηλαδή :

$$Y=RQ \quad (4.37)$$

Εάν υπολογιστεί ο  $Q$  τότε ο  $Y$  γράφεται ως :

$$Y=XB \quad (4.38)$$

όπου ο πίνακας των συντελεστών δίνεται από την σχέση

$$B=WQ \quad (4.39)$$

Με τον υπολογισμό του  $B$  σχηματίζεται το μοντέλο με το οποίο συσχετίζονται γραμμικά οι πίνακες των εξαρτημένων μεταβλητών με αυτούς των ανεξαρτήτων μεταβλητών. Αν θα θέλαμε να δώσουμε έναν πιο αναλυτικό τύπο για τον πίνακα  $B$  θα μπορούσαμε να γράψουμε:

$$B=W(C^TW)^{-1}Q^T \quad (4.40)$$

όπου C ο πίνακας των loadings factors του X.

Η μέθοδος PLS αποτελεί και αυτή μία πολυπαραμετρική τεχνική που περιλαμβάνει ανάλυση πινάκων και παλινδρόμηση. Παρόλο που είναι πιο δύσκολη η κατανόηση και η επεξήγηση της, είναι πιο γρήγορη από την PCA στην επεξεργασία και την αποσύνθεση των πινάκων. Για τους σκοπούς της πρόβλεψης αποδίδει το ίδιο καλά αποτελέσματα με την PCR.

#### 4.4 Μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων του ντήζελ από την επεξεργασία φασματοσκοπικών δεδομένων του υπερύθρου IR με πολυπαραμετρικές μεθόδους

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής δημιουργήθηκαν πολυπαραμετρικά μοντέλα πρόβλεψης διαφόρων ιδιοτήτων του ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων, με την χρήση δύο εκ των προαναφερθέντων τεχνικών, της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR και της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS. Τα μοντέλα πρόβλεψης αυτά συσχετίζουν τα δεδομένα της φασματικής απορρόφησης των δειγμάτων του ντήζελ με τις τιμές των ιδιοτήτων του.

Οι ιδιότητες του ντήζελ για τις οποίες κατασκευάστηκαν τα πολυπαραμετρικά μοντέλα πρόβλεψης ήταν:

- το ειδικό βάρος
- σημεία της καμπύλης απόσταξης
- το σημείο ροής
- το σημείο θολώσεως και
- το σημείο αποφράξεως ψυχρού φίλτρου

Από τα δεδομένα της φασματικής απορρόφησης σε διάφορες περιοχές του υπερύθρου MIR και τις τιμές των ιδιοτήτων των δειγμάτων, συγκροτήθηκαν για κάθε πολυπαραμετρικό μοντέλο πρόβλεψης, δύο σύνολα δεδομένων. Αυτά είναι το σύνολο εκπαίδευσης (training set) του μοντέλου και το σύνολο ελέγχου (validation set). Η

επιλογή των δειγμάτων των συνόλων αυτών ήταν τυχαία. Συνήθως, ο αριθμός των δειγμάτων του συνόλου ελέγχου αποτελούσε το 10% του συνόλου των διαθέσιμων δειγμάτων για την δημιουργία του μοντέλου.

Με την εφαρμογή των δεδομένων του συνόλου εκπαίδευσης στην αλγοριθμική δομή κάθε πολυπαραμετρικού μοντέλου, γίνεται ο προσδιορισμός του βέλτιστου συνόλου συντελεστών βάρους  $w_i$  του μοντέλου, που εξασφαλίζουν την βέλτιστη γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ανεξαρτήτων με των εξαρτημένων μεταβλητών. Η διαδικασία αυτή αποτελεί την εκπαίδευση του πολυπαραμετρικού μοντέλου. Με την εφαρμογή των δεδομένων του συνόλου ελέγχου στα πολυπαραμετρικά μοντέλα, ελέγχεται και αξιολογείται η ικανότητα πρόβλεψης που παρουσιάζουν.

Οι φασματικές περιοχές από τις οποίες αντλήθηκαν τα δεδομένα απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκρότηση των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου κάθε μοντέλου πρόβλεψης, προέκυψαν μετά από βιβλιογραφική έρευνα, οπτική αξιολόγηση των φασματικών δεδομένων και διαδικασίες δοκιμής και σφάλματος. Χαρακτηριστικά, είναι δυνατόν να ειπωθεί ότι, για τις ψυχρές ιδιότητες (σημείο ροής, σημείο θολώσεως, σημείο αποφράξεως ψυχρού φίλτρου), που σχετίζονται κυρίως με τα παραφινικά συστατικά των καυσίμων ντήζελ, επιλέχθηκαν τα φασματικά δεδομένα των δειγμάτων που περιγράφουν την απορρόφηση παραφινικών συστατικών και βρίσκονται στην περιοχή των κυματαριθμών  $1600\text{cm}^{-1}$ - $1300\text{cm}^{-1}$ . Αντίθετα για τα σημεία απόσταξης που είναι συνάρτηση της πτητικότητας των καυσίμων και των αρωματικών συστατικών επιλέχθηκαν περιοχές που σχετίζονται κυρίως με αυτά και βρίσκονται στην περιοχή των κυματαριθμών  $900\text{cm}^{-1}$ - $700\text{cm}^{-1}$ . Τέλος, για το ειδικό βάρος επιλέχθηκε περιοχή που σχετίζεται και με τα αρωματικά και με τα παραφινικά συστατικά  $1478\text{cm}^{-1}$ - $1260\text{cm}^{-1}$ .

Οι φασματικές περιοχές καθώς και τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης κάθε ιδιότητας παρουσιάζονται στην παράγραφο των αποτελεσμάτων.

Η δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης κάθε ιδιότητας έγινε με το λογισμικό πακέτο χημειομετρικής επεξεργασίας Unscrambler 7.5. [24]

## 5 ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ

### 5.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις στον τομέα της επεξεργασίας δεδομένων και η διαρκής βελτίωση των υπολογιστικών και λογισμικών συστημάτων, οδήγησε στην ανάπτυξη ενός νέου κλάδου της υπολογιστικής επιστήμης, τα Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (ΤΝΔ, ANN-Artificial Neural Networks). Η ιδέα της δημιουργίας αυτών των αλγοριθμικών δομών προϋπήρχε για δεκαετίες, αλλά μόνο οι σύγχρονες και σχετικά πρόσφατες εξελίξεις στο τομέα των ηλεκτρονικών υπολογιστών έκαναν εφικτή την υλοποίησή τους.

Η ανάπτυξη των τεχνητών νευρωνικών δικτύων βασίστηκε σε έρευνες μοντελοποίησης της δομής του ανθρώπινου εγκεφάλου. Είναι γνωστό ότι οι συμβατικοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές υπερτερούν του ανθρωπίνου εγκεφάλου στην ικανότητα εκτέλεσης μαθηματικών πράξεων. Ωστόσο, εμφανίζονται ακατάλληλοι για την επεξεργασία πολύπλοκων δεδομένων τα οποία δεν είναι ακριβή, πλήρη ή περιέχουν θόρυβο. Ένα βιολογικό σύστημα όπως ο ανθρώπινος εγκέφαλος που μπορεί να μην είναι γρήγορος στην εκτέλεση πράξεων, μπορεί όμως να επεξεργαστεί γρήγορα πολύπλοκα δεδομένα λόγω κάποιων σημαντικών ιδιοτήτων, όπως η ανοχή στα λάθη, η ικανότητα αναγνώρισης από τα συμφραζόμενα, η μεγάλη χωρητικότητα μνήμης και η ικανότητα ταυτόχρονης επεξεργασίας μεγάλου όγκου πληροφοριών. Αυτό οφείλεται στην εκτέλεση από το βιολογικό σύστημα ενός μικρού αριθμού ακολουθιακών βημάτων καθένα από τα οποία εκτελείται με πολύ μεγάλο παραλληλισμό<sup>1</sup>.

Το παραπάνω πλεονέκτημα του ανθρωπίνου εγκεφάλου αποφάσισαν να εκμεταλλευτούν οι μηχανικοί λογισμικού για την κατασκευή των νευρωνικών δικτύων. Έτσι, ενώ με τα συμβατικά λογισμικά απαιτείται ο προγραμματισμός της λύσης ενός προβλήματος βήμα-βήμα, με τα νευρωνικά δίκτυα δεν χρειάζεται συγκεκριμένη περιγραφή ενός προβλήματος καθώς ο χρήστης επιτρέπει στο ΤΝΔ να

---

<sup>1</sup> Παραλληλισμός είναι η ταυτόχρονη και συγκριτική εκτέλεση ενός συνόλου ακολουθιακών βημάτων και διαδικασιών



εκπαιδευτεί και προσαρμοστεί από μόνο τους στις συνθήκες του προβλήματος κατά την διάρκεια της εκπαίδευσης.

Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα μπορούν συνήθως να θεωρηθούν μαθηματικά ως η έκφραση μιας μη γραμμικής, εν γένει, συνάρτησης που συσχετίζει μία ή περισσότερες ανεξάρτητες διανυσματικές μεταβλητές  $x_i$  με μία ή περισσότερες εξαρτημένες διανυσματικές μεταβλητές  $y_i$ . Οι παράμετροι (συντελεστές) που εμπεριέχονται στην μαθηματική έκφραση ενός ΤΝΔ μπορούν να λαμβάνουν διάφορες τιμές, ώστε αυτό να εκφράζει διαφορετικές συναρτήσεις.

Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα βρίσκουν μεγάλη απήχηση σε εφαρμογές επεξεργασίας δεδομένων, για τον σχηματισμό συσχετίσεων και μοντέλων πρόβλεψης. Τέτοιες εφαρμογές είναι η παλινδρόμηση σε πολυδιάστατο χώρο (regression), τα προβλήματα βελτιστοποίησης (optimization), η συμπίεση όγκων δεδομένων (compression) κ.α.. [25]

## 5.2 Ορισμός του τεχνητού νευρώνα

Η βασική λειτουργία που επιτελεί ένας βιολογικός νευρώνας είναι η συσσώρευση ερεθισμάτων και σημάτων από άλλους νευρώνες, με τους οποίους είναι συνδεδεμένη η είσοδος του, και η επεξεργασία τους σε αυτόν για την παραγωγή ενός σήματος εξόδου, που μεταδίδεται στους επόμενους νευρώνες με τους οποίους είναι συνδεδεμένος. Σε αναλογία με τον παραπάνω ορισμό, ένας τεχνητός νευρώνας επιτελεί έναν απλό υπολογισμό. Αν θεωρήσουμε έναν τεχνητό νευρώνα, ο οποίος έχει  $d$  συνδέσεις εισόδου  $x_1, x_2, \dots, x_d$ , και  $d$  αντίστοιχες τιμές βαρών  $w_1, w_2, \dots, w_d$  των σημάτων εισόδου, ο υπολογισμός που επιτελεί ένας νευρώνας ξεκινά με τον υπολογισμό της ενεργοποίησης με την βοήθεια μιας συνάρτησης ενεργοποίησης  $g$ :

$$u = g(x_1, x_2, \dots, x_d, w_1, w_2, \dots, w_d, \theta) \quad (5.1)$$

όπου  $\theta$  σταθερά που ονομάζεται πόλωση (bias) του νευρώνα, και τελειώνει με τον υπολογισμό της εξόδου  $y$  του νευρώνα, αφού περάσει το αποτέλεσμα της (5.1) από μια προκαθορισμένη συνάρτηση εξόδου  $f$ :

$$y = f(u) \quad (5.2)$$

Ο τεχνητός νευρώνας ονομάζεται αλλιώς στοιχείο επεξεργασίας, η απλώς μονάδα ή κόμβος του ΤΝΔ.

### 5.3 Ορισμός του τεχνητού νευρωνικού δικτύου

Ως Τεχνητό Νευρωνικό Δίκτυο (Artificial Neural Network) ορίζεται μια υπολογιστική αρχιτεκτονική δομή, η οποία αποτελείται από ένα πλήθος διασυνδεδεμένων μονάδων (nodes), οι οποίοι ονομάζονται στοιχεία επεξεργασίας ή τεχνητοί νευρώνες. Κάθε μονάδα επεξεργασίας (τεχνητός νευρώνας) χαρακτηρίζεται από εισόδους και εξόδους και υλοποιεί τοπικά έναν απλό υπολογισμό. Κάθε σύνδεση μεταξύ δύο μονάδων του ΤΝΔ χαρακτηρίζεται από μία τιμή βάρους  $w_i$ , με την οποία πολλαπλασιάζεται το διερχόμενο από την σύνδεση σήμα. Οι τιμές των βαρών των συνδέσεων αποτελούν την πληροφορία που είναι αποθηκευμένη στο δίκτυο και καθορίζουν την λειτουργικότητα του. Η έξοδος κάθε μονάδας καθορίζεται από τον τύπο της μονάδας και την διασύνδεσή της με τις υπόλοιπες μονάδες. [26, 27]

### 5.4 Δομικά στοιχεία νευρωνικών δικτύων

Αναλυτικότερα, ένα ΤΝΔ αποτελείται από ένα σύνολο απλών μονάδων επεξεργασίας (τεχνητοί νευρώνες), οι οποίες επικοινωνούν μεταξύ τους με την αποστολή σημάτων μέσω ενός αριθμού συνδέσεων. Τα κύρια στοιχεία που απαρτίζουν αυτό το σύνολο είναι:

- Ένα σύνολο μονάδων επεξεργασίας (νευρώνες)
- Μια κατάσταση ενεργοποίησης  $y_k$  για κάθε μονάδα επεξεργασίας η οποία είναι ισοδύναμη με την έξοδο της μονάδας και συνήθως αποτελεί μια συνάρτηση η οποία καλείται συνάρτηση ενεργοποίησης
- Συνδέσεις μεταξύ των μονάδων. Αν θεωρηθούν δύο νευρώνες ενός νευρωνικού  $j$  και  $k$ , όπου το σήμα εξόδου του  $j$  διαβιβάζεται στην είσοδο του  $k$ , τότε κάθε σύνδεση μεταξύ των μονάδων ορίζεται από ένα συντελεστή βάρους  $w_{jk}$  ο οποίος καθορίζει το αποτέλεσμα της μονάδας  $j$  στην μονάδα  $k$

- Έναν κανόνα διάδοσης ο οποίος καθορίζει την ενεργή είσοδο της μονάδας από τις εξωτερικές εισόδους.
- Μια συνάρτηση ενεργοποίησης  $f_k$  η οποία καθορίζει το νέο επίπεδο ενεργοποίησης το οποίο βασίζεται στην ενεργή είσοδο και την τρέχουσα κατάσταση ενεργοποίησης  $y_k(t)$
- Μια εξωτερική είσοδο πόλωσης (bias, offset)  $\theta_k$  για κάθε μονάδα
- Μια μέθοδο εκπαίδευσης
- Ένα περιβάλλον στο οποίο πρέπει να λειτουργεί και το οποίο παρέχει τα σήματα εισόδου

## 5.5 Αρχιτεκτονική δομή των τεχνητών νευρωνικών δικτύων

Ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο δύναται να αποτελείται από πολλά επίπεδα (layers) καθένα από τα οποία απαρτίζεται από μια ή περισσότερες μονάδες επεξεργασίας. Αναλυτικότερα ένα σύνηθες ΤΝΔ δύναται αποτελείται από τα ακόλουθα επίπεδα:

- Ένα επίπεδο εισόδου δεδομένων (Input Layer)
- Ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα ή αλλιώς κρυμμένα επίπεδα (Hidden Layers)
- Ένα επίπεδο εξόδου (Output Layer)

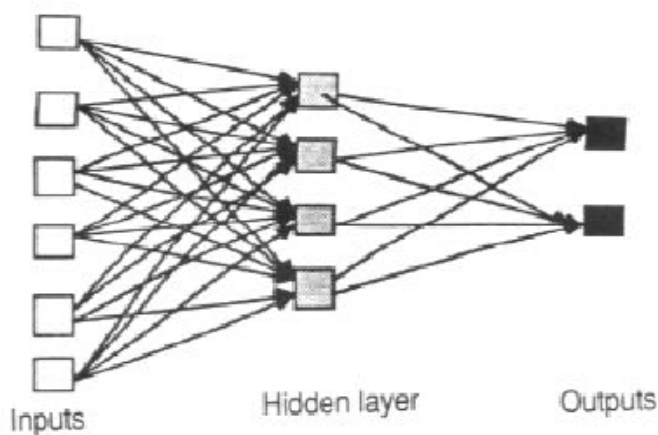
Οι κανόνες που διέπουν το αριθμό και τις συνδέσεις μεταξύ των κόμβων και των επιπέδων ενός νευρωνικού καθορίζονται από την **αρχιτεκτονική δομή** που έχει επιλεγεί και με βάση την οποία έχει σχεδιαστεί το ΤΝΔ. Υπάρχουν διαφόρων ειδών αρχιτεκτονικές νευρωνικών δικτύων οι κυριότερες από τις οποίες είναι:

- Δίκτυα προώθησης (Feed-forward)
- Δίκτυα ανατροφοδότησης (Feed-back)

### Δίκτυα προώθησης (Feed-forward)

Τα δίκτυα προώθησης επιτρέπουν στα σήματα να ταξιδεύουν προς μια μόνο κατεύθυνση, από την είσοδο προς την έξοδο. Σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει ανατροφοδότηση (βρόγχος-loop) και η έξοδος ενός νευρώνα ενός επιπέδου δεν επηρεάζει κανένα άλλον νευρώνα του ιδίου ή του προηγούμενου επιπέδου. Αυτά τα

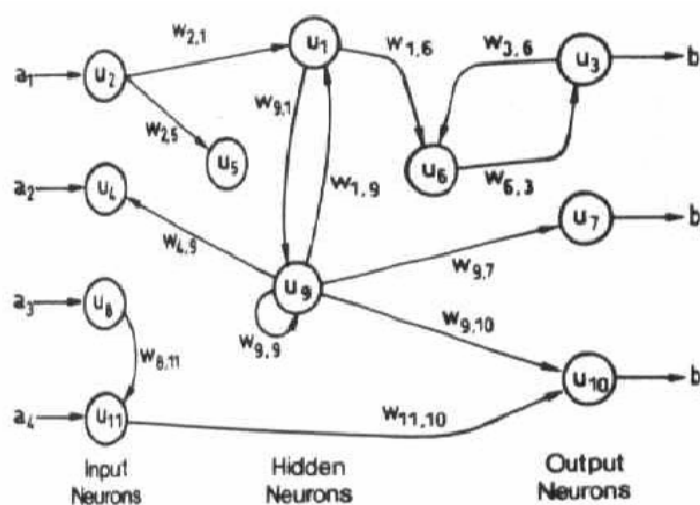
δίκτυα είναι ιδιαίτερα απλά και χρησιμοποιούνται για την συσχέτιση δεδομένων εισόδου-εξόδου. Μαθηματικά τα δίκτυα προώθησης εκφράζονται από συναρτήσεις με διανυσματική ανεξάρτητη και εξαρτημένη μεταβλητή.



Σχήμα 5.1 : Τεχνητό νευρωνικό δίκτυο προώθησης (Feed-forward)

### Δίκτυα ανατροφοδότησης (Feed-back)

Τα δίκτυα ανατροφοδότησης μπορούν να έχουν σήματα που «ταξιδεύουν» και προς τις δύο κατευθύνσεις εισάγοντας βρόγχους (loops) στο δίκτυο. Τα δίκτυα ανατροφοδότησης είναι πολύ ισχυρά και μπορούν να γίνουν ιδιαίτερα πολύπλοκα. Θεωρούνται δυναμικά δίκτυα, καθώς η κατάσταση τους αλλάζει συνεχώς μέχρι να βρεθούν σε κατάσταση ισορροπίας, και κατά συνέπεια εκφράζονται από διαφορικές εξισώσεις. Παραμένουν στο σημείο ισορροπίας μέχρι να αλλάξει η είσοδος, οπότε και μεταβάλλονται μέχρι να βρεθεί μια νέα ισορροπία.

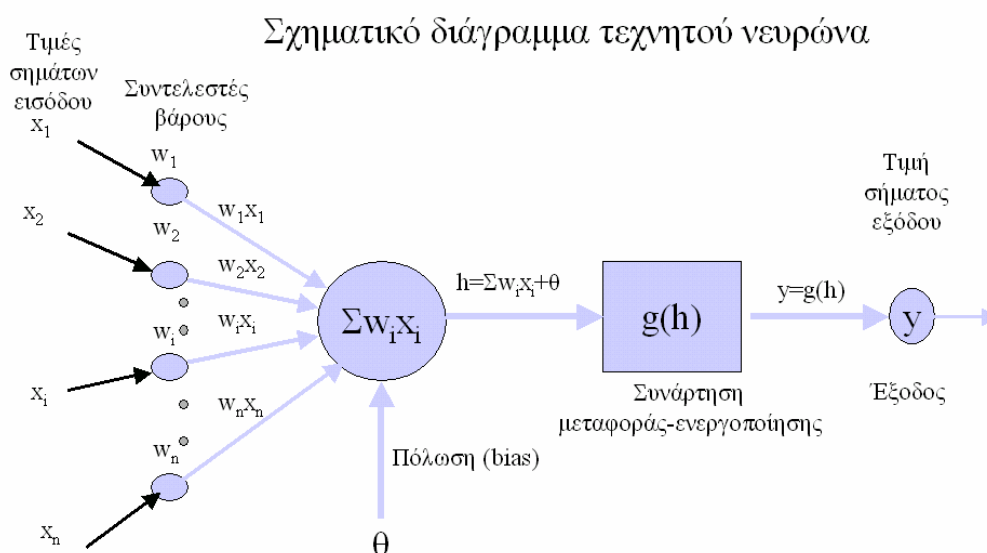


Σχήμα 5.2 : Τεχνητό νευρωνικό δίκτυο ανατροφοδότησης (Feed-back)

## 5.6 Λειτουργία των νευρώνων των τεχνητών νευρωνικών δικτύων

Κάθε νευρώνας ενός ΤΝΔ λαμβάνει έναν αριθμό σημάτων που προέρχονται είτε από τις συνδέσεις εισόδου, είτε από νευρώνες ενός προηγούμενου επιπέδου, αν και εφόσον αυτό υπάρχει. Αν και οι νευρώνες έχουν περισσότερες από μια συνδέσεις εισόδου, ωστόσο το σήμα εξόδου από αυτούς είναι μοναδικό. Το σήμα εξόδου του κάθε νευρώνα μεταφέρεται από την σύνδεση εξόδου του νευρώνα στο επόμενο επίπεδο του νευρωνικού. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει επόμενο επίπεδο τότε η έξοδος του νευρώνα αποτελεί και την έξοδο του νευρωνικού δικτύου.

Για να γίνει καλύτερη η κατανόηση της λειτουργίας ενός νευρώνα θεωρείται το παρακάτω σχηματικό διάγραμμα ενός νευρώνα:



Σχήμα 5.3 : Σχηματικό διάγραμμα τεχνητού νευρώνα

Πριν περιγραφεί η διαδικασία της λειτουργίας ενός νευρώνα αναλυτικά κρίνεται απαραίτητο να δοθούν οι ορισμοί δυο εννοιών που θα χρησιμοποιηθούν παρακάτω. Το σημείο στο οποίο η σύνδεση εισόδου συναντά τον νευρώνα λέγεται **νευρική σύναψη** ή απλώς **σύναψη**. Η μαθηματική έκφραση που περιγράφει τη μετάφραση του εισερχόμενου μηνύματος σε ανταπόκριση εξόδου καλείται **συνάρτηση μεταφοράς ή ενεργοποίησης** (transfer function) του νευρώνα.

Η λειτουργία ενός νευρώνα μπορεί να περιγραφεί σαν μια διαδικασία τριών βημάτων:

### 1<sup>ο</sup> Βήμα

Κάθε σήμα εισόδου  $x_i$  που εισέρχεται από τις συνδέσεις εισόδου στον νευρώνα πολλαπλασιάζεται με τον κατάλληλο συντελεστή βάρους  $w_i$  της κάθε εισόδου για να δημιουργηθεί η σταθμισμένη τιμή της κάθε εισόδου  $w_i x_i$ . Στη συνέχεια οι σταθμισμένες τιμές όλων των εισόδου του νευρώνα αθροίζονται για να δώσουν την συνολική σταθμισμένη τιμή  $h$  στον νευρώνα για όλες τις εισόδους και η οποία δίνεται από τον τύπο:

$$h = \sum_{i=1}^n w_i x_i \quad (5.3)$$

όπου  $h$  είναι η σταθμισμένη τιμή που λαμβάνεται στον νευρώνα από όλα τα σήματα εισόδου του και  $n$  είναι το πλήθος των συνδέσεων εισόδου στον νευρώνα. Ο συντελεστής βάρους  $w_i$  κάθε σύναψης καθορίζει την ποσότητα της πληροφορίας την οποία θα μεταφέρει το σήμα της συγκεκριμένης σύναψης στον νευρώνα. Έτσι ένα σήμα είτε είναι ισχυρό είτε όχι, η πληροφορία που θα παρέχει στον νευρώνα εξαρτάται από τον συντελεστή βάρους. Στην παραπάνω παράσταση προστίθεται και ένας συντελεστής  $\theta$  που εκφράζει την πόλωση (bias), η αλλιώς την μετατόπιση (offset). Έτσι η συνολική σταθμισμένη τιμή  $h$  διαμορφώνεται ως :

$$h = \sum_{i=1}^n w_i x_i + \theta \quad (5.4)$$

### 2<sup>ο</sup> Βήμα

Στην συνέχεια με την βοήθεια μιας συνάρτησης μεταφοράς γίνεται μετατροπή της συνολικά σταθμισμένης τιμής του νευρώνα σε ένα επίπεδο ενεργοποίησης, η αλλιώς μετασχηματίζεται το συνολικό σταθμισμένο σήμα που εισέρχεται στον νευρώνα σε μία νέα τιμή που προκύπτει από την αντικατάσταση του σε μία συνάρτηση που ονομάζεται **συνάρτηση μεταφοράς** ή **ενεργοποίησης**. Συνήθως, στα περισσότερα νευρωνικά ως συνάρτηση μεταφοράς χρησιμοποιείται κάποια σιγμοειδής συνάρτηση. Χαρακτηριστικές, σιγμοειδείς συναρτήσεις είναι οι:

- Υπερβολική εφαπτομενική σιγμοειδής συνάρτηση
- Λογαριθμική σιγμοειδής συνάρτηση

Οι προαναφερθείσες συναρτήσεις στο περιβάλλον του λογισμικού πακέτου Matlab αναφέρονται ως `tansig` και `logsig` αντίστοιχα. [25]

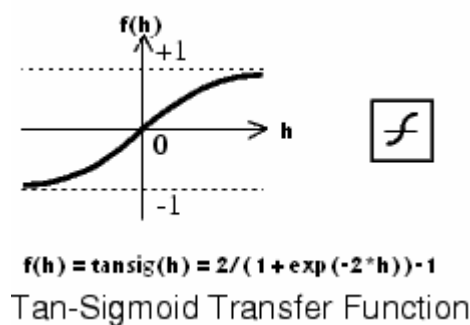
Αναλυτικότερα, για τις παραπάνω συναρτήσεις μεταφοράς ισχύουν τα παρακάτω:

- **Υπερβολική εφαπτομενική σιγμοειδής συνάρτηση μεταφοράς** (Hyperbolic tangent sigmoid transfer function)

Η υπερβολική εφαπτομενική σιγμοειδής συνάρτηση μεταφορά λαμβάνει την τιμή ενός σήματος εισόδου  $h$  και την μετατρέπει σε τιμή σήματος εξόδου  $f(h)$  στο πεδίο τιμών  $(-1,1)$ . Η εξίσωση που εκφράζει αυτή την συνάρτηση για μια τιμή σήματος εισόδου  $h$  δίνεται από τον τύπο:

$$f(h) = \tanh(h) = \frac{e^h - e^{-h}}{e^h + e^{-h}} \quad (5.5)$$

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης αυτής δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



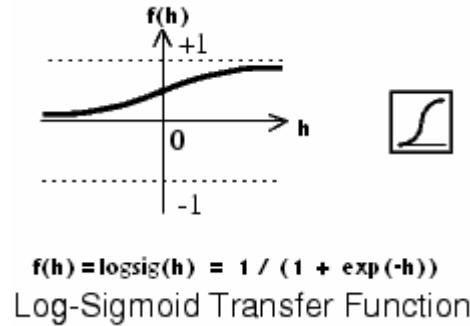
Σχήμα 5.4: Γραφική παράσταση της υπερβολικής εφαπτομενικής σιγμοειδούς συνάρτησης μεταφοράς-  
tansig

-**Λογαριθμική σιγμοειδής συνάρτηση μεταφοράς** (Log-sigmoid transfer function)

Η λογαριθμική σιγμοειδής συνάρτηση μεταφοράς λαμβάνει την τιμή ενός σήματος εισόδου  $h$  και την μετατρέπει σε τιμή σήματος εξόδου  $f(h)$  στο πεδίο τιμών  $(0,1)$ . Για μια τιμή σήματος εισόδου  $h$  η εξίσωση που εκφράζει την συνάρτηση αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$f(h) = \frac{1}{1 + e^{-h}} \quad (5.6)$$

Η γραφική της παράσταση αυτής της συνάρτησης για τιμή σήματος εισόδου  $h$  δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 5.5: Γραφική παράσταση της λογαριθμικής σιγμοειδούς συνάρτησης μεταφοράς-logsig

Οι προαναφερθείσες συναρτήσεις και γενικά οι σιγμοειδείς συναρτήσεις χρησιμοποιούνται κυρίως στους νευρώνες των ενδιάμεσων επιπέδων. Με τις συναρτήσεις αυτές εισάγεται η μη γραμμικότητα στην επεξεργασία των δεδομένων. Το γεγονός αυτό παρέχει το πλεονέκτημα στα νευρωνικά δίκτυα, έναντι άλλων πολυπαραμετρικών μεθόδων, να περιγράφουν μη γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των δεδομένων, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερα αποτελέσματα.

Στους νευρώνες των επιπέδων εξόδου συνηθίζεται η χρησιμοποίηση γραμμικών συναρτήσεων μεταφοράς. Χαρακτηριστική συνάρτηση μεταφοράς αυτού του είδους είναι η ακόλουθη:

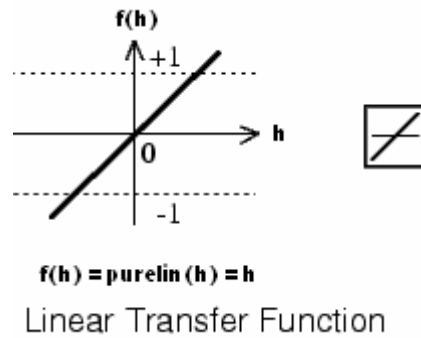
#### **-Γραμμική συνάρτηση μεταφοράς (Linear transfer function)**

Η γραμμική συνάρτηση μεταφοράς λαμβάνει την τιμή ενός σήματος εισόδου  $h$  και την αποδίδει ως σήμα εξόδου  $f(h)$  χωρίς να επιτελέσει καμία αλλαγή στην τιμή της, δηλαδή δεν επιτελεί καμία αλλαγή στο σήμα εισόδου κατά την ενεργοποίηση (ταυτοτική συνάρτηση). Έτσι για μία τιμή σήματος εισόδου  $h$  η συνάρτηση μεταφοράς θα δίνεται από τον τύπο:

$$f(h) = h \quad (5.7)$$

Η γραφική παράσταση που απεικονίζει την γραμμική συνάρτηση μεταφοράς για τιμή σήματος εισόδου  $h$  παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα :





Σχήμα 5.6: Γραφική παράσταση της γραμμικής συνάρτησης μεταφοράς-logsig

Η γραμμική συνάρτηση μεταφοράς στο περιβάλλον του λογισμικού πακέτου Matlab αναφέρεται ως `purelin`

### 3<sup>ο</sup> Βήμα

Στην συνέχεια η τιμή που προκύπτει από την συνάρτηση μεταφοράς και αποτελεί την τιμή εξόδου από τον νευρώνα, τροφοδοτείται στις συνάψεις των νευρώνων του επόμενου επιπέδου, αν αυτό υπάρχει. Έτσι, η τιμή εξόδου του νευρώνα δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$y = g(h) \quad (5.8)$$

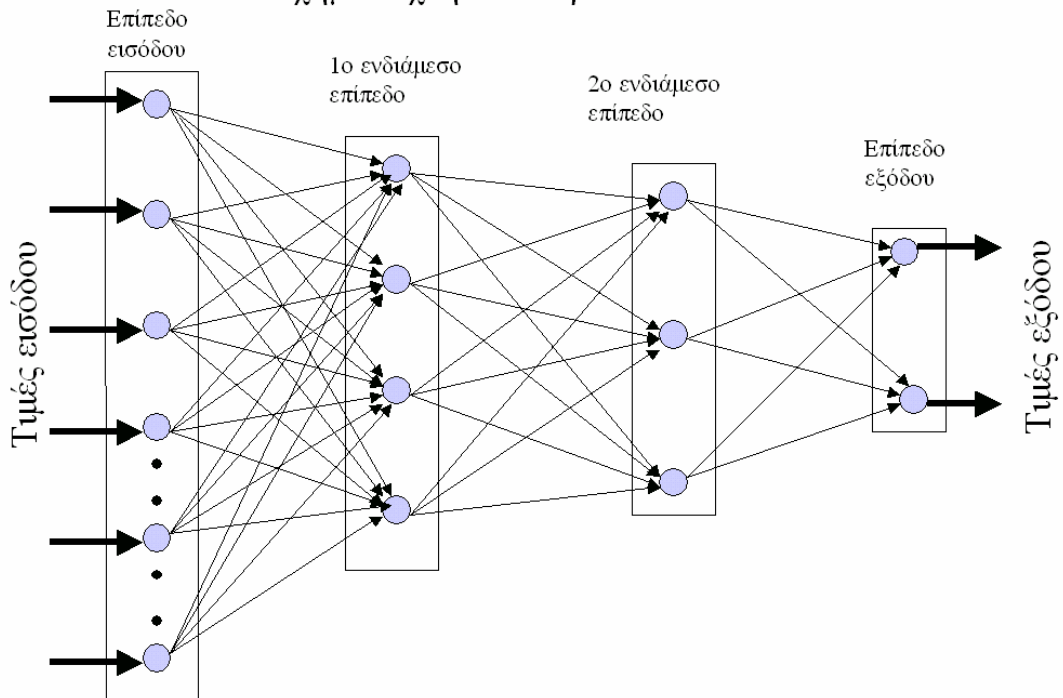
Εάν δεν υπάρχει επόμενο επίπεδο στο νευρωνικό δίκτυο και ο υπό μελέτη νευρώνας ανήκει στο επίπεδο εξόδου, τότε το αποτέλεσμα εξόδου του νευρώνα αποτελεί και αποτέλεσμα εξόδου του ΤΝΔ.

## **5.7 Λειτουργία τεχνητού νευρωνικού δικτύου**

Η λειτουργία ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου έχει άμεση σχέση με την αρχιτεκτονική δομή του. Είναι δυνατόν να κατανοήσει εύκολα κανείς πως λειτουργεί ένα ΤΝΔ, αν φανταστεί ότι αποτελεί ένα σύνολο νευρώνων διατεταγμένων ανάλογα με την εκάστοτε αρχιτεκτονική.

Για την περιγραφή της λειτουργίας ενός νευρωνικού θεωρείται το παρακάτω σχήμα 5.7 :

Σχήμα τεχνητού νευρωνικού δικτύου



Σχήμα 5.8 : Σχηματικό διάγραμμα τεχνητού νευρωνικού δικτύου

Όταν ένα νευρωνικό δίκτυο τροφοδοτείται με κάποια δεδομένα, κάθε νευρώνας του επιπέδου εισαγωγής λαμβάνει τα δεδομένα εισαγωγής και τα διανέμει στους νευρώνες του επόμενου επιπέδου (ενδιάμεσο επίπεδο). Αυτοί οι νευρώνες αφού λάβουν τα δεδομένα από τους νευρώνες εισόδου, τα επεξεργάζονται. Στην συνέχεια, διανέμουν τα επεξεργασμένα δεδομένα της εξόδου τους στους νευρώνες του επόμενου επιπέδου, που θα είναι είτε ένα ενδιάμεσο επίπεδο, είτε το επίπεδο εξόδου. Τα δεδομένα που εξέρχονται από τους νευρώνες του επιπέδου εξόδου, αποτελούν και τις τιμές εξόδου ενός ΤΝΔ

Κάθε νευρώνας ενός επιπέδου του ΤΝΔ λαμβάνει ένα αντίγραφο της απόκρισης των νευρώνων του προηγούμενου επιπέδου στα δεδομένα εισόδου του. Έτσι η έξοδος ενός ΤΝΔ, η αλλιώς, η έξοδος των νευρώνων του επιπέδου εξόδου, θα είναι επαγωγικά η ολική απόκριση του δικτύου στα δεδομένα εισόδου. Συνεπώς, η τιμή εξόδου ενός νευρωνικού με τρία επίπεδα, που έχει  $k$  εισόδους και μία έξοδο, θα μπορούσε να γραφεί ως εξής:

$$y = f_o \left( \theta' + \sum_{j=1}^n w_j' f_h \left( \sum_{i=1}^k w_{ij} x_i + \theta \right) \right) \quad (5.9)$$

όπου  $x_i$  η τιμή εισόδου του  $i$  νευρώνα του επιπέδου εισόδου ( $1^{\circ}$  επίπεδο) που ταυτίζεται με την τιμή της εισόδου  $i$  του νευρώνα  $j$  του ενδιάμεσου επιπέδου ( $2^{\circ}$  επίπεδο),  $w_{ij}$  είναι η τιμή του συντελεστή βάρους της  $i$  εισόδου του νευρώνα  $j$ ,  $k$  ο αριθμός των εισόδων του κάθε νευρώνα του ενδιάμεσου επιπέδου,  $w'_j$  η τιμή του συντελεστή βάρους της κάθε εισόδου ενός νευρώνα του επιπέδου εξόδου ( $3^{\circ}$  επίπεδο),  $n$  ο αριθμός των εισόδων του κάθε νευρώνα του επιπέδου εξόδου,  $f_h$  και  $f_o$  οι συναρτήσεις μεταφοράς του ενδιάμεσου επιπέδου και αυτού της εξόδου. Τα  $\theta$ ,  $\theta'$  είναι οι παράγοντες της πόλωσης του ενδιάμεσου επιπέδου και του επιπέδου εξόδου αντίστοιχα. Καθένας από τους συντελεστές πόλωσης προκύπτει από το άθροισμα των συντελεστών πόλωσης όλων νευρώνων του επιπέδου στο οποίο ανήκει. [25]

## 5.8 Εκπαίδευση τεχνητού νευρωνικού δικτύου

Η εκπαίδευση ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου είναι η διαδικασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα κατάλληλη διαμόρφωση των παραμέτρων αυτού, έτσι ώστε η εφαρμογή ενός συνόλου δεδομένων εισόδου σε αυτό, να έχει σαν συνέπεια την παραγωγή του επιθυμητού συνόλου αποτελεσμάτων στην έξοδο. Αποτελεί μια διαδικασία βελτιστοποίησης. Συγκεκριμένα, κατά την εκπαίδευση ενός ΤΝΔ γίνεται ο προσδιορισμός του βέλτιστου συνόλου τιμών των συντελεστών βάρους των συνδέσεων και των πολώσεων των νευρώνων αυτού, για το οποίο λαμβάνονται τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα εξόδου. Η συνήθης διαδικασία εκπαίδευσης συνίσταται στον προσδιορισμό του συνόλου αυτού, ξεκινώντας από τυχαίες τιμές και χρησιμοποιώντας ένα σύνολο δεδομένων εκπαίδευσης σε συνδυασμό με έναν κανόνα εκμάθησης. [26, 27]

### 5.8.1 Μέθοδοι εκπαίδευσης τεχνητών νευρωνικών δικτύων

Οι μέθοδοι εκπαίδευσης ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- στην επιβλεπόμενη η συσχετιζόμενη εκπαίδευση και
- στην μη επιβλεπόμενη εκπαίδευση η αυτοοργάνωση

Αναλυτικότερα για κάθε μέθοδο εκπαίδευσης ισχύουν τα ακόλουθα:

#### **Επιβλεπόμενη η συσχετιζόμενη εκπαίδευση** (Supervised ή associative learning)

Η επιβλεπόμενη εκπαίδευση ενός ΤΝΔ γίνεται με την χρήση ενός συγκεκριμένου συνόλου το οποίο περιέχει τιμές εισόδου και επιθυμητής εξόδου και ονομάζεται σύνολο εκπαίδευσης. Το σύνολο αυτό παρέχει στο ΤΝΔ πληροφορίες για την συσχέτιση των εισόδων με τις εξόδους. Αυτές οι πληροφορίες αποθηκεύονται στις διάφορες συνδέσεις ανάμεσα στους νευρώνες του δικτύου, έτσι ώστε να υλοποιούνται απεικονίσεις από τα δεδομένα εισόδου στα δεδομένα εξόδου. Εκτός του συνόλου εκπαίδευσης χρησιμοποιείται και ένα δεύτερο σύνολο απεικόνισης εισόδου-εξόδου, το σύνολο ελέγχου. Αυτό εφαρμόζεται στο ΤΝΔ για να διαπιστωθεί η ικανότητα γενίκευσης του σε δεδομένα πάνω στα οποία δεν έχει εκπαιδευτεί. Σκοπός της εκπαίδευσης με επίβλεψη είναι η κατασκευή ενός νευρωνικού δικτύου ικανού να προβλέψει σωστά τις τιμές εξόδου, για ένα δοσμένο σύνολο τιμών εισόδου.

#### **Μή επιβλεπόμενη εκπαίδευση η αυτοοργάνωση** (Unsupervised learning η self-organization)

Η μη επιβλεπόμενη εκπαίδευση η αυτοοργάνωση ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου γίνεται με την χρήση μόνο δεδομένων εισόδου, τα οποία ονομάζουμε σύνολο εκπαίδευσης. Το σύνολο των δεδομένων εισόδου παρέχει στο δίκτυο πληροφορίες για τις ιδιότητες της εισόδου, οι οποίες αποθηκεύονται στις διάφορες συνδέσεις μεταξύ των νευρώνων του δικτύου. Σκοπός της μη επιβλεπόμενης εκπαίδευσης είναι η διερεύνηση από το ίδιο το δίκτυο των βασικών ιδιοτήτων και σχέσεων που διέπουν τα δεδομένα εισόδου, καθώς και η αυτοοργάνωση αυτών.

### 5.8.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκπαίδευση ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου

Για να υλοποιηθεί η εκπαίδευση μιας υπολογιστικής μηχανής, όπως είναι ένα νευρωνικό δίκτυο θα πρέπει αυτή να είναι «εκπαιδεύσιμη». Δηλαδή να είναι δυνατόν με την εκπαίδευση, το νευρωνικό δίκτυο, να προσδιορίσει κατάλληλες τιμές συντελεστών βάρους ανάμεσα στις συνδέσεις των νευρώνων του, ώστε να

επιτυγχάνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η επιτυχία της εκπαίδευσης ενός ΤΝΔ εξαρτάται από ένα σύνολο παραγόντων. Τέτοιοι παράγοντες είναι ο **απαραίτητος 'χρόνος' εκπαίδευσης** που χρειάζεται ένα ΤΝΔ, οι **υπολογιστικοί πόροι**, τα διαθέσιμα **δεδομένα εκπαίδευσης** και τέλος η **δομή** του. Οι υπολογιστικοί πόροι εξαρτώνται από το υπολογιστικό σύστημα και το λογισμικό που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό. Τα κατάλληλα και διαθέσιμα δεδομένα εκπαίδευσης καθορίζονται από αυτόν που εκπαιδεύει το νευρωνικό και ο οποίος θα πρέπει να αξιολογεί και να επιλέγει δεδομένα κατάλληλα για την σωστή και γρήγορη εκπαίδευση του νευρωνικού. [26, 27]

Ο απαιτούμενος χρόνος για την εκπαίδευση ενός ΤΝΔ εξαρτάται από τον ρυθμό μάθησης που παρουσιάζει και από τον απαιτούμενο αριθμό των εποχών εκπαίδευσης του. Ο **ρυθμός μάθησης** είναι μια σταθερά που περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η σύγκλιση της επιθυμητής τιμής εξόδου ενός νευρωνικού δικτύου με την πραγματική. Εξαρτάται από τους υπολογιστικούς πόρους, τα δεδομένα εκπαίδευσης, τις αρχικές τιμές των συντελεστών βάρους και δίνεται από διάφορους τύπους που θα αναφερθούν παρακάτω.

Ως **εποχή εκπαίδευσης** (epoch) ενός νευρωνικού δικτύου ορίζεται η εφαρμογή των δεδομένων του συνόλου εκπαίδευσης στο ΤΝΔ. Επομένως, οι **εποχές της εκπαίδευσης** (epochs) ενός νευρωνικού δικτύου είναι το πλήθος των επαναλαμβανόμενων εφαρμογών του συνόλου εκπαίδευσης στο ΤΝΔ. Ο αριθμός των εποχών που εφαρμόζεται σε ένα ΤΝΔ εξαρτάται από τον ρυθμό μάθησης του δικτύου και αντιστρόφως. Συνήθως είναι τόσοσ ώστε να αποκτήσει το νευρωνικό επαρκώς την πληροφορία απεικόνισης εισόδου-εξόδου. Στην περίπτωση που ο ρυθμός μάθησης είναι μικρός τότε θα χρειαστεί μεγάλος αριθμός εποχών εκπαίδευσης.

### 5.8.3 Προσαρμογή των συντελεστών βάρους των συνάψεων

Ανεξαρτήτως της μεθόδου εκπαίδευσως που θα ακολουθηθεί για την κατασκευή ενός ΤΝΔ, ουσιαστικός στόχος είναι η κατάλληλη προσαρμογή των συντελεστών βάρους των συνάψεων του. Για την διαμόρφωση και την προσαρμογή των συντελεστών βάρους στις συνάψεις ενός ΤΝΔ, συνήθως, ακολουθείται ένας κανόνας μετατροπής-μάθησης αυτών των συντελεστών. Ο σημαντικότερος από αυτούς

θεωρείται ο κανόνας μάθησης του Hebb (Hebbian Learning Rule) και όλοι οι υπόλοιποι θεωρούνται παραλλαγές αυτού. Η βασική ιδέα αυτού του κανόνα είναι ότι αν δυο νευρώνες  $j$  και  $k$  είναι ταυτόχρονα ενεργοί, τότε η διασύνδεση τους πρέπει να ενισχυθεί. Έτσι, αν ο νευρώνας  $j$  δέχεται είσοδο από τον  $k$ , τότε σύμφωνα με τον κανόνα του Hebb ή τιμή του συντελεστή βάρους θα πρέπει να μετατραπεί σύμφωνα με την σχέση κατά:

$$\Delta w_{jk} = n y_j y_k \quad (5.10)$$

όπου  $y_j$  και  $y_k$  οι τιμές εξόδου των νευρώνων  $j$  και  $k$  αντίστοιχα και  $n$  μια θετική σταθερά αναλογικότητας, η οποία αναπαριστά τον **ρυθμό μάθησης**. Ένας άλλος διαδεδομένος κανόνας, που εφαρμόζεται στην προσαρμογή των συντελεστών βάρους των συνάψεων, δεν χρησιμοποιεί την πραγματική τιμή ενεργοποίησης του νευρώνα  $k$ , αλλά την διαφορά μεταξύ της πραγματικής  $d_k$  και της επιθυμητής τιμής ενεργοποίησης  $y_k$ . Αυτός είναι ο κανόνας του Widrow-Hoff ή κανόνας Δέλτα (Delta Rule) και δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta w_{jk} = n y_j (d_k - y_k) \quad (5.11)$$

#### 5.8.4 Αλγόριθμος back-propagation

Για να εκπαιδευτεί ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο προώθησης, θα πρέπει να προσαρμοστούν οι τιμές των συντελεστών βάρους των συνδέσεων με τέτοιο τρόπο, ώστε το σφάλμα μεταξύ της επιθυμητής τιμής εξόδου και της πραγματικής τιμής εξόδου να ελαχιστοποιηθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με την βοήθεια του αλγορίθμου back-propagation. Κατά τον αλγόριθμο αυτόν, κάθε φορά που μεταβάλλονται οι τιμές των συντελεστών βάρους, υπολογίζεται το συνολικό σφάλμα που υπάρχει μεταξύ των επιθυμητών και των πραγματικών εξόδων του νευρωνικού και διαμορφώνονται οι συντελεστές αυτοί, έτσι ώστε το συνολικό σφάλμα να ελαχιστοποιείται. Ένα από τα κριτήρια με βάση το οποίο γίνεται ή επίβλεψη του συνολικού σφάλματος και η ελαχιστοποίηση του, είναι αυτό της Ευκλείδειας νόρμας που δίνεται από την σχέση:

$$E = \frac{1}{2} \sum (y_i - d_i)^2 \quad (5.15)$$

όπου  $y_i$  η πραγματική τιμή εξόδου και  $d_i$  η επιθυμητή τιμή εξόδου του νευρωνικού δικτύου.

## **5.9 Η χρήση των νευρωνικών δικτύων στην πρόβλεψη ιδιοτήτων των καύσιμων ντήζελ από την φασματοσκοπία υπερύθρου IR**

Τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα με την ικανότητα που έχουν να αντλούν πληροφορίες από πολύπλοκα και μη ακριβή δεδομένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συσχέτιση δεδομένων της φασματοσκοπίας υπερύθρου IR με τις τιμές διαφόρων ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ. Με τα ΤΝΔ είναι δυνατόν να εξαχθούν πληροφορίες και να εντοπισθούν τάσεις που παρουσιάζονται σε φασματοσκοπικά δεδομένα, που είναι δύσκολο να βρεθούν με απλή παρατήρηση. Ένα ΤΝΔ μπορεί να προσδιορίσει συσχετίσεις μεταξύ φασματοσκοπικών δεδομένων και ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας σαν δεδομένα, αυτά που του εξασφαλίζουν την καλύτερη δυνατή συσχέτιση, χωρίς να χρειάζεται να έχει προηγηθεί κάποια προεπιλογή φασματικών δεδομένων του συνόλου εκπαίδευσης.

Μια σημαντικότερη παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερα υπ' όψιν είναι ότι, η συσχέτιση των δεδομένων εισόδου με τα δεδομένα εξόδου και εν προκειμένω, η συσχέτιση των δεδομένων της φασματοσκοπίας με τις τιμές των ιδιοτήτων στα ΤΝΔ, επιτυγχάνεται μέσω μη γραμμικών συσχετίσεων μεταξύ των δεδομένων, σε αντίθεση με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους πρόβλεψης (MLR, PLS, PCR), οι οποίες δημιουργούν γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των δεδομένων. Αυτή η μη γραμμική συσχέτιση των δεδομένων στα ΤΝΔ, καθιστά τα μοντέλα πρόβλεψης που κατασκευάζονται με αυτά, ιδιαίτερα ευέλικτα και πιο ακριβή στην πρόβλεψη.

Η συσχέτιση που επιχειρήθηκε να γίνει ανάμεσα στα δεδομένα της φασματοσκοπίας υπερύθρου και των τιμών των ιδιοτήτων του ντήζελ, στην παρούσα εργασία, οδήγησε σε αρκετές περιπτώσεις σε μοντέλα πρόβλεψης, που είχαν καλύτερα αποτελέσματα από αυτά των πολυπαραμετρικών μεθόδων, και σε ορισμένες περιπτώσεις, καλύτερα από τα μεγέθη ακρίβειας των πρότυπων μεθόδων μέτρησης των ιδιοτήτων (π.χ. Σημεία της καμπύλης απόσταξης, ειδικό βάρος).

## **5.10 Μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ με την χρήση τεχνητών νευρωνικών δικτύων**

### **5.10.1 Εισαγωγή στα μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων**

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιχειρήθηκε η συσχέτιση των φασματικών δεδομένων του μέσου υπερύθρου (IR) με τις τιμές των ιδιοτήτων των δειγμάτων του ντήζελ και των πετρελαϊκών κλασμάτων, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του, με την χρήση τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Συγκεκριμένα, όπως και με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους, έτσι και με τα ΤΝΔ συσχετίστηκαν οι τιμές απορρόφησης των δειγμάτων σε διάφορες φασματικές περιοχές του μέσου υπερύθρου IR με τις τιμές των ιδιοτήτων του ντήζελ.

Οι ιδιότητες των καυσίμων ντήζελ και των συστατικών κλασμάτων τους, για τις οποίες επιτεύχθηκε η δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης τους με τεχνητά νευρωνικά δίκτυα, ήταν :

**-Ειδικό βάρος S.G.(Specific Gravity)**

**-Καμπύλη απόσταξης (Distillation curve)**

**-Σημείο θολώσεως CL.P. (Cloud Point)**

Για κάθε μία από αυτές τις ιδιότητες δημιουργήθηκε ένα μοντέλο πρόβλεψης με την βοήθεια ενός ΤΝΔ σαν αποτέλεσμα μιας σειράς διαδικασιών. Τέτοιες διαδικασίες είναι η προεπεξεργασία των φασματικών δεδομένων, η επιλογή δεδομένων για τα σύνολα εκπαίδευσης (training set) και ελέγχου (validation set), η απόρριψη των εκτρόπων δειγμάτων, η επιλογή της σωστής αρχιτεκτονικής και η διαμόρφωση κατάλληλου αλγορίθμου, η καλή εκπαίδευση του νευρωνικού κ.α.

### **5.10.2 Συνοπτική περιγραφή της διαδικασίας δημιουργίας των τεχνητών νευρωνικών δικτύων της εργασίας**

Η σωστή επιλογή των δεδομένων εκπαίδευσης και ελέγχου των ΤΝΔ συνίσταται στην επιλογή δεδομένων απορρόφησης από τις κατάλληλες φασματικές περιοχές και την επιλογή των κατάλληλων δειγμάτων για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου



### Προεπεξεργασία φασματικών δεδομένων

Η διαδικασία προεπεξεργασίας των φασματικών δεδομένων, που χρησιμοποιήθηκε στα δεδομένα εκπαίδευσης και ελέγχου των ΤΝΔ της εργασίας αυτής, είναι κανονικοποίηση των τιμών απορρόφησης στο πεδίο τιμών  $[0,1]$ . Η κανονικοποίηση έγινε για να εξισωθεί η «συνεισφορά» της απορρόφησης στα διαφορετικά μήκη κύματος, κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων.

### Επιλογή δεδομένων για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου

Η επιλογή των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου κατά την κατασκευή των νευρωνικών δικτύων συνίσταται, στην επιλογή των κατάλληλων φασματικών περιοχών και την επιλογή των κατάλληλων δειγμάτων των οποίων τα φασματικά δεδομένα και οι τιμές των ιδιοτήτων θα χρησιμεύσουν για την κατασκευή των ΤΝΔ.

Οι φασματικές περιοχές που επιλέχθηκαν για την εισαγωγή των δεδομένων τους στα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου των ΤΝΔ, προέκυψαν συνδυαστικά από την μελέτη της βιβλιογραφίας, την μελέτη των περιοχών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους, την οπτική αξιολόγηση των δεδομένων σε διάφορες φασματικές περιοχές και τέλος από διαδικασίες δοκιμής-σφάλματος (trial-error). Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων όλων των παραπάνω διαδικασιών προέκυψε ένα σύνολο φασματικών περιοχών, που η εφαρμογή των δεδομένων τους στα ΤΝΔ αποδίδει τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα, δηλαδή τα μικρότερα δυνατά σφάλματα στην πρόβλεψη.

Οι φασματικές αυτές περιοχές παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1</b>	
Φασματικές περιοχές	Περιοχή κυματαριθμών ( $\text{cm}^{-1}$ )
1 <sup>η</sup>	1474-1464
2 <sup>η</sup>	1314-1306

3 <sup>η</sup>	810-800
4 <sup>η</sup>	740-720

Αξιίζει να σημειωθεί ότι οι διαδικασίες δοκιμής-σφάλματος για την εύρεση των βέλτιστων φασματικών περιοχών, γινόταν με χρήση διαφορετικών συνόλων δειγμάτων εκμάθησης και διαφορετικών αρχιτεκτονικών δικτύων.

Σε αναλογία με τις φασματικές περιοχές, η επιλογή των κατάλληλων δειγμάτων, των οποίων τα φασματικά δεδομένα και οι τιμές των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν στα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου των ΤΝΔ των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων, προέκυψε έπειτα από βιβλιογραφική έρευνα, μελέτη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους και διαδικασίες δοκιμής και σφάλματος.

Τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου διαμορφώθηκαν από τα διαθέσιμα δείγματα ντήζελ και των συστατικών τους κλασμάτων, που συλλέχθηκαν για τις ανάγκες της εργασίας αυτής. Ο αριθμός των δειγμάτων που χρησιμοποιούνταν για την συγκρότηση των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου κάθε νευρωνικού δικτύου προέκυπτε με τυχαία επιλογή. Συνήθως, ο αριθμός των δειγμάτων που επιλέγονταν για το σύνολο ελέγχου κάθε νευρωνικού δικτύου αποτελούσε το 10% του αριθμού των δειγμάτων του συνόλου εκπαίδευσης. Τελικά, σχηματίστηκαν τα κατάλληλα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, που εκπαίδευσαν αρκετά καλά τα ΤΝΔ πρόβλεψης κάθε ιδιότητας και τα οποία απέδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόβλεψης.

Ο αριθμός και το είδος των δειγμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου των ΤΝΔ πρόβλεψης των ιδιοτήτων, που κατασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν στα αποτελέσματα πρόβλεψης κάθε μοντέλου.

#### Επιλογή της αρχιτεκτονικής των νευρωνικών δικτύων της εργασίας

Η αρχιτεκτονική των τεχνητών νευρωνικών δικτύων που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης της κάθε ιδιότητας, ανήκει στην κατηγορία των δικτύων προώθησης. Προέκυψε και αυτή σαν συνέπεια βιβλιογραφικής μελέτης και διαδικασιών δοκιμής-σφάλματος. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν αρκετές εργασίες, που

είχαν να κάνουν με νευρωνικά δίκτυα σε παρεμφερείς εφαρμογές, και δοκιμάστηκαν διάφορες αρχιτεκτονικές δομές σε διάφορες φασματικές περιοχές και με διάφορες ομάδες του ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων. Η αρχιτεκτονική που τελικά επιλέχθηκε για την πρόβλεψη κάθε ιδιότητας ήταν το βέλτιστο αποτέλεσμα του συνδυασμού της αρχιτεκτονικής δομής, της φασματικής περιοχής και της επιλογής δειγμάτων. Για αυτόν τον συνδυασμό το σφάλμα της πρόβλεψης που προέκυψε ήταν το ελάχιστο δυνατό για κάθε ιδιότητα.

Σε όλες τις περιπτώσεις ιδιοτήτων η αρχιτεκτονική των τεχνητών νευρωνικών δικτύων που κατασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε περιελάμβανε 4 επίπεδα (layers). Τα επίπεδα αυτά ήταν τα ακόλουθα:

**-1 επίπεδο εισόδου** (input layer)

**-2 ενδιάμεσα επίπεδα** (hidden layers)

**-1 επίπεδο εξόδου** (output layer)

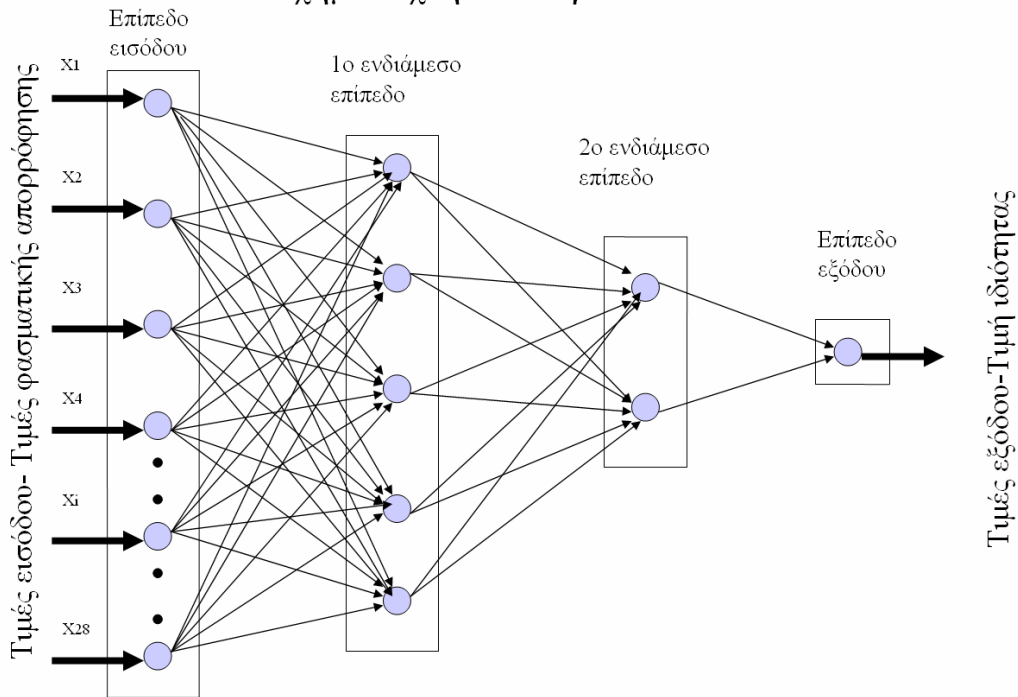
Ο αριθμός των κόμβων που περιελάμβανε κάθε επίπεδο των νευρωνικών δικτύων είναι κοινός σε όλα τα ΤΝΔ των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων, που κατασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα ο αριθμός των κόμβων κάθε επίπεδου του νευρωνικού δίνεται στον ακόλουθο πίνακα 5.2:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2</b>				
	Επίπεδο εισόδου	1ο ενδιάμεσο επίπεδο	2ο ενδιάμεσο επίπεδο	Επίπεδο εξόδου
Αριθμός κόμβων	28	5	2	1

Οι 28 κόμβοι του επιπέδου αποτελούν τον αριθμό των τιμών φασματικής απορρόφησης, που εισάγονται ως δεδομένα εισόδου στο ΤΝΔ κάθε ιδιότητας.

Το σχήμα τεχνητού νευρωνικού δικτύου που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων δίνεται παρακάτω:

## Σχήμα τεχνητού νευρωνικού δικτύου



Σχήμα 5.9: Σχήμα τεχνητού νευρωνικού δικτύου της εργασίας

Οι συναρτήσεις μεταφοράς-ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν στους κόμβους κάθε επιπέδου των νευρωνικών δεν ήταν οι ίδιες, αλλά μεταβάλλονταν στο ΤΝΔ κάθε ιδιότητας. Σαν συναρτήσεις ενεργοποίησης των δύο ενδιάμεσων επιπέδων χρησιμοποιήθηκαν η *tansig* και η *logsig*, ενώ σαν συνάρτηση ενεργοποίησης του επιπέδου εξόδου χρησιμοποιήθηκε η *purelin*.

Κατά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων που δημιουργήθηκαν με ΤΝΔ, θα δοθούν αναλυτικά, οι συναρτήσεις ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν στους κόμβους κάθε επιπέδου του ΤΝΔ κάθε ιδιότητας.

### Διαμόρφωση των αλγορίθμων και εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων της εργασίας

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή των ΤΝΔ των μοντέλων πρόβλεψης της κάθε ιδιότητας δημιουργήθηκαν στο περιβάλλον του λογισμικού πακέτου Matlab R12. Ένα παράδειγμα από αυτούς τους αλγορίθμους παρουσιάζεται στο παράρτημα της παρούσης εργασίας. Η εκπαίδευση που πραγματοποιήθηκε σε όλα τα ΤΝΔ πρόβλεψης των ιδιοτήτων της παρούσας

εργασίας, ανήκει στην κατηγορία της επιβλεπόμενης, ή αλλιώς συσχετιζόμενης εκπαίδευσης.

### **5.10.3 Κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης**

Μετά την εκπαίδευση των ΤΝΔ κάθε ιδιότητας, έχοντας υπολογισμένες τις τιμές των συντελεστών βάρους των συνάψεων  $w_i$  των νευρωνικών και τις τιμές της πόλωσης κάθε νευρώνα των δικτύων, έγινε η εφαρμογή της δομής του ΤΝΔ κάθε ιδιότητας, σε λογιστικά φύλλα του λογισμικού πακέτου EXCEL (Implementation). Η διαδικασία αυτή έγινε προκειμένου να δημιουργηθούν μοντέλα έτοιμα προς χρήση, που θα είναι πιο φιλικά και εύκολα προσβάσιμα. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργήθηκαν τα μοντέλα πρόβλεψης των διαφόρων ιδιοτήτων του καυσίμου ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων και τα οποία έχουν προκύψει από την συσχέτιση των δεδομένων της φασματικής απορρόφησης, σε διάφορες περιοχές του μέσου υπερύθρου IR, με τις τιμές των ιδιοτήτων τους.

## **6 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ**

### **6.1 Εισαγωγή**

Στην παρούσα βιβλιογραφική επισκόπηση παρουσιάζονται εργασίες που αφορούν την πρόβλεψη ιδιοτήτων σε καύσιμα ντήζελ, αλλά και συναφών κλασμάτων (κηροζίνες, αεροπορικά καύσιμα κ.α.), με την χρήση δεδομένων φασματοσκοπίας. Οι κύριες ιδιότητες για τις οποίες έχουν δημιουργηθεί μοντέλα πρόβλεψης ήταν η πυκνότητα, το ιξώδες, το περιεχόμενο σε αρωματικές ουσίες, σημεία της καμπύλης απόσταξης, η θερμότητα καύσης, λόγος άνθρακα/υδρογόνου, το σημείο ανάφλεξης F.P., ο δείκτης κετανίου, το σημείο πήξεως Fr.P. (Freezing Point) κ.α..

### **6.2 Επισκόπηση εργασιών που επιτελέστηκαν με πολυπαραμετρικές μεθόδους και τεχνητά νευρωνικά δίκτυα**

Σε αυτή την παράγραφο θα παρουσιαστούν εργασίες, στις οποίες η συσχέτιση των ιδιοτήτων των καυσίμων με τα φασματικά δεδομένα επιτεύχθηκε με πολυπαραμετρικές μεθόδους, όπως η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR, η παλινδρόμηση των κυρίων συνιστωσών PCR και η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS. Παράλληλα, θα παρουσιαστούν και εργασίες οι οποίες προέκυψαν μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων σε καύσιμα ντήζελ με την χρήση τεχνητών νευρωνικών δικτύων.

Αναλυτικά η κάθε εργασία παρουσιάζεται παρακάτω:

Οι G.E. Fodor και K.B. Kohl [30] σε εργασία τους πέτυχαν την συσχέτιση της φασματικής απορρόφησης στην περιοχή του μέσου υπερύθρου φάσματος MIR με τις τιμές ιδιοτήτων των μεσαίων κλασμάτων του πετρελαίου και κατασκεύασαν μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων από τα φασματικά δεδομένα. Η συσχέτιση στηρίζεται στο γεγονός ότι, οι τιμές των ιδιοτήτων εξαρτώνται από χημικές δομές, που περιέχονται στα καύσιμα αυτά, και οι οποίες αποκρίνονται σε υπέρυθρες περιοχές του φάσματος.

Η περιοχή των κυματαριθμών από την οποία αντλήθηκαν τα φασματικά δεδομένα της εργασίας αυτής ήταν  $4000\text{cm}^{-1}$  έως  $650\text{cm}^{-1}$  και η συλλογή των υπερύθρων φασμάτων έγινε με FTIR. Οι ιδιότητες με τις οποίες συσχετίσθηκε η φασματική απορρόφηση ήταν η **περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες** % κ.β., ο λόγος **άνθρακα/υδρογόνου**, η **θερμότητα καύσης**, ο **δείκτης κετανίου**, το **ιξώδες** και η **πυκνότητα**.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εργασία αυτή, ήταν συνολικά 300 τελικά καύσιμα, τα οποία προέρχονται από μεσαία κλάσματα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, όπως ντίζελ, και jet fuels. Τα φασματικά δεδομένα και οι τιμές των ιδιοτήτων 111 δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν στον σχηματισμό των συνόλων εκπαίδευσης των αλγορίθμων των μοντέλων πρόβλεψης, ενώ τα δεδομένα των υπόλοιπων 200 δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν στα σύνολα ελέγχου. Οι αλγόριθμοι των μοντέλων πρόβλεψης κατασκευάστηκαν με χρήση της πολυπαραμετρικής μεθόδου των μερικών ελαχίστων PLS.

Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης που προκύπτουν από την κατασκευή των μοντέλων δίνονται στον πίνακα 6.1

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1</b>			
Ιδιότητα	Εύρος διακύμανσης των τιμών των ιδιοτήτων των δειγμάτων	Συντελεστής συσχέτισης	Τυπικό σφάλμα πρόβλεψης
		$R^2$	SEP
Αρωματικά % κ.β.	9.22-40.2	0.967	1.016
Θερμότητα καύσης			
Btu/lb	17900-18630	0.921	39.8
MJ/Kg	41.8-43.3	0.921	0.093
Άνθρακας / υδρογόνο	5.88-7.18	0.972	0.048
Πυκνότητα $\text{gr/cm}^3$	0.788-0.878	0.992	0.002
Κινηματικό ιξώδες στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{mm}^2/\text{s}$	1.06-4.30	0.957	0.166
Υπολογισμένος δείκτης κετανίου	37-58	0.95	0.943

Οι Z. Sikora και W. Salacki [31] σε εργασία τους δημιούργησαν μοντέλα πρόβλεψης με τα οποία συσχέτιζαν την φασματική απορρόφηση στο εγγύς υπέρυθρο NIR με τις τιμές ιδιοτήτων των καυσίμων diesel και διαφόρων κλασμάτων πετρελαίου. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η φασματική περιοχή του NIR (800nm-2500nm), ήταν διότι σε αυτή την περιοχή η απορρόφηση της ενέργειας της ακτινοβολίας από τους δεσμούς C-H, είναι η μέγιστη δυνατή και δεν εξαρτάται από άλλους δεσμούς. Σε αυτή την περιοχή του υπέρυθρου απορροφούν ενέργεια μόνο συγκεκριμένες ομάδες υδρογονανθράκων (μεθυλικές ομάδες, ολεφίνες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.α.) με συνέπεια να είναι δυνατός ο συσχετισμός της φασματικής απορρόφησης, σε αυτές τις περιοχές, με τις ιδιότητες των δειγμάτων.

Η περιοχή μηκών κύματος στο οποία μετρήθηκε η φασματική απορρόφηση των δειγμάτων της εργασίας ήταν η 1100nm-2200nm (περιοχή των κυματαριθμών  $10000\text{cm}^{-1}$ - $4000\text{cm}^{-1}$ ). Οι ιδιότητες που συσχετίστηκαν με την φασματική απορρόφηση ήταν η **πυκνότητα**, το **ιξώδες**, το **σημείο πήξεως** και ο **δείκτης κετανίου**. Η πολυπαραμετρική μέθοδος, που χρησιμοποιήθηκε για την συσχέτιση των ιδιοτήτων με την φασματική απορρόφηση ήταν μία παραλλαγή πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης MLR, η SMLR (Stepwise Multiple Linear Regression). Συνολικά, σε αυτήν την εργασία για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης χρησιμοποιήθηκαν τα φασματικά δεδομένα και οι τιμές των ιδιοτήτων 42 δειγμάτων ντήζελ και κλασμάτων πετρελαίου για την συγκρότηση των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου των αλγορίθμων-μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων.

Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης που επιτυγχάνουν τα μοντέλα πρόβλεψης αυτά δίνονται στον πίνακα 6.2:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2</b>		
Ιδιότητα	Συντελεστής συσχέτισης $R^2$	Τυπικό σφάλμα πρόβλεψης SEP
Πυκνότητα $\text{gr/cm}^3$	0.994	0.0047
Ιξώδες στους 20 °C $\text{mm}^2/\text{s}$	0.973	0.187
Freezing Point °C	0.958	4.59
Δείκτης κετανίου	0.944	2.48



Οι S.J. Foulk και B.E. DeSimas [32] προσπάθησαν να δημιουργήσουν μοντέλα πρόβλεψης, που συσχετίζουν την φασματική απορρόφηση στο εγγύς υπέρυθρο NIR με τις τιμές διαφόρων ιδιοτήτων των καυσίμων diesel. Η φασματική περιοχή του εγγύς υπέρυθρου NIR από την αντλήθηκαν τα δεδομένα απορρόφησης αυτή της εργασίας, έχει μήκη κύματος 1100nm-1300nm. Οι ιδιότητες που συσχετίστηκαν με την φασματική απορρόφηση ήταν η **πυκνότητά κατά API**, το **σημείο ανάκτησης 90%** της καμπύλης απόσταξης, ο **αριθμός κετανίου** και το **% περιεκτικότητα σε αρωματικά** των καυσίμων diesel..

Για την κατασκευή των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου των μοντέλων πρόβλεψης αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα φασματικά δεδομένα και οι τιμές των ιδιοτήτων 83 δειγμάτων καυσίμων diesel. Η πολυπαραμετρική μέθοδος, που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των δεδομένων και την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης, ήταν η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS.

Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης των μοντέλων αυτής της εργασίας για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου των μοντέλων δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3</b>			
Ιδιότητα	Εύρος διακύμανσης των τιμών των ιδιοτήτων των δειγμάτων	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης για το σύνολο εκπαίδευσης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης για το σύνολο ελέγχου
		SEC	SEP
Αριθμός κετανίου	37.6 - 51.0	0.81	0.88
Πυκνότητα κατά API	30.3 - 49.3	0.46	0.44
Σημείο απόσταξης 90% °C	221 - 257	3.1	3.4
% Ποσοστό αρωματικών	12.4 - 22.4	1.3	1.5

Οι Andrade, D. Prada, S. Muniategi et Al [33, 34, 35] σε αρκετές εργασίες τους προσπάθησαν να συσχετίσουν την απορρόφηση σε διάφορες περιοχές του φάσματος με

τις ιδιότητες διαφόρων καυσίμων. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί, έχουν παρουσιάσει ένα πλήθος εργασιών, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν διάφορες πολυπαραμετρικές τεχνικές για την κατασκευή μοντέλων πρόβλεψης, που συσχετίζουν την φασματική απορρόφηση με διάφορες ιδιότητες των καυσίμων. Τα δείγματα καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυρίως αεροπορικά καύσιμα, όπως jet fuels και μίγματα κηροζινών, και η περιοχή του φάσματος από τις οποίες αντλήθηκαν τα φασματικά δεδομένα, ήταν η περιοχή της φασματοσκοπίας Raman (Fourier Transform Raman Spectroscopy) και η περιοχή του μέσου υπερύθρου φάσματος MIR.

Αναλυτικότερα, οι προαναφερθέντες ερευνητές σε εργασία τους [32], χρησιμοποίησαν δεδομένα απορρόφησης της φασματοσκοπίας Raman για να κατασκευάσουν μοντέλα πρόβλεψης διαφόρων ιδιοτήτων σε αεροπορικά καύσιμα. Τα φασματικά δεδομένα ελήφθησαν με FT-Raman φασματοφωτόμετρο, και η φασματική περιοχή της οποίας τα δεδομένα απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν για την εν λόγω εργασία ήταν η  $193,5\text{cm}^{-1}$ - $1688,1\text{cm}^{-1}$ . Οι ιδιότητες που συσχετίστηκαν με την φασματική απορρόφηση ήταν το **σημείο ανάφλεξης**, **σημεία της καμπύλης απόσταξης**, όπως το **αρχικό σημείο βρασμού IBP** (Initial Boiling Point), το **σημείο ανάκτησης 10 %** της απόσταξης και το **τελικό σημείο βρασμού FBP** (Final Boiling Point), η **περιεκτικότητα σε αρωματικά** και το **ιξώδες**.

Τα δείγματα καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία ήταν γύρω στα 100 και αποτελούσαν δείγματα κηροζινών και αεροπορικών καυσίμων jet fuels που πάρθηκαν από διαφορετικές παρτίδες παραγωγής ενός διυλιστηρίου. Τα φασματικά δεδομένα και οι τιμές των ιδιοτήτων 50 δειγμάτων αποτέλεσαν τα σύνολα ελέγχου των μοντέλων πρόβλεψης της εργασίας αυτής, ενώ τα δεδομένα των υπολοίπων 50 δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν στο σχηματισμό των συνόλων ελέγχου των μοντέλων. Η πολυπαραμετρική μέθοδος επεξεργασίας των δεδομένων, με βάση την οποία έγινε η δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων, ήταν η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS.

Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης των μοντέλων που δημιουργήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, δίνονται στον πίνακα 6.4:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4</b>		
Ιδιότητα	Εύρος διακύμανσης των τιμών των ιδιοτήτων των δειγμάτων	Τυπικό σφάλμα πρόβλεψης
		SEP
Σημείο ανάφλεξης FL.P. °C	40-65	1.9
Αρχικό σημείο ζέσεως IBP °C	142-185	2.3
Σημείο απόσταξης 10% °C	162-194	1
Τελικό σημείο ζέσεως FBP °C	260-282	2.8
Ιξώδες (cSt)	2.7-2.8	0.19
Περιεκτικότητα σε αρωματικά % κ.ο.	14.2-21.8	0.7

Στην ίδια εργασία πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων που δίνει η φασματοσκοπία Raman με τα αποτελέσματα αντίστοιχων μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων, που κάνουν χρήση φασματικών δεδομένων άλλων περιοχών, όπως φασματοσκοπία του μέσου υπερύθρου MIR και του εγγύς υπερύθρου. Το συμπέρασμα αυτής της συγκριτικής μελέτης ήταν ότι η φασματοσκοπία Raman δίνει εξίσου ή και καλύτερα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία του μέσου υπερύθρου MIR, και σε μερικές περιπτώσεις καλύτερα και από την φασματοσκοπία του εγγύς υπερύθρου.

Σε μια άλλη εργασία τους οι ίδιοι ισπανοί ερευνητές [33] χρησιμοποίησαν διάφορες πολυπαραμετρικές τεχνικές για να συσχετίσουν την φασματική απορρόφηση στην περιοχή του υπερύθρου με ιδιότητες των κηροζινών και των αεροπορικών καυσίμων. Σκοπός και αυτής της εργασίας ήταν η δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης, που θα επέτρεπαν την γρήγορη και αξιόπιστη πρόβλεψη διαφόρων ιδιοτήτων των αεροπορικών καυσίμων από την απορρόφηση που αυτά παρουσιάζουν σε διάφορες περιοχές του μέσου υπερύθρου. Τα δεδομένα απορρόφησης αυτής της εργασίας ελήφθησαν με FTIR από την φασματική περιοχή  $4000\text{cm}^{-1}$ - $600\text{cm}^{-1}$ . Ωστόσο, η φασματική περιοχή, της οποίας τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία των πολυπαραμετρικών μοντέλων, ήταν η  $1400\text{cm}^{-1}$ - $680\text{cm}^{-1}$ . ιδιότητες για τις οποίες κατασκευάστηκαν τα πολυπαραμετρικά

μοντέλα πρόβλεψης ήταν το **ειδικό βάρος**, **σημεία της καμπύλης απόσταξης** (αρχικό σημείο βρασμού IBP, τελικό σημείο βρασμού FBP), το **ιξώδες**, το σημείο ανάφλεξης, το σημείο πήξεως και η περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά.

Για τις ανάγκες αυτής την εργασίας αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 29 δείγματα αεροπορικών κυρίως καυσίμων, όπως κηροζίνης και jet fuel. Από αυτά, τα δεδομένα της φασματικής απορρόφησης και των τιμών των ιδιοτήτων 17 δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν στο σχηματισμό των συνόλων εκπαίδευσης των μοντέλων, ενώ τα υπόλοιπα 12 στα σύνολα ελέγχου. Η πολυπαραμετρικές τεχνικές, που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων, ήταν η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση MLR, η παλινδρόμηση κυρίων συνιστωσών PCR και η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS.

Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης που επιτυγχάνουν τα μοντέλα και των τριών πολυπαραμετρικών μεθόδων δίνονται στο πίνακα 6.5:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5</b>			
Ιδιότητα	Τυπικό σφάλμα πρόβλεψης SEP		
	MLR	PCR	PLS
Ειδικό βάρος (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0028	0.0038	0.0017
Σημείο πήξεως (°C)	1.7	5.3	1.6
Σημείο ανάφλεξης (°C)	1.7	4	2.1
Περιεκτικότητα σε αρωματικά (% κ.ο.)	1.2	3.2	2.3
Αρχικό σημείο ζέσεως IBP (°C)	3	8.7	1.9
Τελικό σημείο ζέσεως FBP (°C)	4.3	3.7	1.4
Ιξώδες 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	0.2	0.9	0.2

Από την σύγκριση των τριών παραπάνω μεθόδων εξήχθη το συμπέρασμα ότι, η καλύτερη εκ των τριών μεθόδων, για την δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης των τιμών των ιδιοτήτων, είναι η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS, καθώς δίνει το μικρότερο τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP (Standard Error of Prediction) από τις τρεις μεθόδους και οι τιμές του σφάλματος της πρόβλεψης είναι εντός των ορίων

ακρίβειας των πρότυπων μεθόδων ASTM. Επίσης καλά αποτελέσματα παρουσιάζει και η MLR, ενώ η PCR δεν έχει καθόλου καλές τιμές σφαλμάτων πρόβλεψης με αποτέλεσμα να υστερεί έναντι των άλλων μεθόδων.

Σε μία άλλη εργασία των ίδιων ισπανών ερευνητών [34], παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της συσχέτισης της απορρόφησης που παρουσιάζουν οι ατμοί διαφόρων αεροπορικών καυσίμων στην περιοχή του μέσου υπερύθρου του φάσματος με τις τιμές 8 ιδιοτήτων αυτών των καυσίμων. Συνολικά, μελετήθηκαν 26 ιδιότητες από τις οποίες τελικά επιλέχθηκαν 8 ιδιότητες, καθώς γι' αυτές προέκυψε στενή συσχέτιση τους με τις τιμές της φασματικής απορρόφησης των ατμών των καυσίμων και κατασκευάστηκαν μοντέλα πρόβλεψής τους. Οι ιδιότητες αυτές είναι το **σημείο ανάφλεξης**, **σημεία της καμπύλης απόσταξης** (αρχικό σημείο βρασμού IBP, σημεία ανακτήσεως 10% και 90%, τελικό σημείο βρασμού FBP), το **σημείο πήξεως**, η **περιεκτικότητα σε αρωματικά** και το **ιξώδες**.

Τα δεδομένα απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή βρίσκονται στην φασματική περιοχή  $1700\text{cm}^{-1}$ -  $1100\text{cm}^{-1}$  και ελήφθησαν με κατάλληλη διάταξη FTIR.

Για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 100 δείγματα αεροπορικών καυσίμων, όπως κηροζίνες και jet fuels. Από αυτά τα δεδομένα της φασματικής απορρόφησης των ατμών και οι τιμές των ιδιοτήτων των 50 δειγμάτων σχημάτισαν τα σύνολα εκπαίδευσης των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων. Τα υπόλοιπα 50 χρησιμοποιήθηκαν στα σύνολα ελέγχου. Η πολυπαραμετρική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε κατά την δημιουργία των μοντέλων, ήταν η μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS.

Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης των μοντέλων πρόβλεψης αυτής της εργασίας δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6</b>	
Ιδιότητες	Τυπικό σφάλμα πρόβλεψης SEP
Σημείο ανάφλεξης FL.P. (°C)	0.61
Σημείο πήξεως (°C)	0.95
Αρχικό σημείο ζέσεως IBP (°C)	1.72
Σημείο απόσταξης 10% (°C)	2.28
Σημείο απόσταξης 90% (°C)	0.43
Τελικό σημείο ζέσεως FBP (°C)	2.74
Περιεκτικότητα σε αρωματικά (% κ.ο.)	0.71
Ιξώδες 40°C (cSt)	0.13

Οι Hoeil Chung, Min-Sik Ku και Joon-Sik Lee [35] σε εργασία τους, συνέκριναν τα αποτελέσματα μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης της κηροζίνης και των αεροπορικών καυσίμων, για μοντέλα που δημιουργήθηκαν με δεδομένα από την φασματοσκοπία του εγγύς υπερύθρου NIR και μοντέλα που δημιουργήθηκαν με δεδομένα από την φασματοσκοπία του μέσου υπερύθρου MIR.

Τα φασματικά δεδομένα απορρόφησης τους εγγύς υπέρυθρου NIR με τα οποία κατασκευάστηκαν τα μοντέλα πρόβλεψης αντλήθηκαν από τις περιοχές μηκών κύματος 1100nm-1650nm και 1800nm-2100nm. Τόσο για κάθε μία από τις περιοχές αυτές του NIR, αλλά και για το συνδυασμό τους κατασκευάστηκαν μοντέλα πρόβλεψης. Η φασματικές περιοχές του μέσου υπέρυθρου από την οποία αντλήθηκαν τα δεδομένα απορρόφησης για την κατασκευή των μοντέλων σε αυτήν την εργασία ήταν οι  $3080\text{cm}^{-1}$ - $2760\text{cm}^{-1}$  και  $1700\text{cm}^{-1}$ - $600\text{cm}^{-1}$ . Επίσης και γι' αυτές τις περιοχές κατασκευάστηκαν μοντέλα πρόβλεψης, που χρησιμοποιούν είτε κάθε μία από αυτές είτε τον συνδυασμό τους.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία, για την εκπαίδευση και των έλεγχο των μοντέλων, ήταν 50 δείγματα αεροπορικών καυσίμων (κηροζίνες και jet fuels). Η συσχέτιση των τιμών των σημείων απόσταξης των καυσίμων με τα φασματικά δεδομένα, έγινε με την μέθοδο των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS. Στον

παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πρόβλεψης της εργασίας αυτής, όπου δίνεται για την κάθε φασματική περιοχή το μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP, για κάθε σημείο της καμπύλης απόσταξης:

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.7					
	Φασματικές περιοχές				
	MIR		NIR		
	3080cm <sup>-1</sup> -2760cm <sup>-1</sup> 1700cm <sup>-1</sup> -1250cm <sup>-1</sup> 1000cm <sup>-1</sup> -600cm <sup>-1</sup>	1700cm <sup>-1</sup> -1250cm <sup>-1</sup> 1000cm <sup>-1</sup> -600cm <sup>-1</sup>	1100nm-1650nm	1800nm-2100nm	1100nm-1650nm 1800nm-2100nm
Σημείο απόσταξης	RMSEP	RMSEP	RMSEP	RMSEP	RMSEP
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
IBP	4.1	3.6	4	3.4	3.5
5%	2.9	2.7	2.1	1.4	1.1
10%	2.7	2.2	1.9	1	1.3
20%	2.1	1.8	1.5	1.2	1.2
30%	1.7	1.5	1.1	1.3	1.1
40%	1.6	1.5	0.8	1.3	0.9
50%	1.7	1.6	0.8	1.2	0.8
60%	2.1	1.8	0.9	1.2	0.8
70%	2.6	2.2	1.4	1.3	1
80%	3	2.6	1.9	1.4	1.2
90%	3.3	2.9	2.6	1.6	1.5
95%	3.6	3	3.4	2.1	2.1
FBP	3.5	3.4	3.5	2.2	2.1
Μέσο MSEC	2.7	2.4	2	1.6	1.4

Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής προέκυψε το συμπέρασμα ότι το εγγύς υπέρυθρο παρέχει μεγαλύτερη ποσοτικά πληροφορία σε σχέση μέσο υπέρυθρο, το οποίο έχει καλύτερη ποιοτικά πληροφορία με μεγαλύτερη φασματική απόκριση. Ο λόγος είναι ότι το σήμα που παρέχεται στο εγγύς υπέρυθρο έχει καλύτερη αναπαραγωγικότητα και μεγαλύτερο λόγο σήματος/θόρυβο, με αποτέλεσμα η χρήση του να οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα.

Οι H.Yang, Z. Ring, Y. Briker, N. McLean et al [36], παρουσίασαν μια εργασία με την οποία συσχετίζουν την χημική σύσταση των καυσίμων ντήζελ που προσδιορίζεται με

υγρή LC και αέρια χρωματογραφία GC-MS με δύο ιδιότητες τους, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Η συσχέτιση αυτή επιτυγχάνεται με τεχνητά νευρωνικά δίκτυα, όπου σαν δεδομένα εισόδου χρησιμοποιούνται η συγκεντρώσεις 12 συστατικών ομάδων υδρογονανθράκων των καυσίμων ντήζελ. Για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης αυτών των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν 3 αρχιτεκτονικές νευρωνικών δικτύων:

-TLSN (three-layer standard backpropagation network) που είναι ένα απλό νευρωνικό δίκτυο προώθησης με τρία επίπεδα

-WSGN(three-layer Ward system group's backpropagation network with three hidden slabs) που είναι ένα νευρωνικό με 5 επίπεδα εκ των οποίων τα τρία είναι ενδιάμεσα και έχει δημιουργηθεί με επιβλεπόμενη εκπαίδευση

-GRNN(Ward general regression neural network) που είναι ένα νευρωνικό το οποίο επιτυγχάνει συσχετίσεις μεταξύ των δεδομένων εισόδου και εξόδου με παλινδρόμηση.

Συμπληρωματικά με τα ΤΝΔ σε αυτή την εργασία δημιουργήθηκαν και τα αντίστοιχα μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων αυτών με την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση. Για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του αριθμού κετανίου και της πυκνότητας με τα ΤΝΔ χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 69 δείγματα καυσίμων ντήζελ. Τα 48 από αυτά χρησιμοποιήθηκαν στα σύνολα εκπαίδευσης των ΤΝΔ, ενώ τα 21 στα σύνολα ελέγχου. Τα αποτελέσματα της πρόβλεψης που επιτυγχάνουν τα μοντέλα της εργασίας αυτής δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.8</b>								
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΚΕΤΑΝΙΟΥ								
	ΜΟΝΤΕΛΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ						ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	
	TLSN		WSGN		GRNN		MLRM	
Στατιστικά μεγέθη	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων
Συντελεστής συσχέτισης	0.74	0.76	0.79	0.91	0.93	0.97	0.76	0.80
Μέσο απόλυτο σφάλμα	2.13	2.15	1.94	1.32	1.23	1.22	2.39	3.00
Μέγιστο απόλυτο σφάλμα	5.81	8.61	6.95	9.95	2.57	2.64	6.56	7.50



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ								
	ΜΟΝΤΕΛΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ						ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	
	TLSN		WSGN		GRNN		MLRM	
Στατιστικά μεγέθη	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων	Σύνολο ελέγχου	Σύνολο όλων των δειγμάτων
Συντελεστής συσχέτισης	0.97	0.96	0.96	0.96	0.98	0.97	0.96	0.97
Μέσο απόλυτο σφάλμα (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0020	0.0040	0.0030	0.0040	0.0020	0.0030	0.0030	0.0030
Μέγιστο απόλυτο σφάλμα (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0050	0.0160	0.0080	0.0090	0.0070	0.0012	0.0080	0.0090

Οι Ε. Λοής, Δ.Μ. Κορρές, Γ. Αναστόπουλος, Α. Αλεξανδρίδης κ.α. σε μία εργασία τους [37], παρουσίασαν ένα μοντέλο πρόβλεψης της λιπαντικής ικανότητας των καυσίμων ντήζελ το οποίο δημιουργήθηκε με τεχνητό νευρωνικό δίκτυο. Στο μοντέλο αυτό συσχετίζονταν η λιπαντική ικανότητα με τις τιμές ορισμένων ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, όπως η αγωγιμότητα, η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, η περιεκτικότητα σε θείο και το σημείο απόσταξης 90%.

Για την δημιουργία του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν 76 δείγματα καυσίμων ντήζελ που συλλέχθηκαν από τα διυλιστήρια των εταιρειών ΕΛ.Δ.Α. και Petrola. Τα 50 χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα του συνόλου εκπαίδευσης του ΤΝΔ και τα 26 ως δείγματα του συνόλου ελέγχου. Το εύρος τιμών των ιδιοτήτων των 76 δειγμάτων δίνεται στον πίνακα 6.10:

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.9	
Ιδιότητα	Εύρος τιμών
Πυκνότητα (gr/cm <sup>3</sup> )	0.836-0.845
Δείκτης κετανίου	46.6-70.4
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (cSt)	2.90-5.02
Περιεκτικότητα σε θείο (% κ.β.)	<0.05
Σημείο απόσταξης 90% (°C)	320-386

Το ΤΝΔ της εργασίας αυτής ανήκει στα νευρωνικά δίκτυα ακτινωτής βάσης RBF(Radial Basis function) και η ακρίβεια της πρόβλεψης που επιτυγχάνει έχει συντελεστή συσχέτισης  $R=0.94$  για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

### **6.3 Συμπεράσματα από την επισκόπηση της βιβλιογραφίας**

Από την προσεκτική μελέτη των παραπάνω εργασιών διαπιστώνεται ότι τα μοντέλα που δημιουργήθηκαν τόσο με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους, όσο και με τα νευρωνικά δίκτυα δεν παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος των τιμών ιδιοτήτων, παρά περιορίζονται σε πολύ συγκεκριμένα πεδία παραγομένων πετρελαϊκών προϊόντων με μικρές διακυμάνσεις στις τιμές των ιδιοτήτων τους. Παράλληλα, δεν παρατηρούνται μοντέλα πρόβλεψης ψυχρών ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, όπως είναι το σημείο ροής και το σημείο θολώσεως και το σημείο αποφράξεως ψυχρού φίλτρου. Τέλος, όσον αφορά τις εργασίες [32,33,34] που επικεντρώθηκαν σε προβλέψεις ιδιοτήτων σε αεροπορικά καύσιμα που έχουν μικρό εύρος τιμών ιδιοτήτων, χρησιμοποιούν πολύ μικρό πληθυσμό δειγμάτων με αποτέλεσμα τα μοντέλα που προκύπτουν από την παλινδρόμηση των κυρίων συνιστωσών PCR στις εργασίες τους να μην παρουσιάζουν καλά αποτελέσματα πρόβλεψης.

## **7 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΑΛΓΟΡΙΘΜΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΝΤΗΖΕΛ**

### **7.1 Μοντέλα πρόβλεψης με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους PCR και PLS**

Για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR και των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS, χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα και οι ίδιες φασματικές περιοχές για κάθε ιδιότητα.

#### **7.1.1 Μοντέλα πρόβλεψης ειδικού βάρους sp.gr.**

Κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του ειδικού βάρους τόσο με την μέθοδο PLS όσο και με την PCR, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 68 δείγματα για την εκπαίδευση και των έλεγχο τους. Τα αποτελέσματα από τα μοντέλα και των δύο μεθόδων είναι εξίσου ικανοποιητικά και η ακρίβεια των προβλέψεων πλησιάζει αυτήν της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού του ειδικού βάρους ASTM D-1298.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης
- 26 δείγματα ντήζελ εξόδου από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης
- 9 δείγματα Gasoil
- 9 δείγματα Diesel oil
- 4 δείγματα τελικού προϊόντος ντήζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μοντέλων και των δύο μεθόδων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1</b>	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ SP. GR. ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	61
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	7
Εύρος τιμών ειδικού βάρους όλων των δειγμάτων (gr/cm <sup>3</sup> )	0.8260-0.8740
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	1476-1270
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-1298 (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0005
Αναπαραγωγικότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-1298 (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0012
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	9
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	8

Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης του ειδικού βάρους κάθε πολυπαραμετρικής μεθόδου δίνονται αναλυτικά ως ακολούθως:

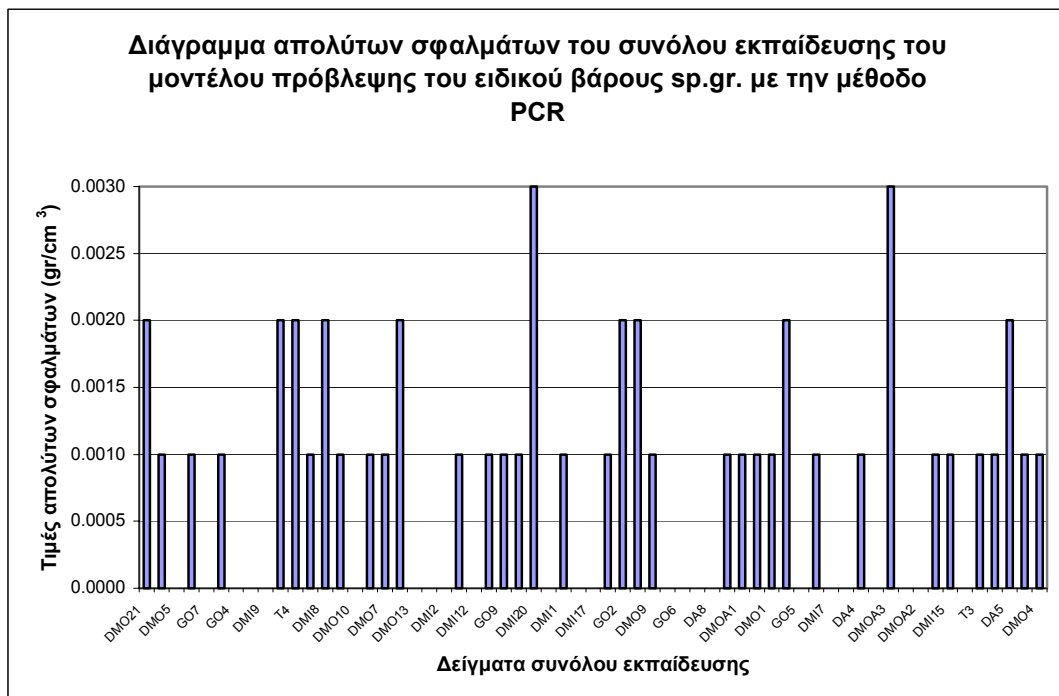
-Μοντέλο πρόβλεψης του ειδικού βάρους με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PCR, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

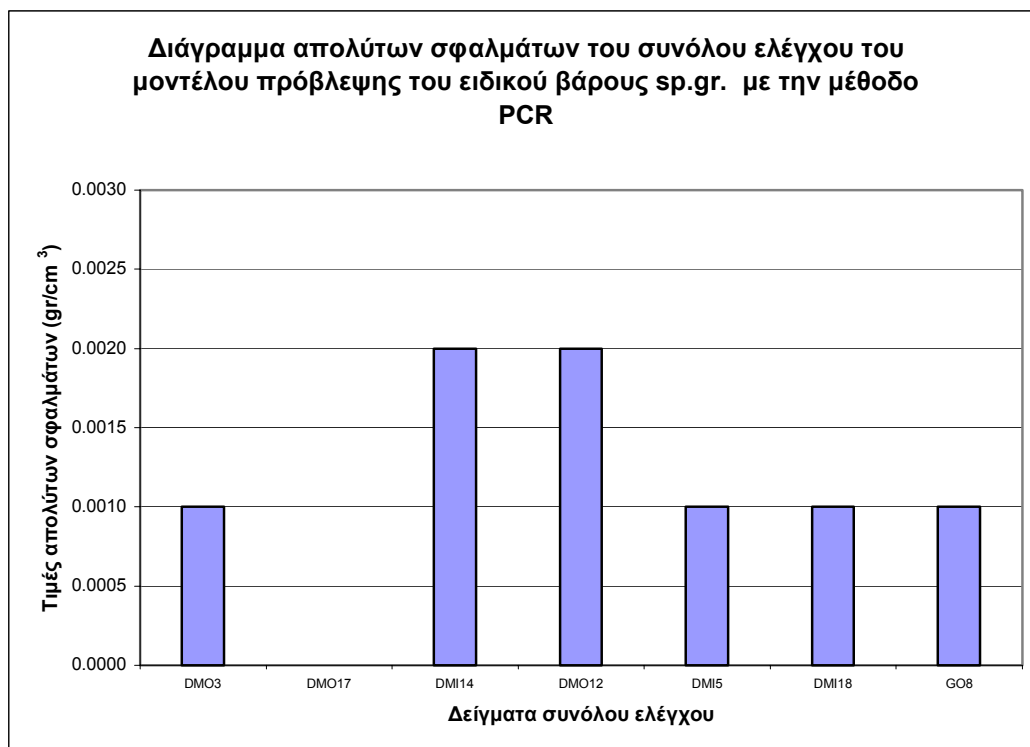
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ SP. GR. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )
Σύνολο εκπαίδευσης	0.0008	0.0012	0.0011	0.0000	0.0030
Σύνολο ελέγχου	0.0011	0.0013	0.0013	0.0000	0.0020

Στα παρακάτω διαγράμματα 7.1 και 7.2 δίνονται οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους της μεθόδου PCR:

Διάγραμμα 7.1

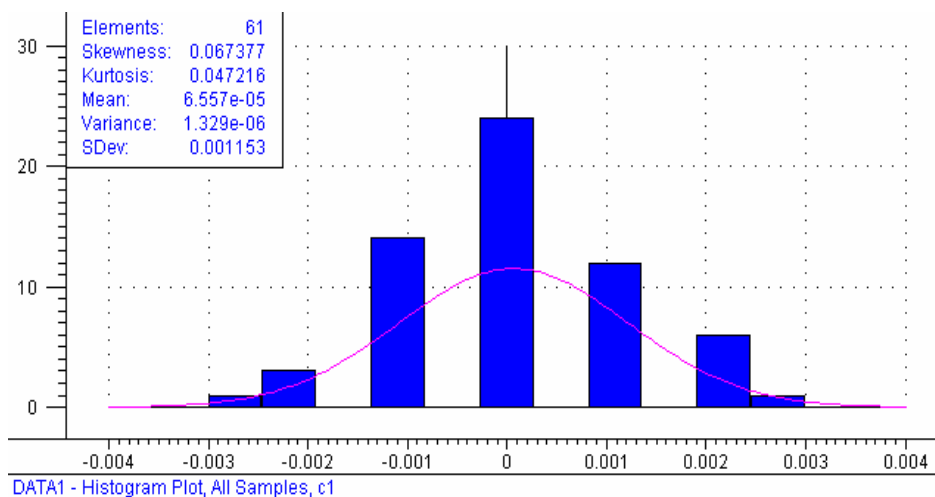


Διάγραμμα 7.2

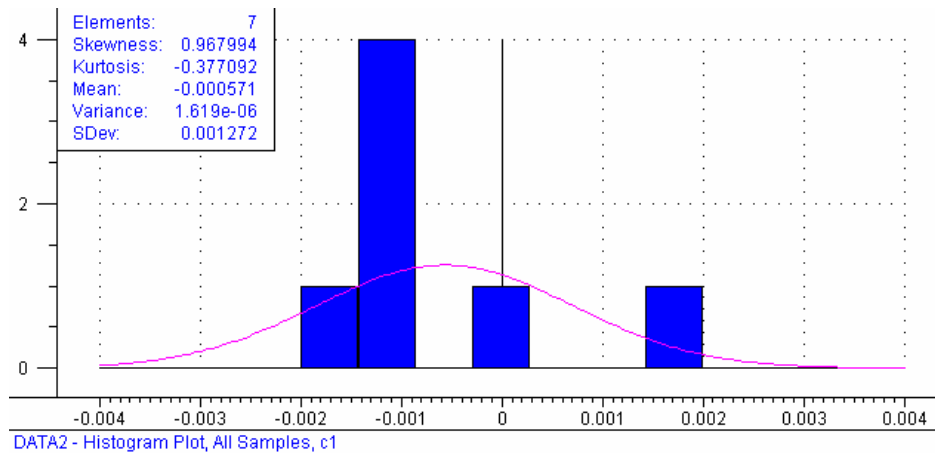


Οι κατανομές των σφαλμάτων της πρόβλεψης για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου της PCR, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.3 και 7.4 αντίστοιχα :

Διάγραμμα 7.3



Διάγραμμα 7.4



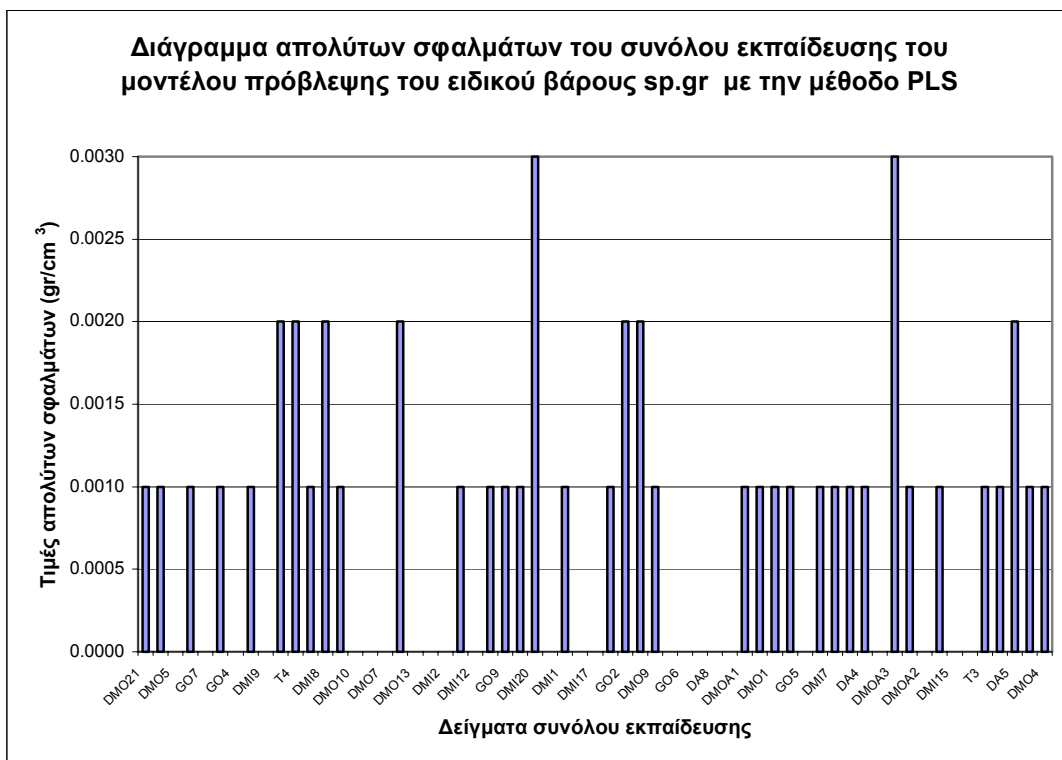
#### -Μοντέλο πρόβλεψης του ειδικού βάρους με την μέθοδο των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 7.3:

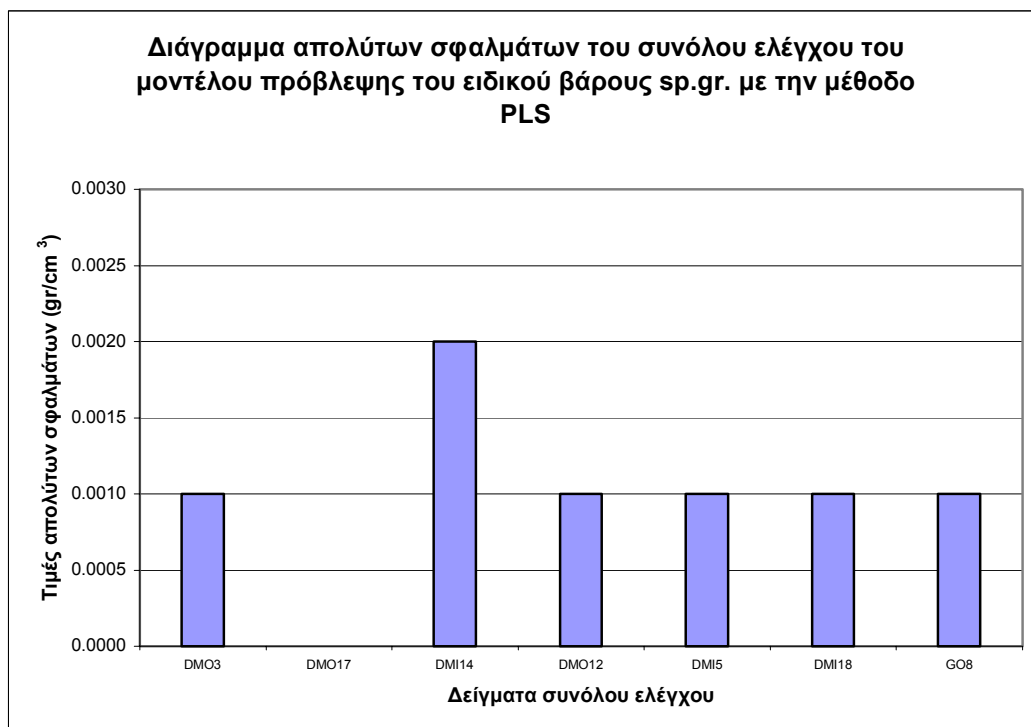
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ SP. GR. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP (gr/cm <sup>3</sup> )	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP (gr/cm <sup>3</sup> )	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP (gr/cm <sup>3</sup> )	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP (gr/cm <sup>3</sup> )	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP (gr/cm <sup>3</sup> )
Σύνολο εκπαίδευσης	0.0008	0.0011	0.0011	0.0000	0.0030
Σύνολο ελέγχου	0.0010	0.0011	0.0011	0.0000	0.0020

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους με την μέθοδο PLS για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα παρακάτω διαγράμματα 7.5 και 7.6 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.5



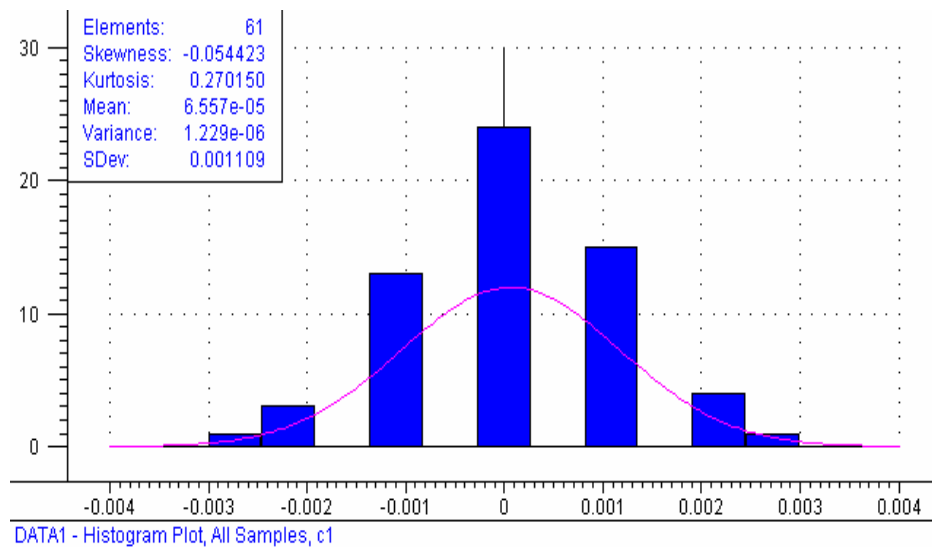
Διάγραμμα 7.6



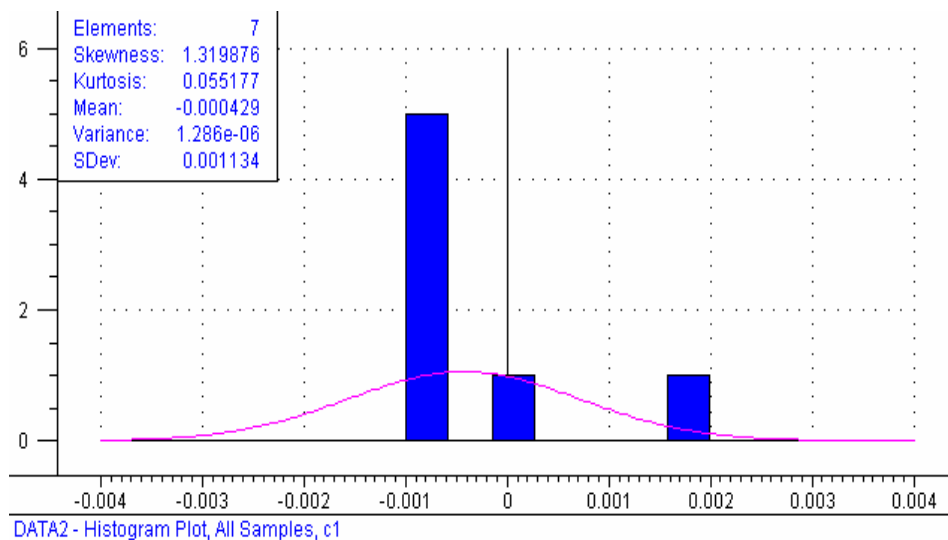


Οι κατανομές των σφαλμάτων της πρόβλεψης για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου της PLS, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.7 και 7.8 αντίστοιχα :

Διάγραμμα 7.7



Διάγραμμα 7.8



### 7.1.2 Μοντέλα πρόβλεψης του σημείου ροής P.P.

Κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου ροής, τόσο με την μέθοδο PCR όσο και με την PLS, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 69 δείγματα για την εκπαίδευση και τον έλεγχο τους. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης των μοντέλων και των δυο πολυπαραμετρικών μεθόδων είναι ικανοποιητικά, με αυτό της PCR να παρουσιάζει ελαφρά υπεροχή, που φαίνεται από τις σχετικά μικρότερες τιμές σφαλμάτων του έναντι του μοντέλου της PLS.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των μοντέλων είναι:

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 26 δείγματα ντήζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 9 δείγματα gasoil
- 9 δείγματα diesel oil
- 1 δείγμα heavy gas oil
- 4 δείγματα τελικού προϊόντος ντήζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μοντέλων και των δυο μεθόδων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4</b>	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΡΟΗΣ P.P. ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	62
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	7
Εύρος τιμών του σημείου ροής P.P. όλων των δειγμάτων (°C)	-21 --- +15
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	1394-1328
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-97 (°C)	2.52
Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-97	6.59

(°C)	
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	8
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	7

Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου ροής κάθε πολυπαραμετρικής μεθόδου δίνονται αναλυτικά ως ακολούθως:

-Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

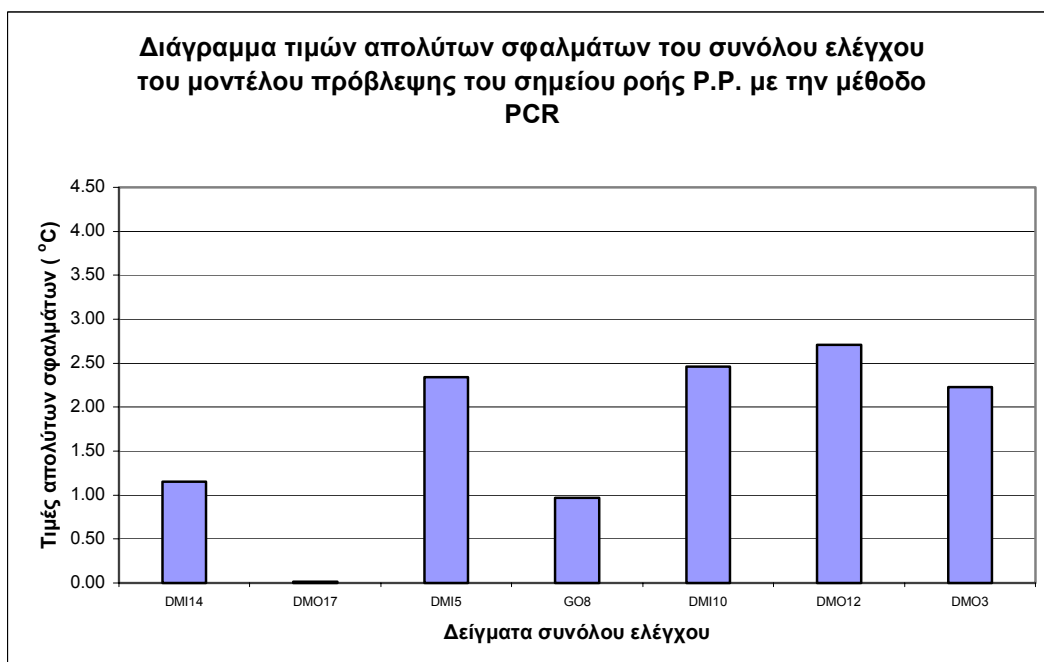
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΡΟΗΣ PP ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ PCR					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	1.49	1.92	1.91	0.02	4.36
Σύνολο ελέγχου	1.70	1.97	1.93	0.01	2.71

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. που κατασκευάστηκε με την μέθοδο PCR, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα διαγράμματα 7.9 και 7.10:

Διάγραμμα 7.9

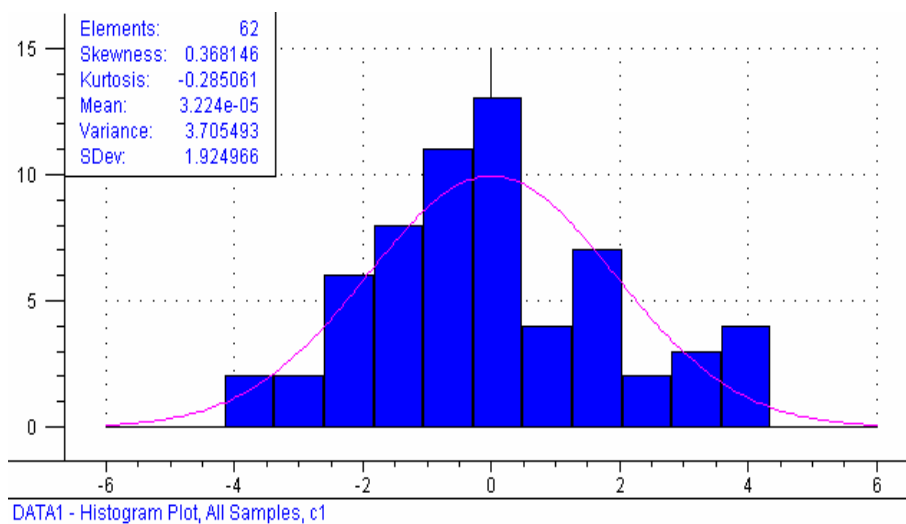


Διάγραμμα 7.10

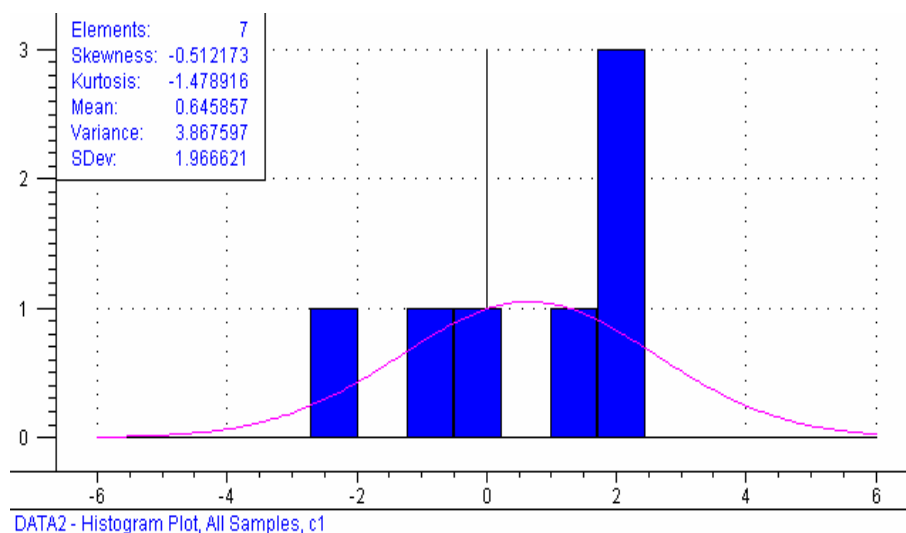


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. με την μέθοδο PCR για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.11 και 7.12 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.11



Διάγραμμα 7.12



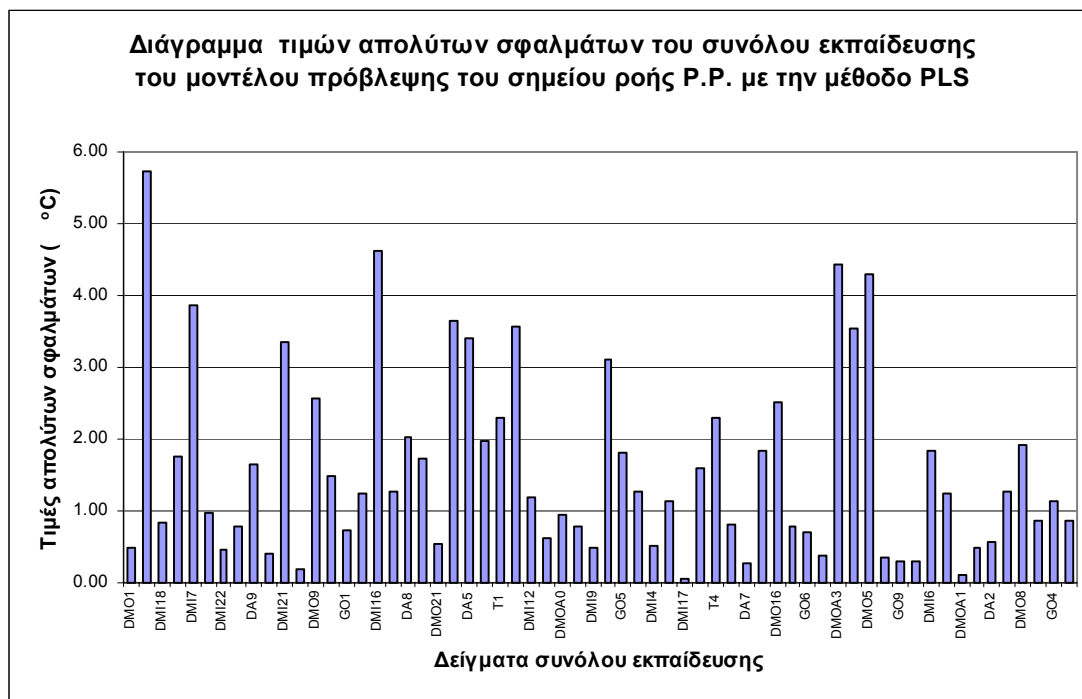
-Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 7.6:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.6</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΡΟΗΣ P.P. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	1.59	2.06	2.05	0.07	5.74
Σύνολο ελέγχου	2.20	2.73	2.65	0.07	4.30

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. με την μέθοδο της PLS, παρουσιάζονται για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου στα παρακάτω διαγράμματα 7.13 και 7.14 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.13

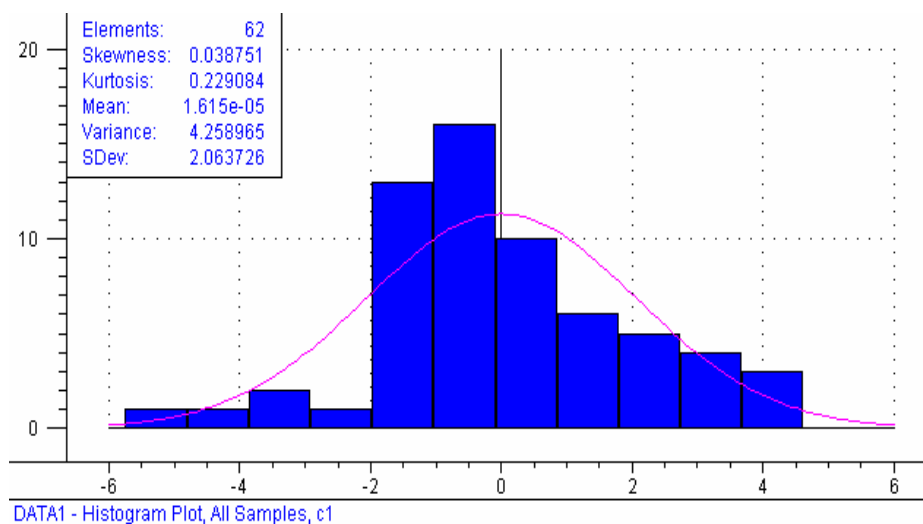


Διάγραμμα 7.14

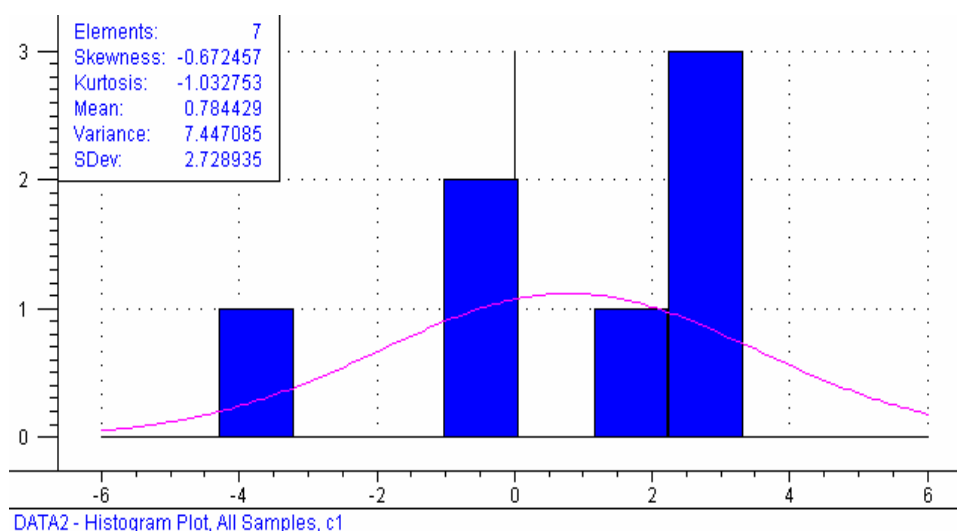


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου ροής P.P. με την μέθοδο PLS για τα δείγματα του συνόλου εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.15 και 7.16 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.15



Διάγραμμα 7.16



### 7.1.3 Μοντέλα πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P.

Κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. τόσο με την μέθοδο PCR όσο και με την PLS, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 69 δείγματα για την εκπαίδευση και των έλεγχο τους. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης των μοντέλων και των δύο πολυπαραμετρικών μεθόδων ήταν ικανοποιητικά. Το μοντέλο της μεθόδου PLS δείχνει να υπερέχει ελαφρώς αυτού της PCR, λόγω των μικρότερων τιμών στα μεγέθη των σφαλμάτων του συνόλου εκπαίδευσης. Ωστόσο, αυτή η υπεροχή του μοντέλου της PLS αντισταθμίζεται από τις μικρότερες τιμές σφαλμάτων του συνόλου ελέγχου του μοντέλου της PCR.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. είναι:

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 26 δείγματα ντήζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 9 δείγματα gasoil
- 9 δείγματα diesel oil



-1 δείγμα Light Vacuum Gas Oil ή LVGO

-4 δείγματα τελικού προϊόντος ντίζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μοντέλων και των δύο μεθόδων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.7</b>	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΘΟΛΩΣΕΩΣ CL.P. ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	62
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	7
Εύρος τιμών του σημείου θολώσεως CL.P. όλων των δειγμάτων (°C)	-20 --- +17
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	1540-1282
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-2500 (°C)	2
Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-2500 (°C)	4
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	8
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	13

Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου θολώσεως κάθε πολυπαραμετρικής μεθόδου δίνονται αναλυτικά ως ακολούθως:

-Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 7.8:

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.8					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΘΟΛΩΣΕΩΣ CL.P. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ PCR					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	2.04	2.50	2.48	0.04	5.90
Σύνολο ελέγχου	1.95	2.40	2.23	0.30	3.51

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με την μέθοδο PCR παρουσιάζονται για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου στα διαγράμματα 7.17 και 7.18 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.17

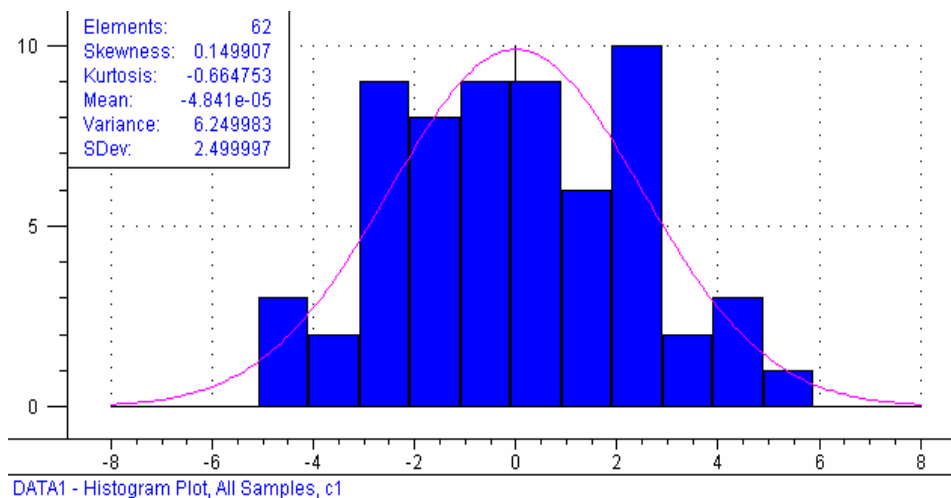


Διάγραμμα 7.18

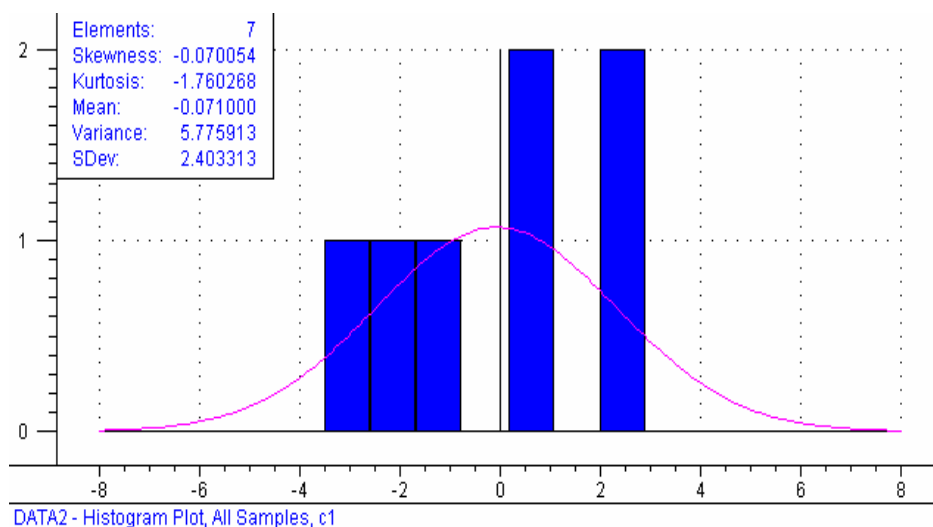


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με την μέθοδο της PCR για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.19 και 7.20 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.19



Διάγραμμα 7.20



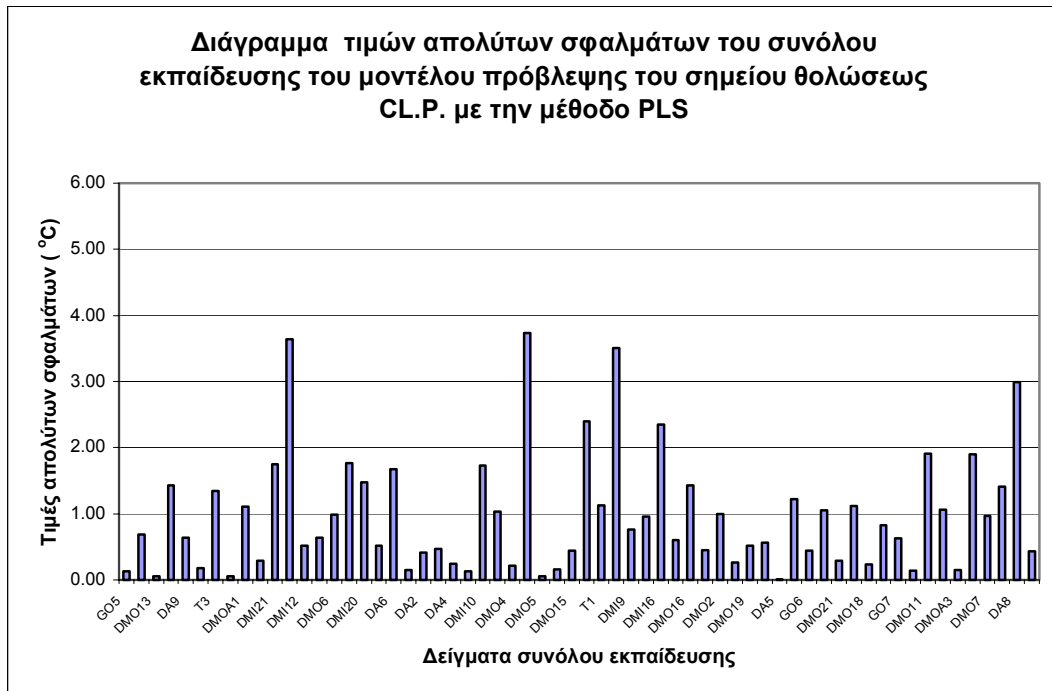
-Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου δίνονται στον πίνακα 7.9:

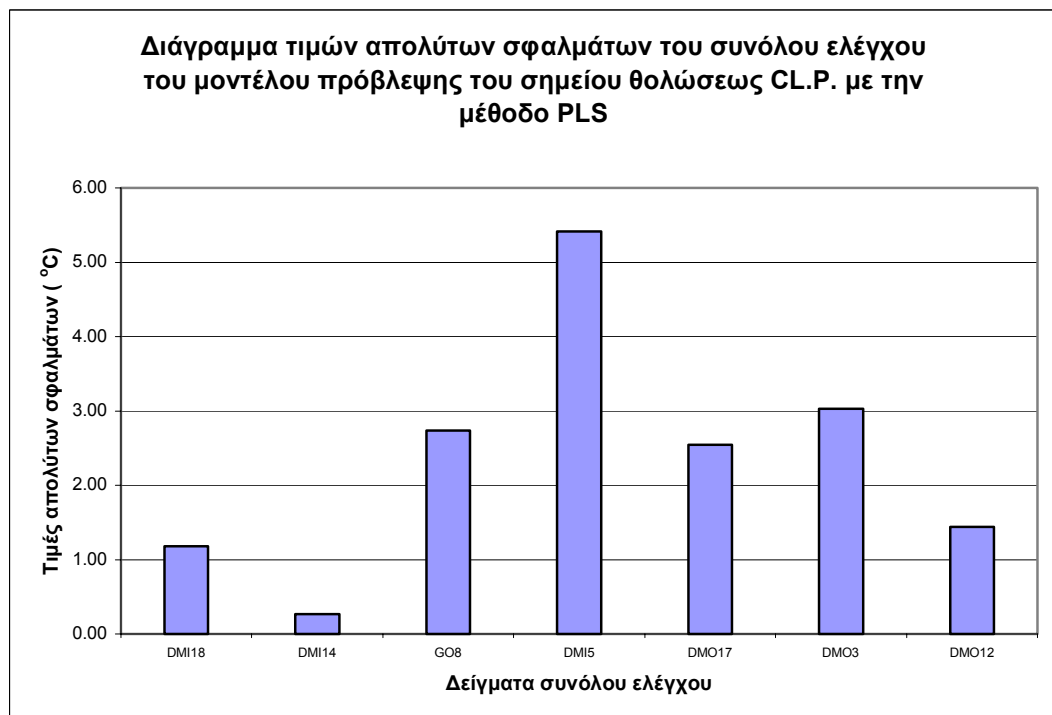
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.9					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΘΟΛΩΣΕΩΣ CL.P. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	0.97	1.33	1.32	0.01	3.73
Σύνολο ελέγχου	2.37	2.90	2.83	0.27	5.41

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με την μέθοδο της PLS παρουσιάζονται για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου στα διαγράμματα 7.21 και 7.22 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.21

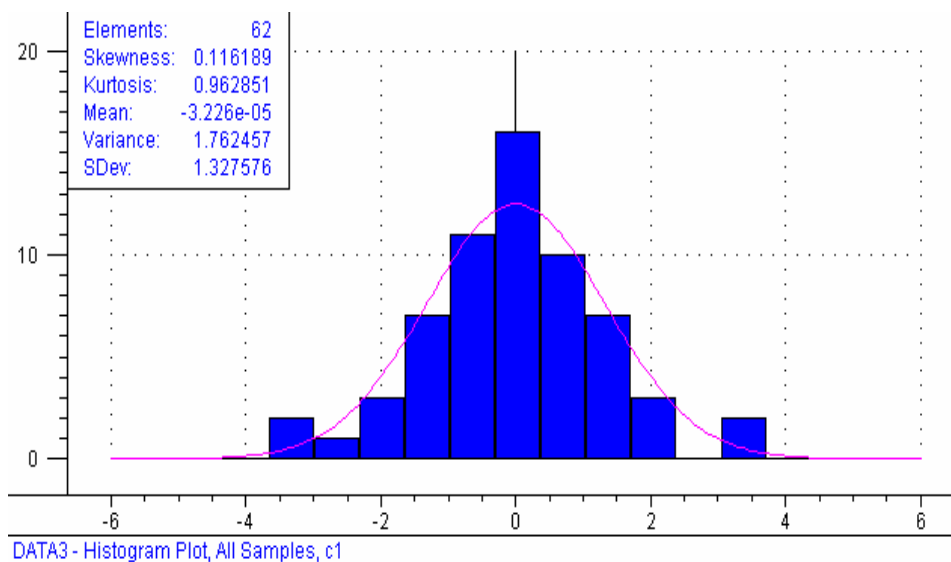


Διάγραμμα 7.22

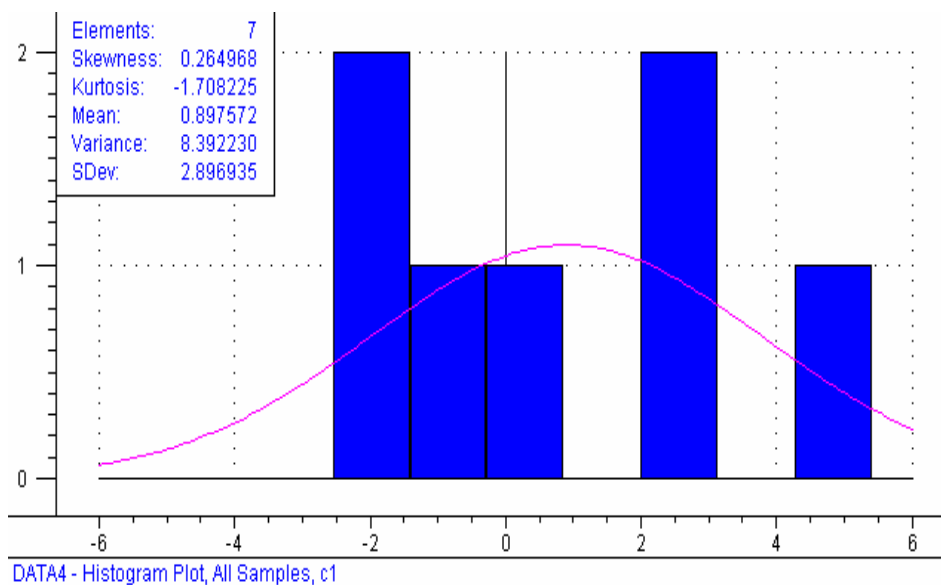


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με την μέθοδο PLS για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπο μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.23 και 7.24 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.23



Διάγραμμα 7.24



#### 7.1.4 Μοντέλα πρόβλεψης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου C.F.P.P.

Κατά την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. , τόσο με την μέθοδο PCR όσο και με την PLS, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 50 δείγματα για την εκπαίδευση και των έλεγχο τους. Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης και των δυο μεθόδων είναι ικανοποιητικά, με το μοντέλο της PLS να υπερέχει αυτού της PCR, λόγω των μικρότερων τιμών που παρουσιάζει στα μεγέθη των σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου είναι:

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 26 δείγματα ντήζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 4 δείγματα τελικού προϊόντος ντήζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μοντέλων πρόβλεψης και δύο πολυπαραμετρικών μεθόδων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.10</b>	
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS</b>	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	45
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	5
Εύρος τιμών του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. όλων των δειγμάτων (°C)	-12 --- +6
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	1518-1302
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου IP-309 (°C)	1.2
Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου IP-309	3.1

(°C)	
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	11
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	12

Η ακρίβειες της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου IP-309, προέκυψαν από κατάλληλα νομογράμματα και τύπους. [9] (Παράρτημα)

Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου κάθε πολυπαραμετρικής μεθόδου δίνονται αναλυτικά ως ακολούθως:

-Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

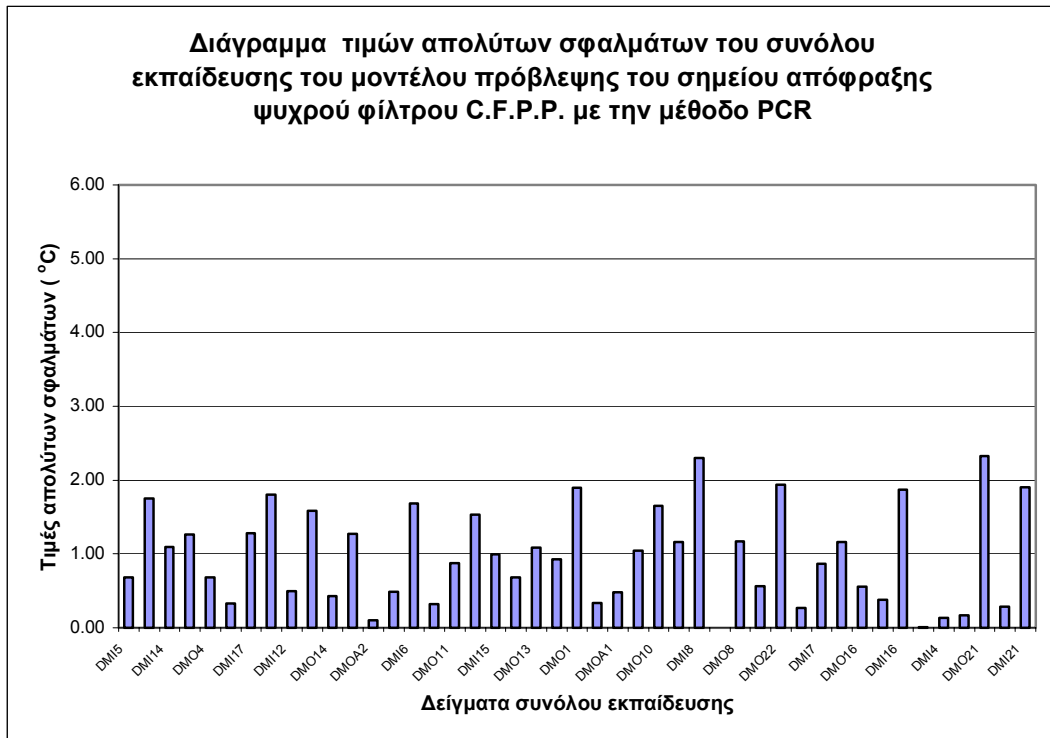
Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.11</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΠΟΦΡΑΞΕΩΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ PCR					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	0.97	1.18	1.17	0.00	2.32
Σύνολο ελέγχου	3.16	3.94	3.53	0.89	5.06

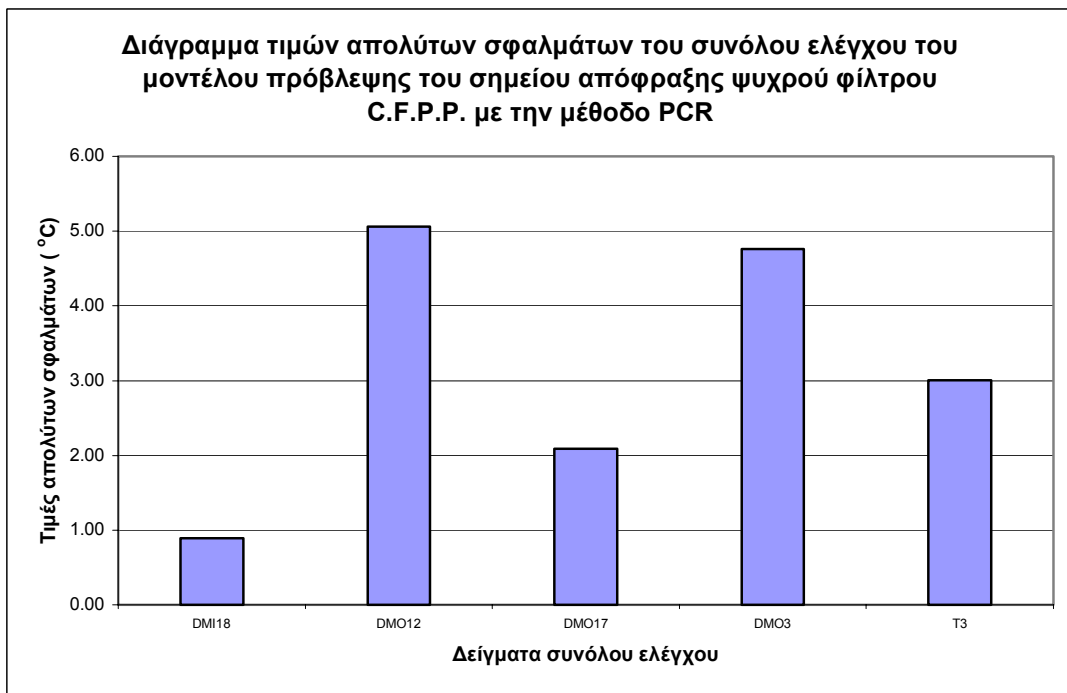
Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. με την μέθοδο της PCR, παρουσιάζονται για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου στα διαγράμματα 7.25 και 7.26 αντίστοιχα:



Διάγραμμα 7.25

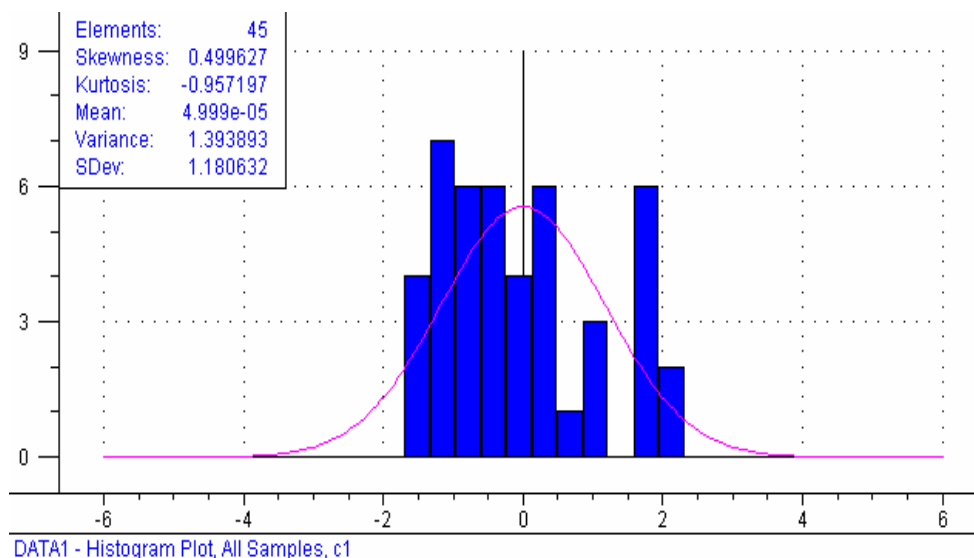


Διάγραμμα 7.26

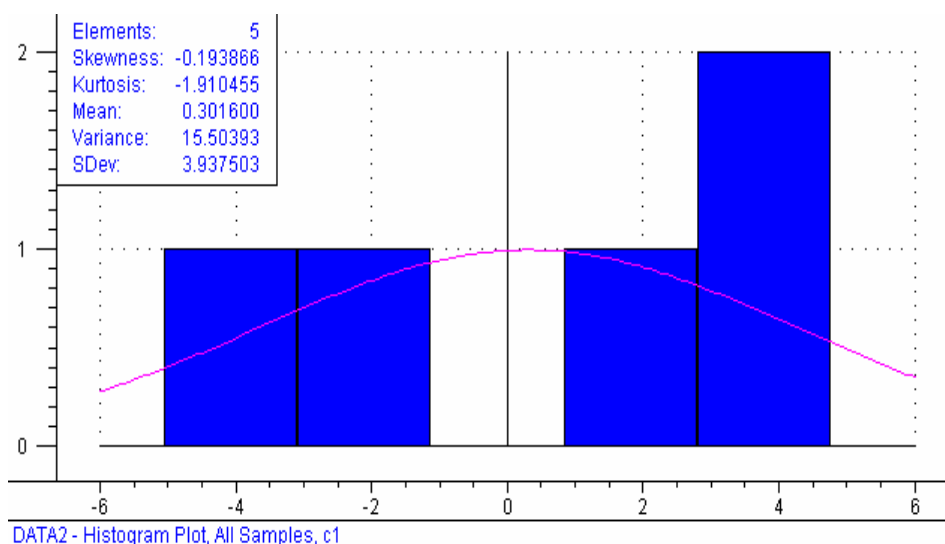


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. με την μέθοδο PCR για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου δίνονται υπο μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.27 και 7.28:

Διάγραμμα 7.27



Διάγραμμα 7.28



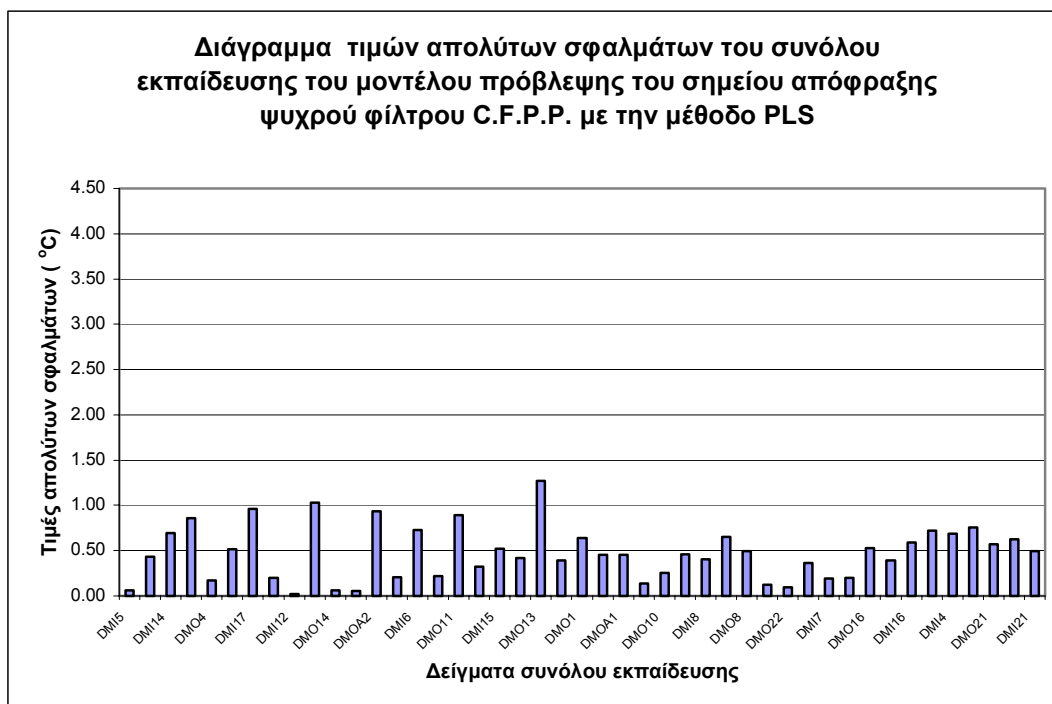
-Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P., που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

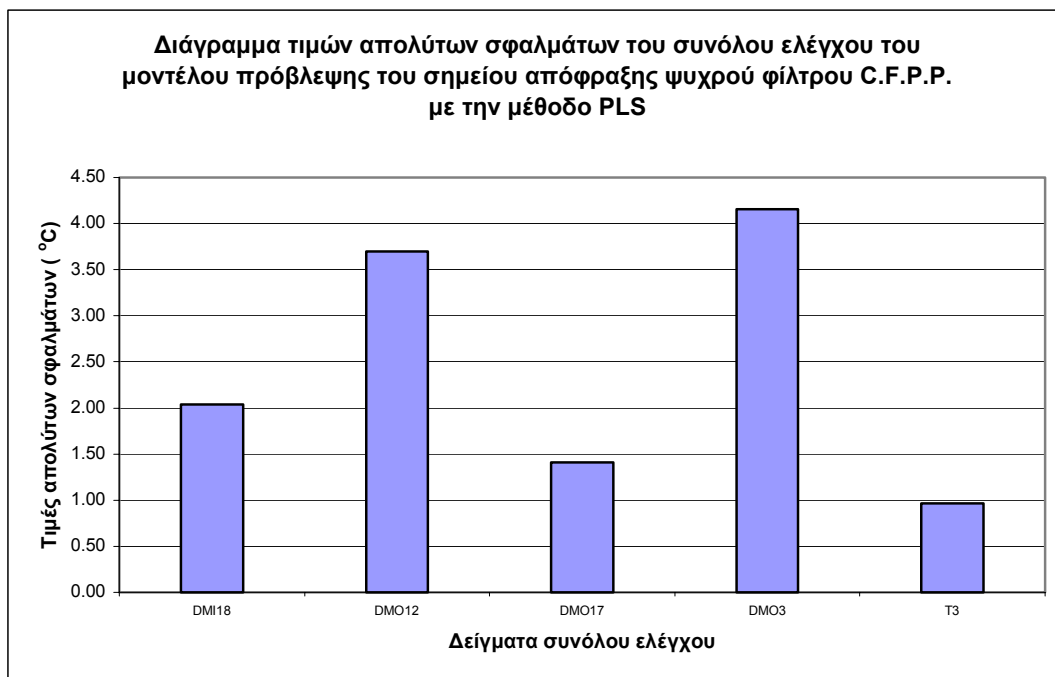
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.12					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΠΟΦΡΑΞΕΩΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ C.F.P.P. ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	0.47	0.56	0.55	0.02	1.27
Σύνολο ελέγχου	2.45	3.05	2.76	0.96	4.16

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. με την μέθοδο της PLS παρουσιάζονται για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου στα διαγράμματα 7.29 και 7.30 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.29

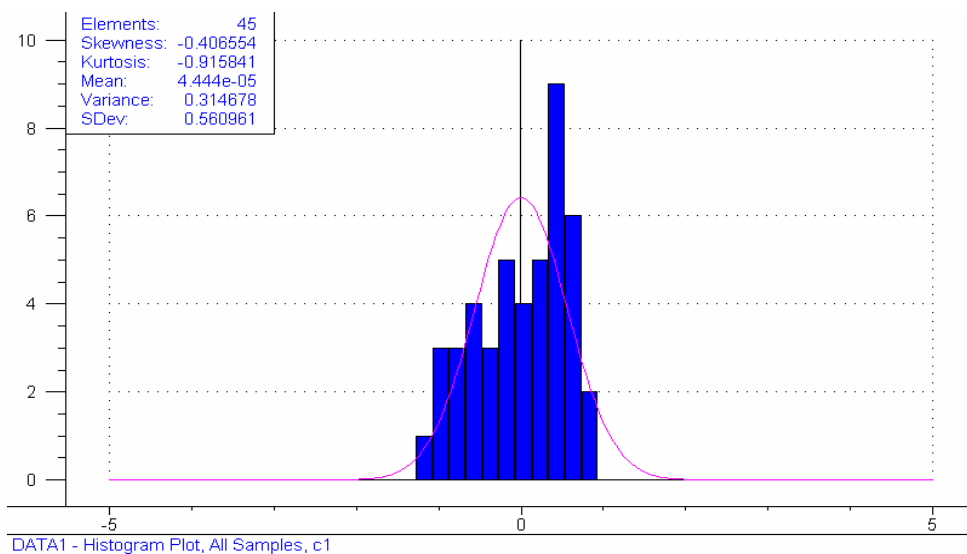


Διάγραμμα 7.30

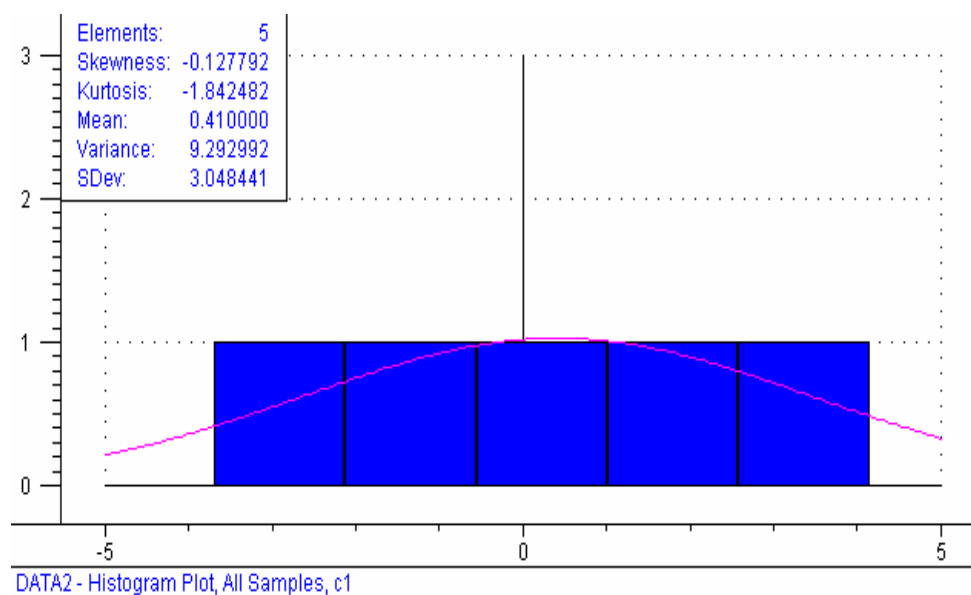


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου C.F.P.P. με την μέθοδο PLS, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπο μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.31 και 7.32 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.31



Διάγραμμα 7.32



### 7.1.5 Μοντέλα πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης

Κατά την δημιουργία των πολυπαραμετρικών μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης το αρχικό και το τελικό σημείο ζέσεως, IBP και FBP αντίστοιχα, αντιμετωπίστηκαν ξεχωριστά από τα υπόλοιπα σημεία της καμπύλης απόσταξης. Για αυτά τα σημεία δημιουργήθηκαν διαφορετικά πολυπαραμετρικά μοντέλα πρόβλεψης, ενώ για όλα τα υπόλοιπα σημεία της καμπύλης απόσταξης δημιουργήθηκαν δύο ενιαία, μοντέλα που επιτυγχάνουν την ταυτόχρονη πρόβλεψη τους. Τα αποτελέσματα όλων των μοντέλων των σημείων απόσταξης είναι απολύτως ικανοποιητικά και οι ακρίβειες των προβλέψεων πλησιάζουν τις ακρίβειες της πρότυπης μεθόδου απόσταξης ASTM D-86.

#### 7.1.5.1 Μοντέλα πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP

Για την δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP, τόσο με την μέθοδο PCR όσο και με την PLS, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 63 δείγματα για την εκπαίδευση και για τον έλεγχο τους. Το μοντέλο της μεθόδου PLS παρουσιάζει σχετικά καλύτερα αποτελέσματα πρόβλεψης έναντι αυτού της PCR, γεγονός που διαπιστώνεται και μικρότερες τιμές των μεγεθών σφάλματος.

Αναλυτικά, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP είναι:

- 19 δείγματα ντήζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 25 δείγματα ντήζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 9 δείγματα gasoil
- 6 δείγματα diesel oil
- 4 δείγματα τελικού προϊόντος ντήζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλων πρόβλεψης και των δύο πολυπαραμετρικών μεθόδων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.13</b>	
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ IBP ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS</b>	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	57

Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	6
Εύρος τιμών αρχικού σημείου ζέσεως IBP όλων των δειγμάτων (°C)	140.9-199.7
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	900-864, 844-826 802-792, 746-720
Επαναληψιμότητα προτυπής μεθόδου ASTM D-86 (°C)	3.5
Αναπαραγωγιμότητα προτυπής μεθόδου ASTM D-86 (°C)	8.5
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	15
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	14

Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης αρχικού σημείου ζέσεως IBP κάθε πολυπαραμετρικής μεθόδου δίνονται αναλυτικά ως ακολούθως:

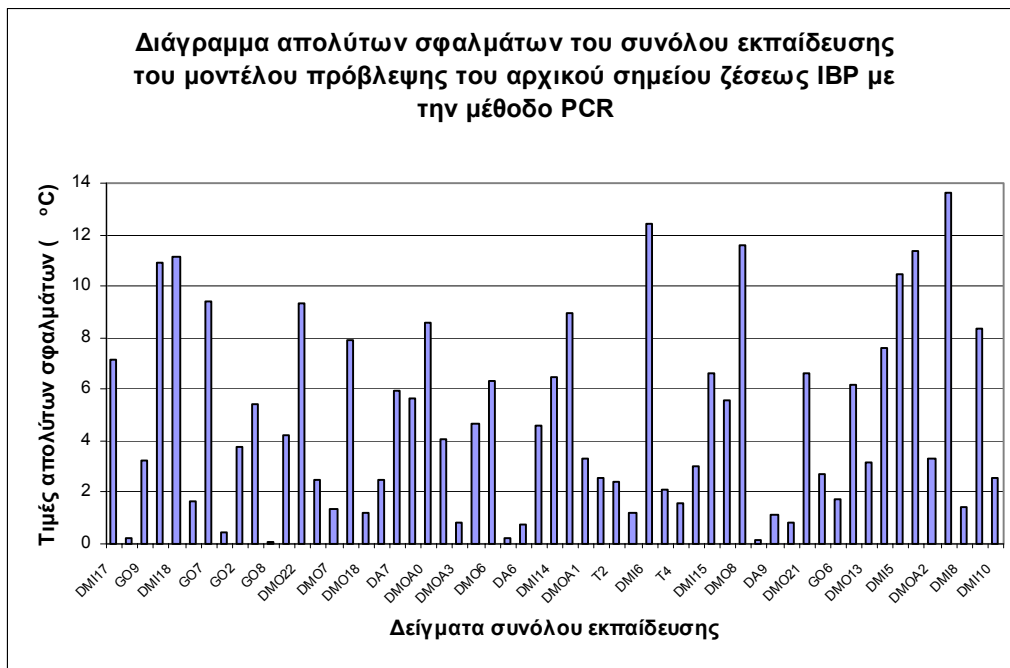
-Μοντέλο πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου παρουσιάζονται στον πίνακα 7.14:

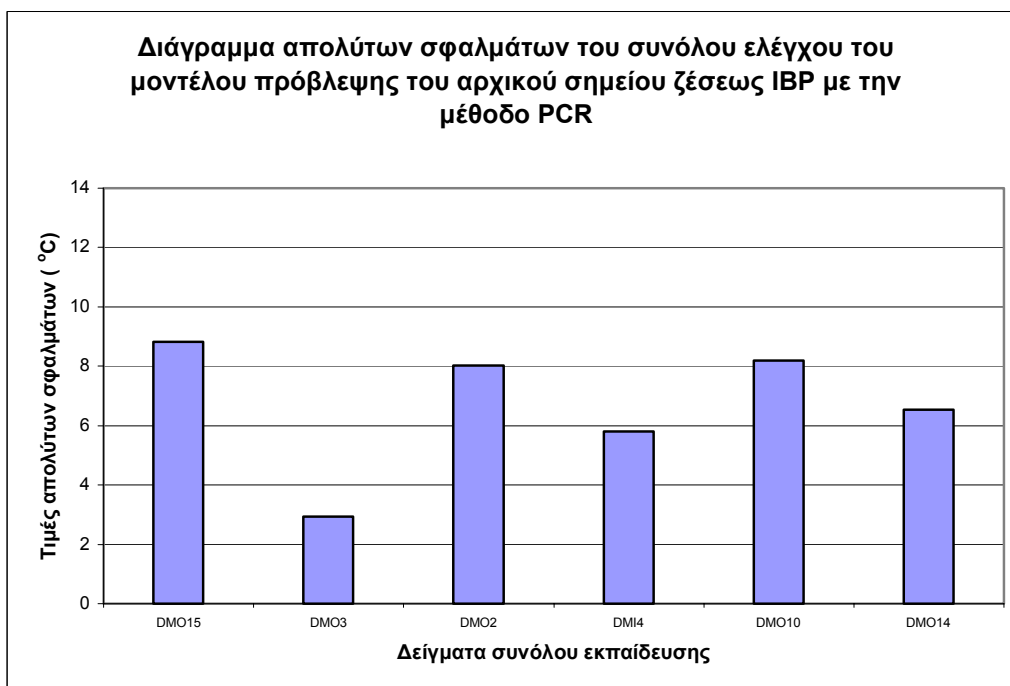
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.14</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΞΕΩΣ IBP ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ PCR					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	4.79	6.07	5.97	0.06	13.61
Σύνολο ελέγχου	6.73	7.32	7.01	2.94	8.83

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP με την μέθοδο PCR, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα διαγράμματα 7.33 και 7.34:

Διάγραμμα 7.33



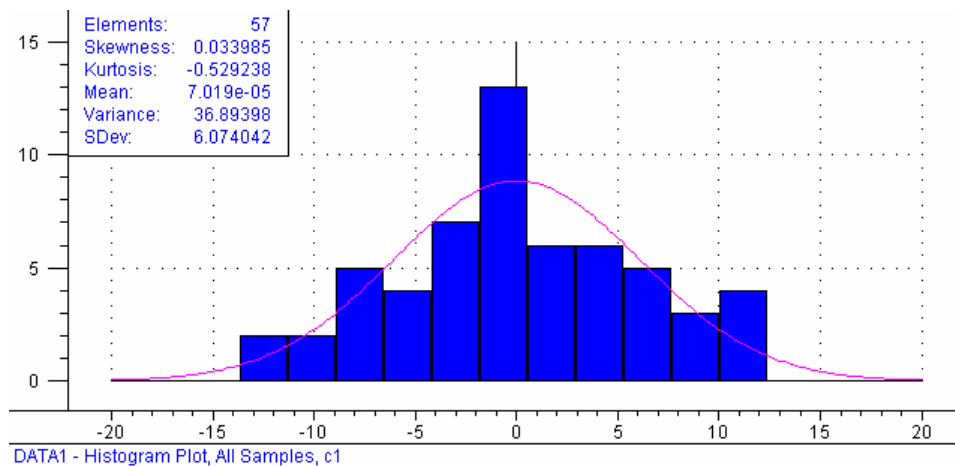
Διάγραμμα 7.34





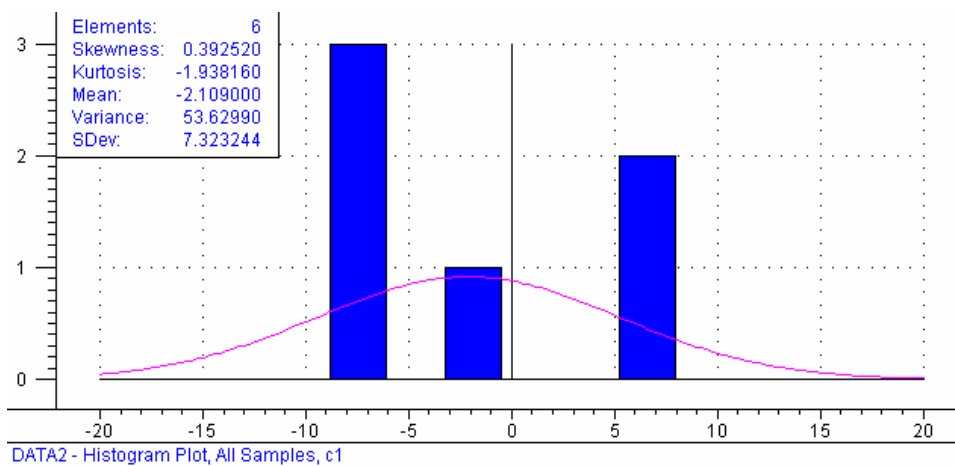
Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP με την μέθοδο PCR, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.35 και 7.36 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.35



:

Διάγραμμα 7.36



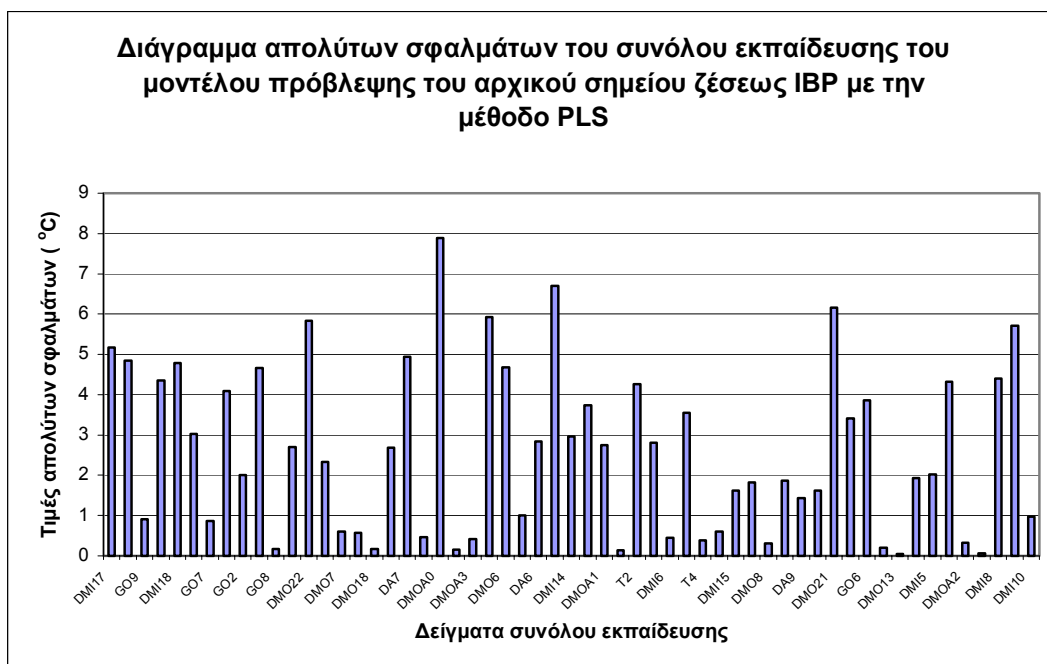
-Μοντέλο πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP με την μέθοδο των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP που δημιουργήθηκε με την μέθοδο PLS, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.15:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.15</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΑΡΧΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ IBP ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	2.61	3.34	3.28	0.04	7.89
Σύνολο ελέγχου	5.08	5.30	5.40	2.20	8.16

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP με την μέθοδο PLS, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα διαγράμματα 7.37 και 7.38 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.37

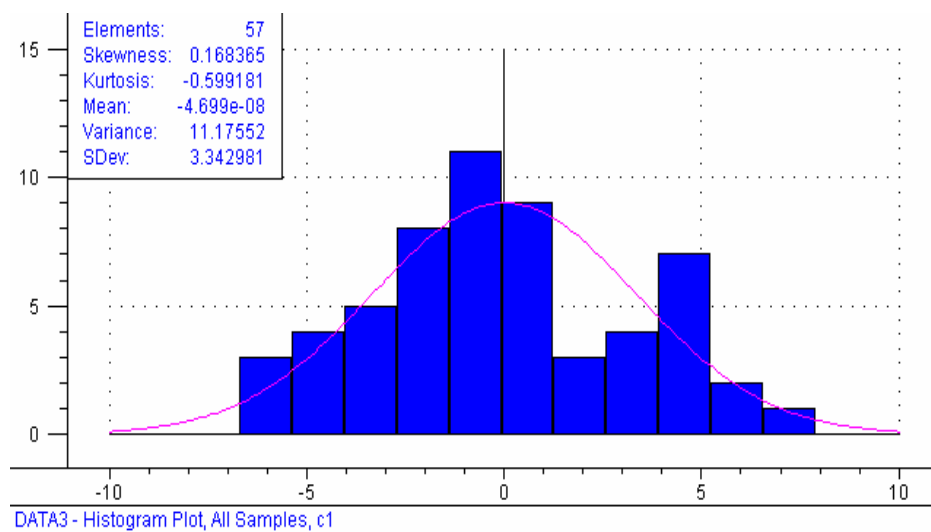


Διάγραμμα 7.38

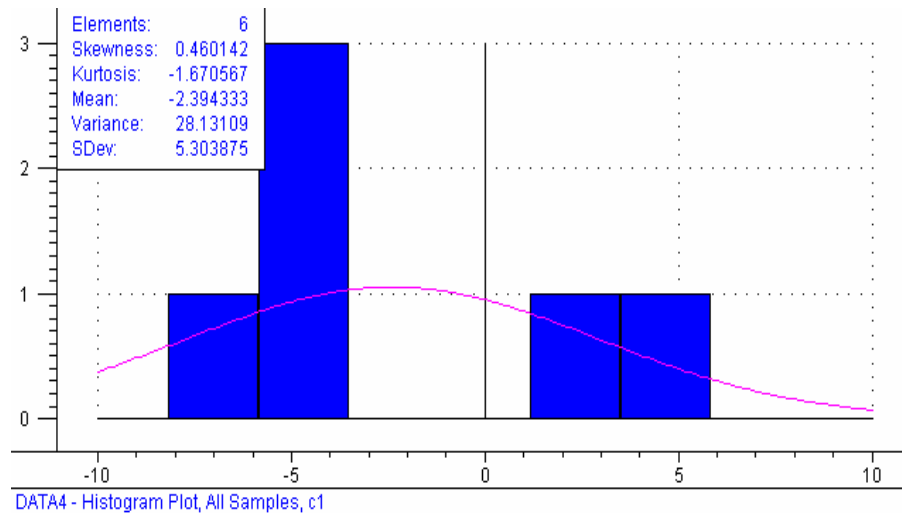


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP με την μέθοδο της PLS, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.39 και 7.40 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.39



Διάγραμμα 7.40



#### 7.1.5.2 Μοντέλα πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης

Για την πρόβλεψη των σημείων της καμπύλης απόσταξης, δημιουργήθηκαν δύο ενιαία πολυπαραμετρικά μοντέλα, τα οποία επιτελούν ταυτόχρονη πρόβλεψη όλων αυτών των σημείων (εξαιρούνται το IBP και το FBP). Η δυνατότητα αυτή της δημιουργίας των ενιαίων μοντέλων παρέχονται από το λογισμικό πακέτο Unscrambler 7.5. Κατά την δημιουργία αυτών των μοντέλων, τόσο με την μέθοδο PCR όσο και την PLS, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 66 δείγματα για την εκπαίδευση και των έλεγχο τους. Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης και των δύο μεθόδων ήταν εξίσου ικανοποιητικά και παρουσίαζαν χαμηλές τιμές σφαλμάτων. Στα σημεία απόσταξης των υψηλών θερμοκρασιών και τιμών ανάκτησης, δηλαδή από 55% έως 95% το μοντέλο της PCR παρουσιάζει ελαφρά υπεροχή έναντι αυτού της PLS, γεγονός που διαπιστώνεται από τις χαμηλότερες τιμές σφαλμάτων στα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου αυτού.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης με τις δύο πολυπαραμετρικές μεθόδους είναι:

- 19 δείγματα ντίζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθείωσης
- 25 δείγματα ντίζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθείωσης
- 9 δείγματα gasoil
- 9 δείγματα diesel oil
- 4 δείγματα τελικού προϊόντος ντίζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης με τις δυο πολυπαραμετρικές μεθόδους δίνονται στους πίνακες 7.16α και 7.16β:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.16α</b>	
1ος ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	59
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	7
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	900-860, 834-818 798-788, 748-720
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	9
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	8

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.16β</b>			
2ος ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ PCR ΚΑΙ PLS			
Σημεία απόσταξης	Εύρος τιμών των σημείων της καμπύλης απόσταξης του συνόλου των δειγμάτων	Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-86	Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-86
(%)	(°C)	(°C)	(°C)
5%	197.4 - 286.8	7.4	16.8
10%	203.1 - 301.3	6.6	13.0
15%	209.7 - 312.0	3.7	9.9
20%	215.9 - 319.5	3.2	8.6
25%	222.8 - 325.1	2.9	7.8
30%	229.5 - 329.5	2.8	7.3
35%	236.5 - 333.5	2.7	7.0
40%	244.2 - 337.6	2.6	6.9
45%	252.4 - 341.5	2.6	6.9
50%	260.2 - 345.0	2.6	6.9

55%	266.8 - 348.4	2.7	7.1
60%	269.6 - 352.0	2.8	7.3
65%	272.4 - 355.7	2.9	7.6
70%	275.2 - 359.8	3.0	8.1
75%	278.3 - 364.5	3.3	8.8
80%	281.7 - 370.3	3.7	7.7
85%	286.2 - 374.7	3.4	8.6
90%	292.0 - 386.7	3.4	7.4
95%	297.9 - 400.5	4.4	9.8

Οι ακρίβειες της πρότυπης μεθόδου ASTM D-86 προκύπτουν από νομογράμματα και τύπους, που περιέχονται στα βιβλία των πρότυπων μεθόδων.[8] (Παράρτημα)

Τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης κάθε πολυπαραμετρικής μεθόδου δίνονται αναλυτικά ως ακολούθως:

-Μοντέλο πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης με την πολυπαραμετρική μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

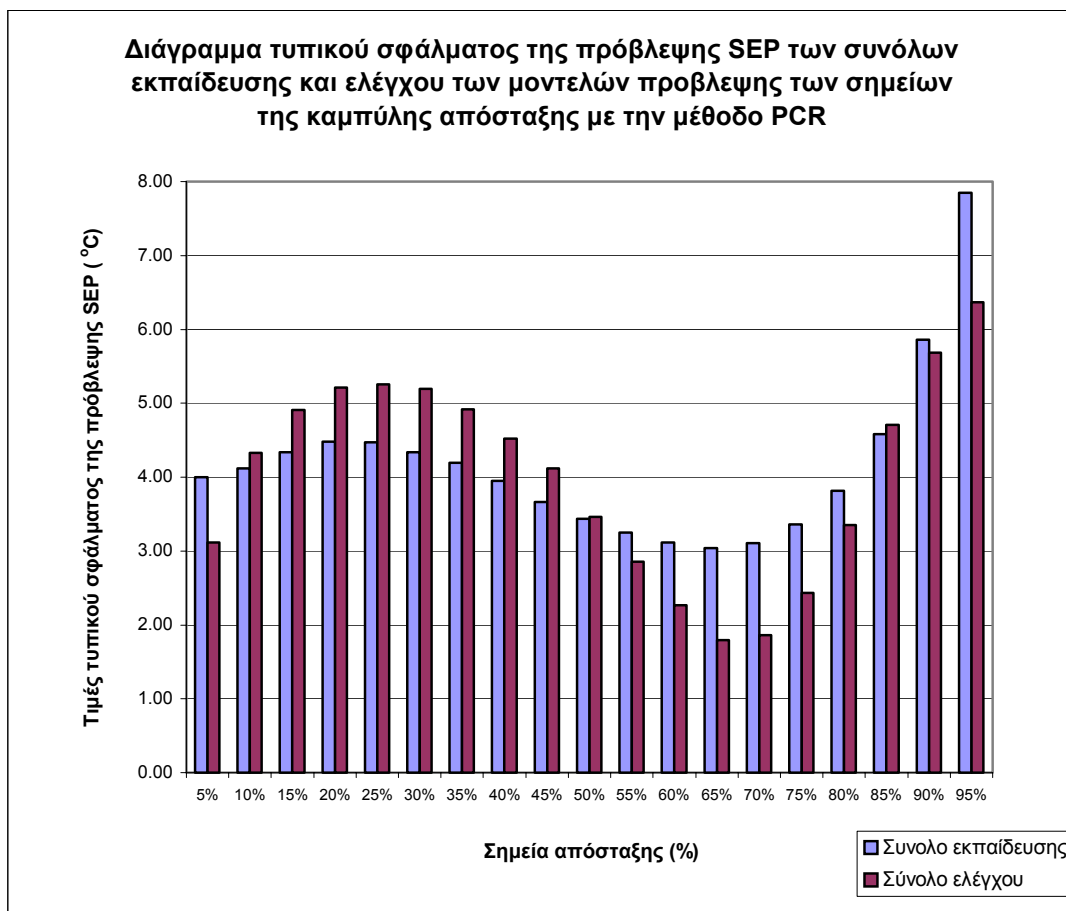
Τα αποτελέσματα-σφάλματα του μοντέλου πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.17</b>						
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ PCR						
Σημείο απόσταξης	Σύνολο εκπαίδευσης και ελέγχου	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης
		MAEP	SEP	RMSEP	MinAEP	MaxAEP
(%)		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
5%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.13	4.00	3.97	0.06	12.34
	Σύνολο ελέγχου	3.10	3.11	4.23	1.07	9.95
10%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.17	4.12	4.09	0.06	10.39
	Σύνολο ελέγχου	3.48	4.33	5.20	0.20	11.95
15%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.34	4.34	4.30	0.02	10.39
	Σύνολο ελέγχου	3.88	4.91	5.66	0.33	12.47
20%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.60	4.48	4.44	0.03	10.68
	Σύνολο ελέγχου	4.09	5.21	5.98	0.03	12.72

25%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.73	4.48	4.44	0.33	10.54
	Σύνολο ελέγχου	4.30	5.25	5.89	0.57	12.09
30%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.66	4.34	4.30	0.01	10.11
	Σύνολο ελέγχου	4.51	5.19	5.67	1.28	11.06
35%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.56	4.19	4.16	0.32	9.59
	Σύνολο ελέγχου	4.42	4.92	5.20	1.83	9.51
40%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.34	3.95	3.92	0.25	8.84
	Σύνολο ελέγχου	4.12	4.52	4.64	2.20	7.83
45%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.08	3.66	3.63	0.06	7.67
	Σύνολο ελέγχου	3.73	4.12	4.08	1.96	6.30
50%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.86	3.44	3.41	0.01	6.83
	Σύνολο ελέγχου	3.07	3.46	3.33	1.41	5.07
55%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.68	3.25	3.23	0.02	7.04
	Σύνολο ελέγχου	2.40	2.86	3.66	0.81	4.13
60%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.49	3.11	3.09	0.02	7.21
	Σύνολο ελέγχου	1.68	2.27	2.14	0.30	4.06
65%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.37	3.04	3.01	0.01	7.36
	Σύνολο ελέγχου	1.77	1.79	2.06	0.67	4.20
70%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.46	3.11	3.08	0.03	7.41
	Σύνολο ελέγχου	2.28	1.86	2.61	0.41	4.19
75%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.77	3.36	3.33	0.06	7.34
	Σύνολο ελέγχου	2.85	2.44	3.59	0.04	5.48
80%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.19	3.81	3.78	0.06	7.56
	Σύνολο ελέγχου	3.78	3.35	4.78	0.40	7.65
85%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.71	4.58	4.54	0.04	11.57
	Σύνολο ελέγχου	5.13	4.71	6.38	0.62	10.31
90%	Σύνολο εκπαίδευσης	4.64	5.86	5.81	0.16	15.67
	Σύνολο ελέγχου	6.46	5.68	8.06	0.35	12.44
95%	Σύνολο εκπαίδευσης	6.07	7.85	7.78	0.26	21.39
	Σύνολο ελέγχου	7.93	6.37	9.71	0.77	15.09

Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα, όπου απεικονίζονται οι τιμές του τυπικού σφάλματος της πρόβλεψης SEP για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης των σημείων απόσταξης με της μέθοδο PCR

Διάγραμμα 7.41



Η παρουσίαση αυτού του διαγράμματος έγινε για να δοθεί μια καλύτερη εποπτική εικόνα των σφαλμάτων της πρόβλεψης που επιτυγχάνει το εν λόγω μοντέλο.

Για λόγους οικονομίας κειμένου δεν θα πραγματοποιηθεί η παρουσίαση όλων των διαγραμμάτων των απολύτων τιμών και των κατανομών των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης των σημείων απόσταξης, αλλά θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα που αφορούν ορισμένα μόνο σημεία απόσταξης, τα οποία αποτελούν και τα πιο σημαντικά. Συγκεκριμένα, θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα των σημείων απόσταξης 10%, 50% και 85%.

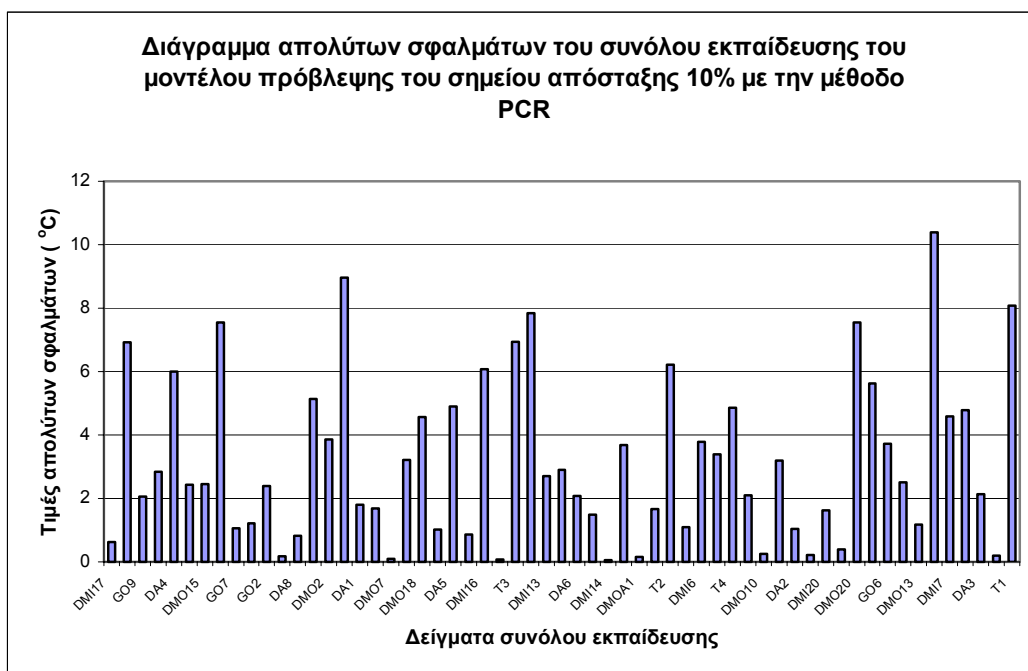
Αναλυτικά, για κάθε σημείο απόσταξης τα διαγράμματα που αφορούν τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης της μεθόδου PCR έχουν ως ακολούθως:



-Σημείο απόσταξης 10%

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης όπου γίνεται ανάκτηση του 10% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.42 και 7.43 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.42

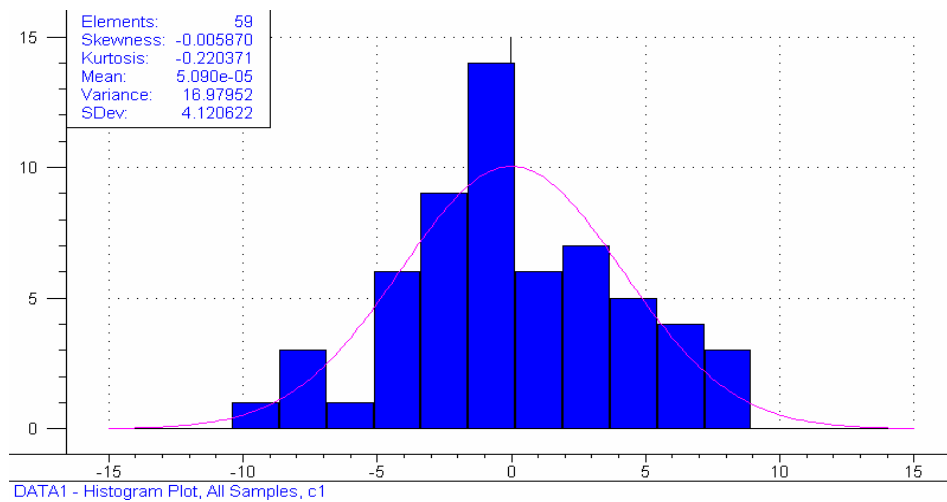


Διάγραμμα 7.43

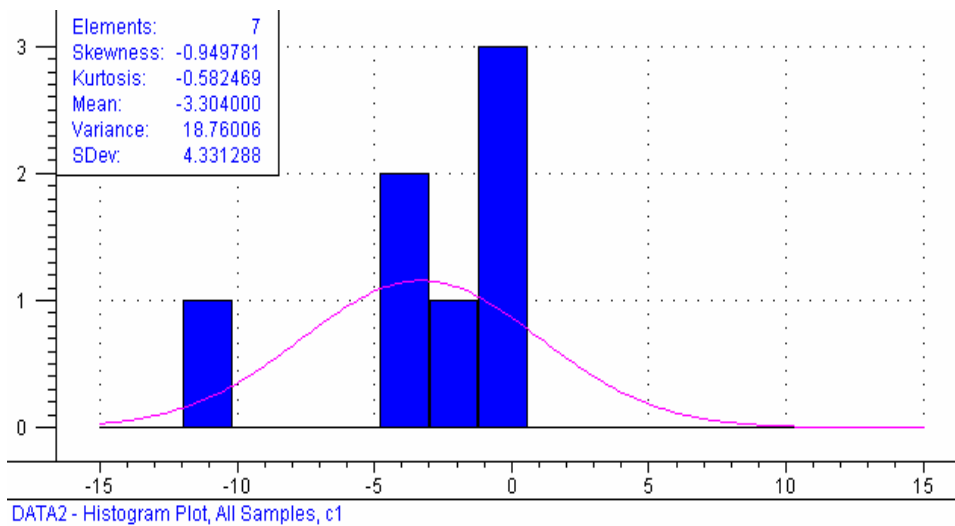


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης 10%, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.44 και 7.45 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.44



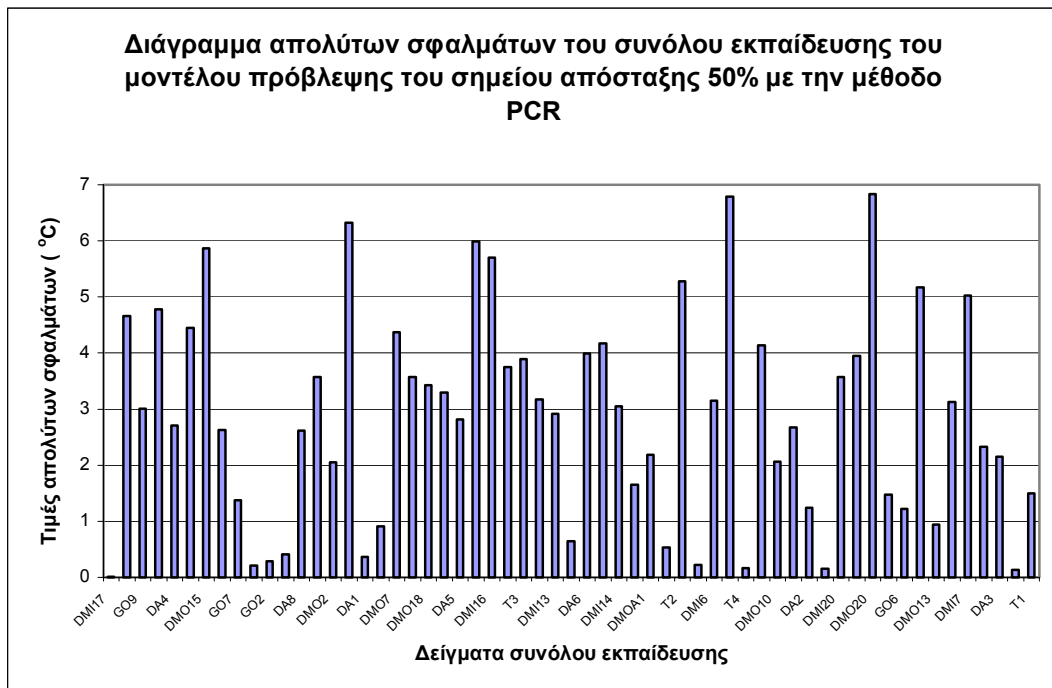
Διάγραμμα 7.45



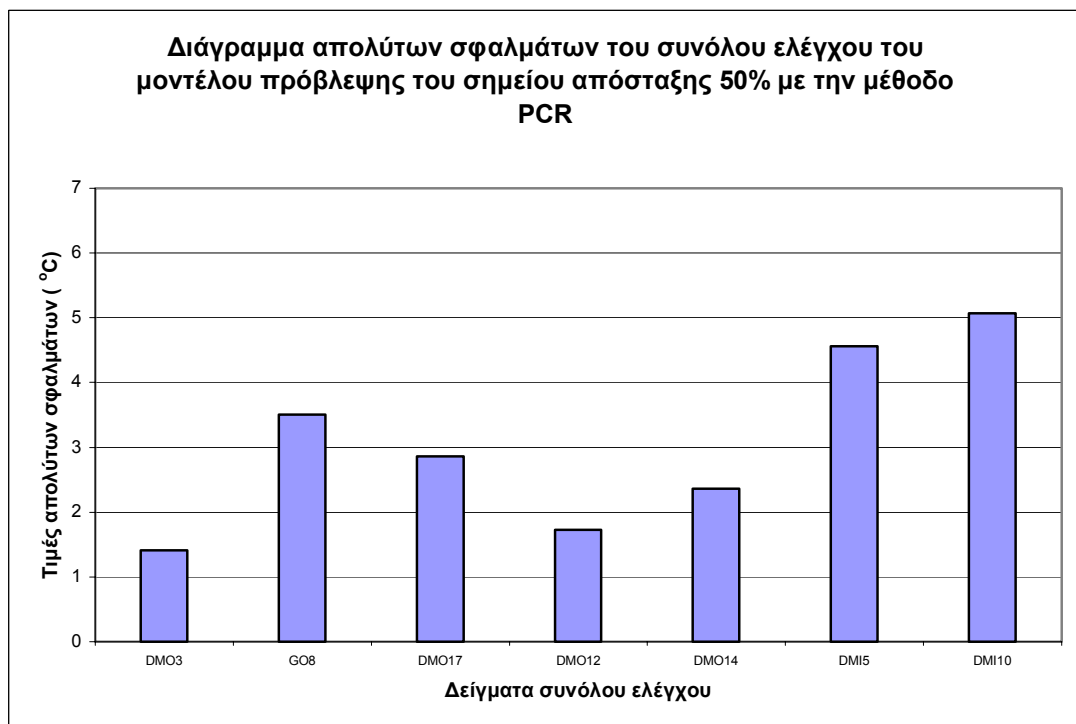
-Σημείο απόσταξης 50%

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης όπου γίνεται ανάκτηση του 50% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.46 και 7.47 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.46

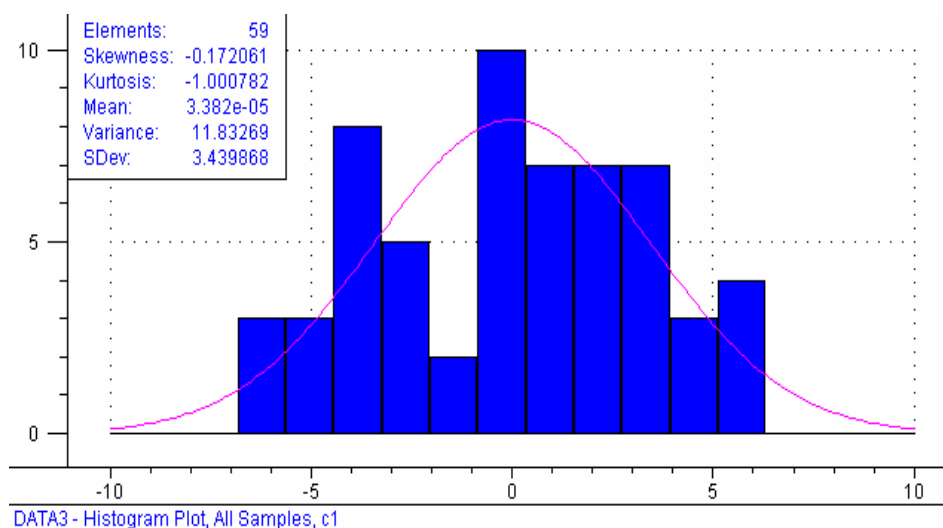


Διάγραμμα 7.47

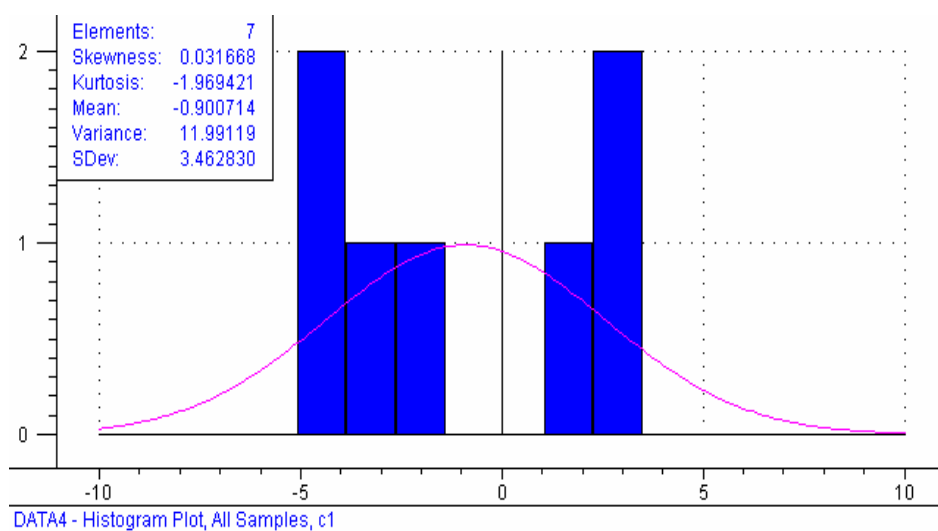


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης 50%, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.48 και 7.49 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.48



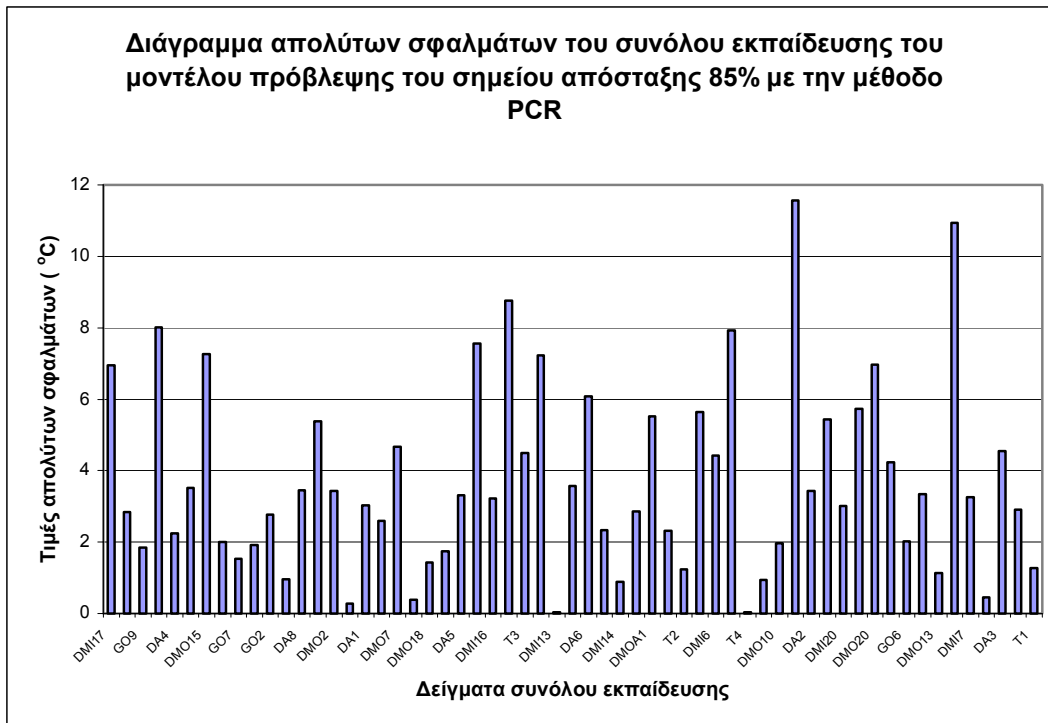
Διάγραμμα 7.49



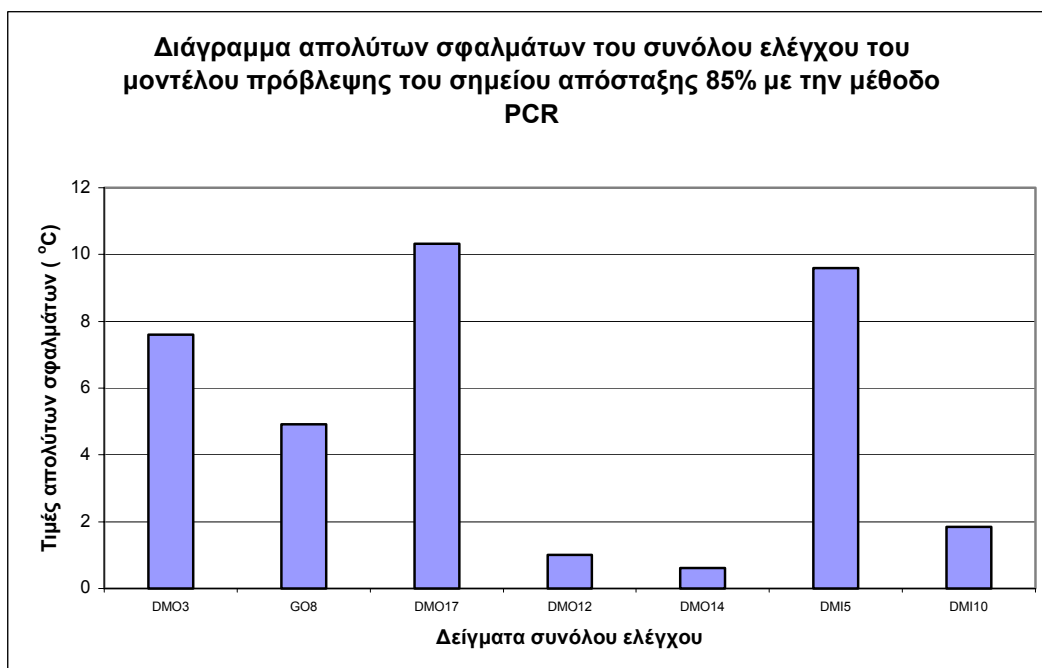
#### -Σημείο απόσταξης 85%

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης όπου γίνεται ανάκτηση του 85% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.50 και 7.51 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.50

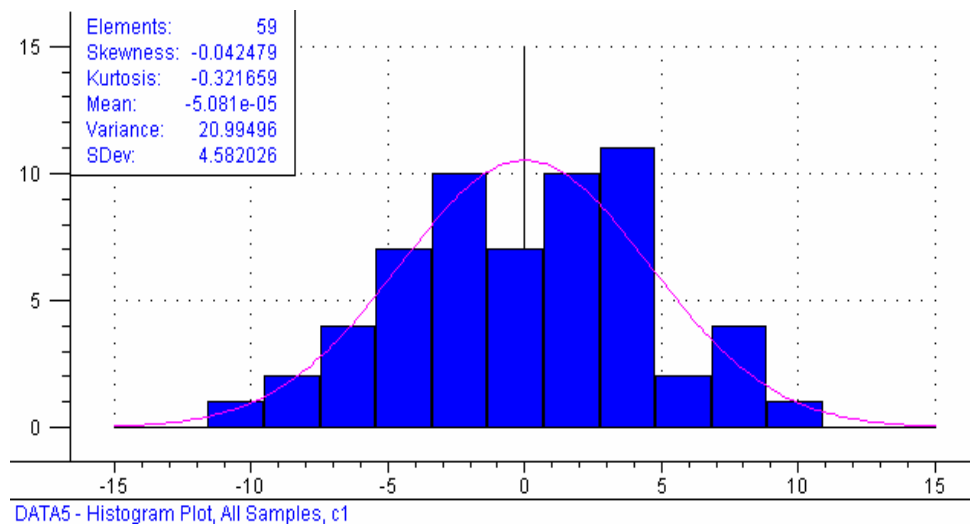


Διάγραμμα 7.51

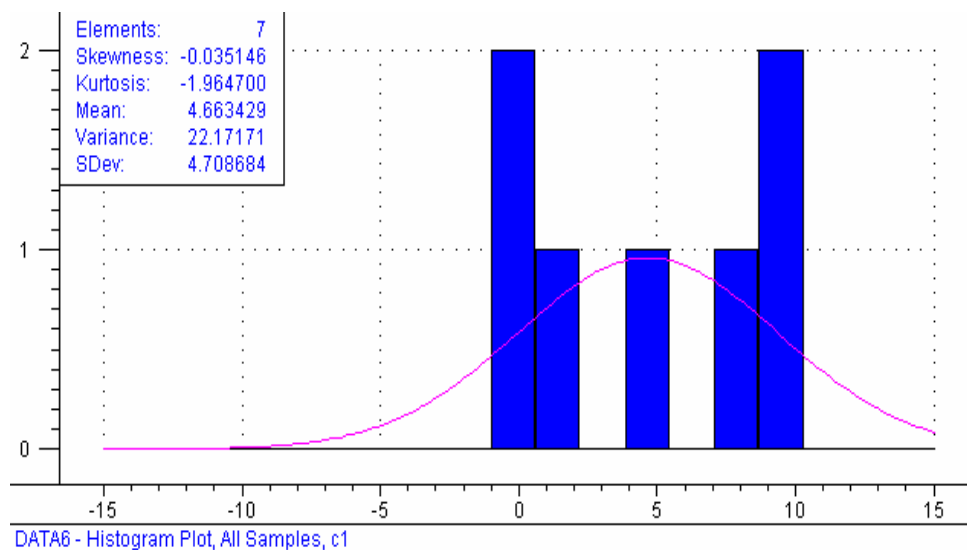


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης 85%, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.52 και 7.53 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.52



Διάγραμμα 7.53



-Μοντέλα πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης με την πολυπαραμετρική μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

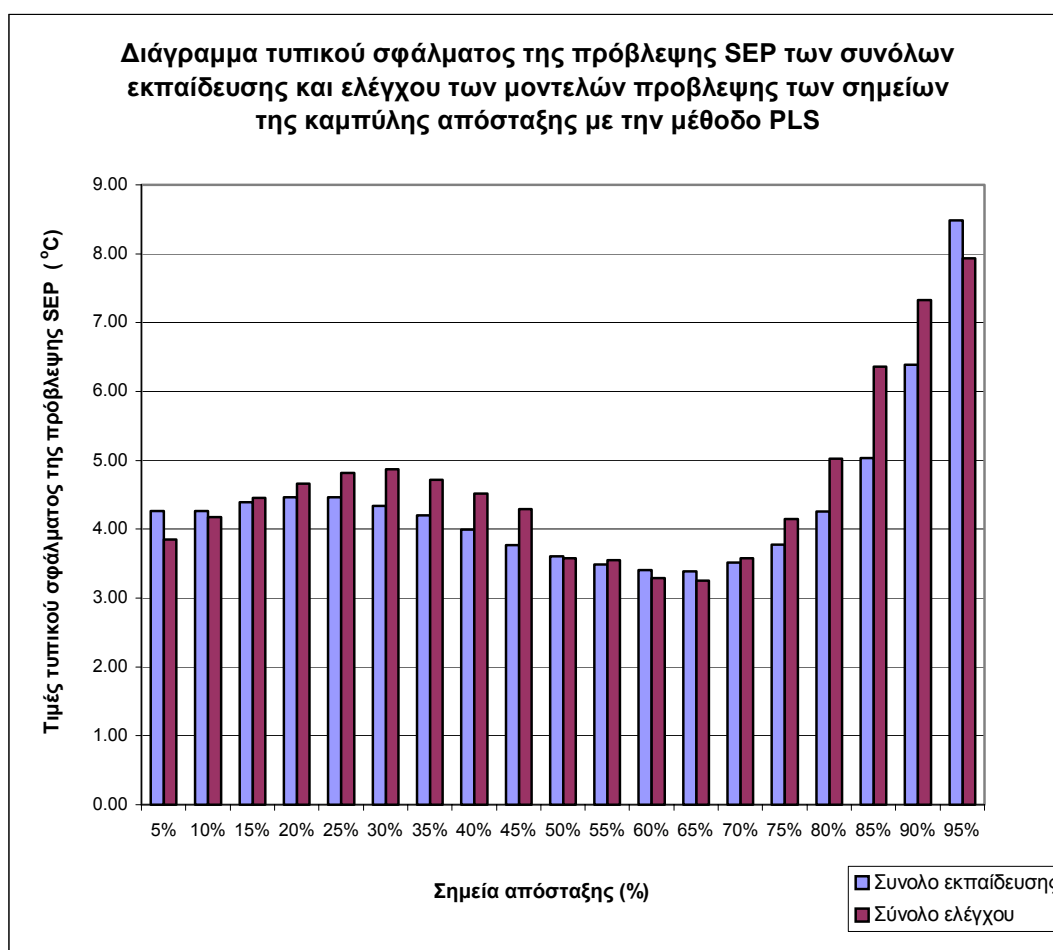
Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.18						
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ						
ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS						
Σημείο απόσταξης	Σύνολο εκπαίδευσης και ελέγχου	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης
		MAEP	SEP	RMSEP	MinAEP	MaxAEP
(%)		(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
5%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.42	4.26	4.22	0.13	10.53
	Σύνολο ελέγχου	4.65	3.85	5.49	0.88	10.54
10%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.46	4.27	4.23	0.10	13.17
	Σύνολο ελέγχου	4.45	4.17	5.89	0.58	12.46
15%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.45	4.39	4.35	0.00	14.41
	Σύνολο ελέγχου	4.50	4.46	6.11	0.32	12.94
20%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.49	4.46	4.43	0.00	14.48
	Σύνολο ελέγχου	4.69	4.67	6.33	0.23	13.14
25%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.56	4.46	4.42	0.21	14.29
	Σύνολο ελέγχου	4.68	4.81	6.27	0.19	12.51
30%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.47	4.33	4.30	0.22	13.83
	Σύνολο ελέγχου	4.64	4.87	6.08	0.11	11.48
35%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.35	4.20	4.16	0.03	13.21
	Σύνολο ελέγχου	4.37	4.72	5.63	0.24	9.90
40%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.16	3.99	3.96	0.00	12.45
	Σύνολο ελέγχου	3.97	4.52	5.15	0.30	8.38
45%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.03	3.77	3.74	0.15	11.26
	Σύνολο ελέγχου	3.59	4.30	4.66	0.22	7.94
50%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.92	3.60	3.57	0.11	9.94
	Σύνολο ελέγχου	3.13	3.58	4.03	0.21	6.96
55%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.83	3.48	3.46	0.01	8.91
	Σύνολο ελέγχου	2.87	3.56	4.01	0.14	6.11
60%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.75	3.41	3.38	0.09	8.48
	Σύνολο ελέγχου	2.52	3.29	3.09	0.02	5.22
65%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.78	3.39	3.36	0.09	8.33
	Σύνολο ελέγχου	2.45	3.25	3.03	0.26	4.74
70%	Σύνολο εκπαίδευσης	2.87	3.52	3.49	0.03	8.18
	Σύνολο ελέγχου	2.84	3.58	3.44	0.63	6.13
75%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.11	3.78	3.75	0.01	8.19
	Σύνολο ελέγχου	3.36	4.15	4.21	0.37	8.29
80%	Σύνολο εκπαίδευσης	3.52	4.26	4.22	0.21	9.24
	Σύνολο ελέγχου	4.26	5.02	5.26	1.49	10.60

85%	Σύνολο εκπαίδευσης	4.07	5.03	4.99	0.24	13.52
	Σύνολο ελέγχου	5.52	6.36	6.76	2.08	13.47
90%	Σύνολο εκπαίδευσης	5.09	6.39	6.34	0.04	18.89
	Σύνολο ελέγχου	6.54	7.33	8.11	1.29	15.70
95%	Σύνολο εκπαίδευσης	6.62	8.49	8.42	0.28	25.57
	Σύνολο ελέγχου	7.28	7.93	9.20	0.69	17.29

Το διάγραμμα που παρουσιάζει τις τιμές του τυπικού σφάλματος της πρόβλεψης SEP των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου δίνεται παρακάτω:

Διάγραμμα 7.54



Για λόγους οικονομίας κειμένου, όπως στο μοντέλο της μεθόδου PCR, έτσι και σε αυτό της PLS, δεν θα πραγματοποιηθεί η παρουσίαση όλων των διαγραμμάτων που αφορούν τις απόλυτες τιμές και τις κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης



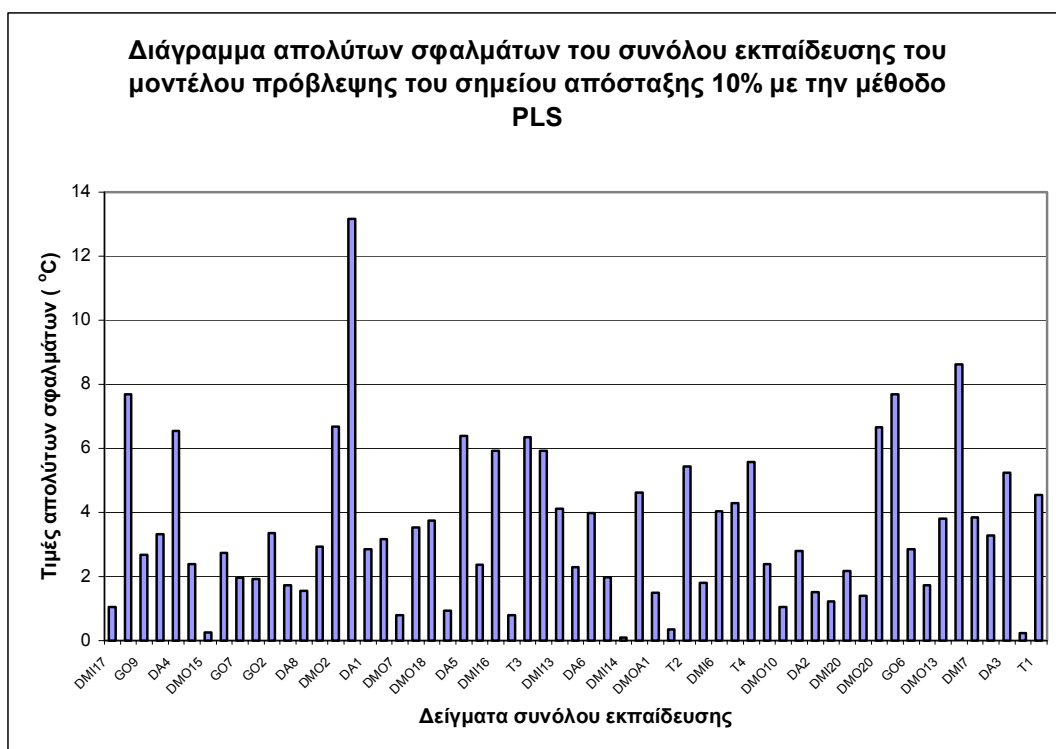
των σημείων απόσταξης, αλλά μόνο των διαγραμμάτων που σχετίζονται με τα σημεία απόσταξης 10%, 50%, 85%.

Αναλυτικά, για κάθε σημείο απόσταξης τα διαγράμματα που αφορούν τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης της μεθόδου PLS έχουν ως ακολούθως:

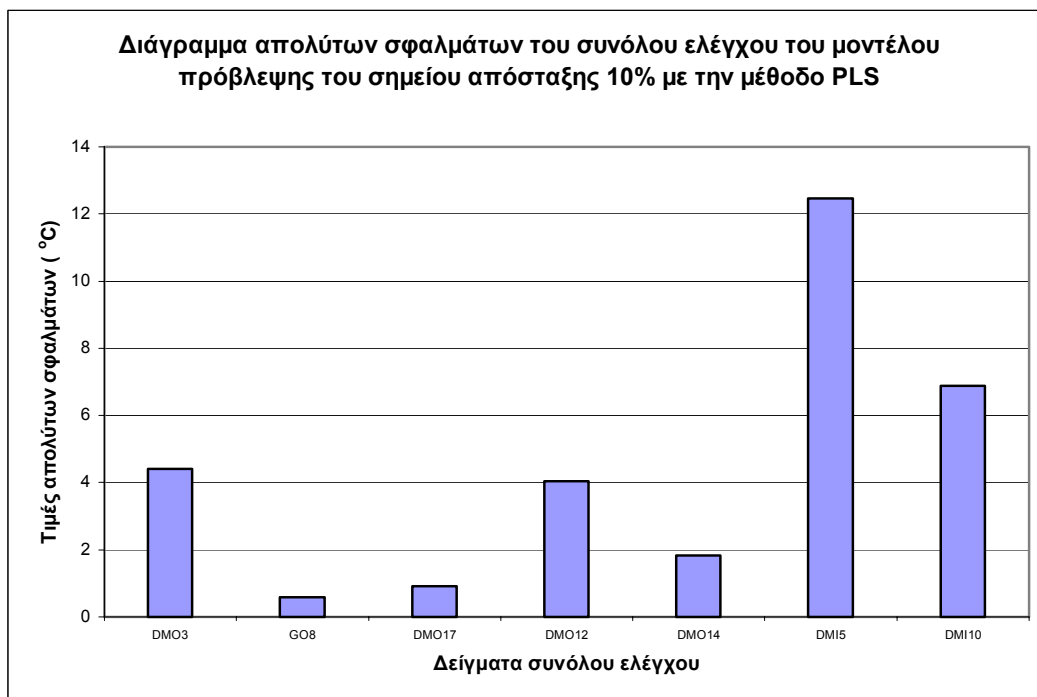
*-Σημείο απόσταξης 10%*

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης όπου γίνεται ανάκτηση του 10% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.55 και 7.56 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.55

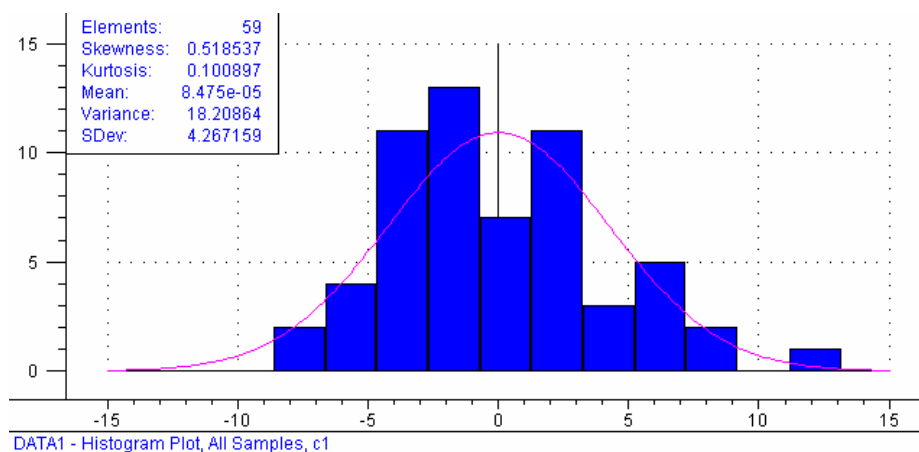


Διάγραμμα 7.56

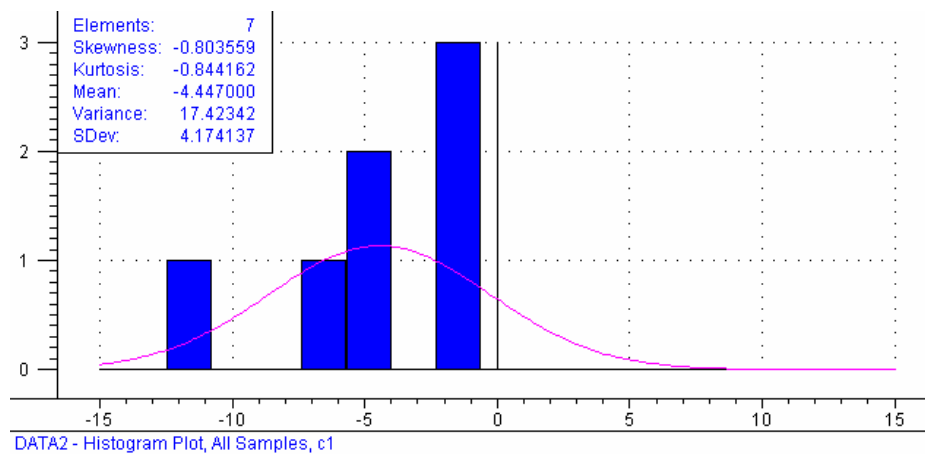


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης 10%, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.57 και 7.58 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.57



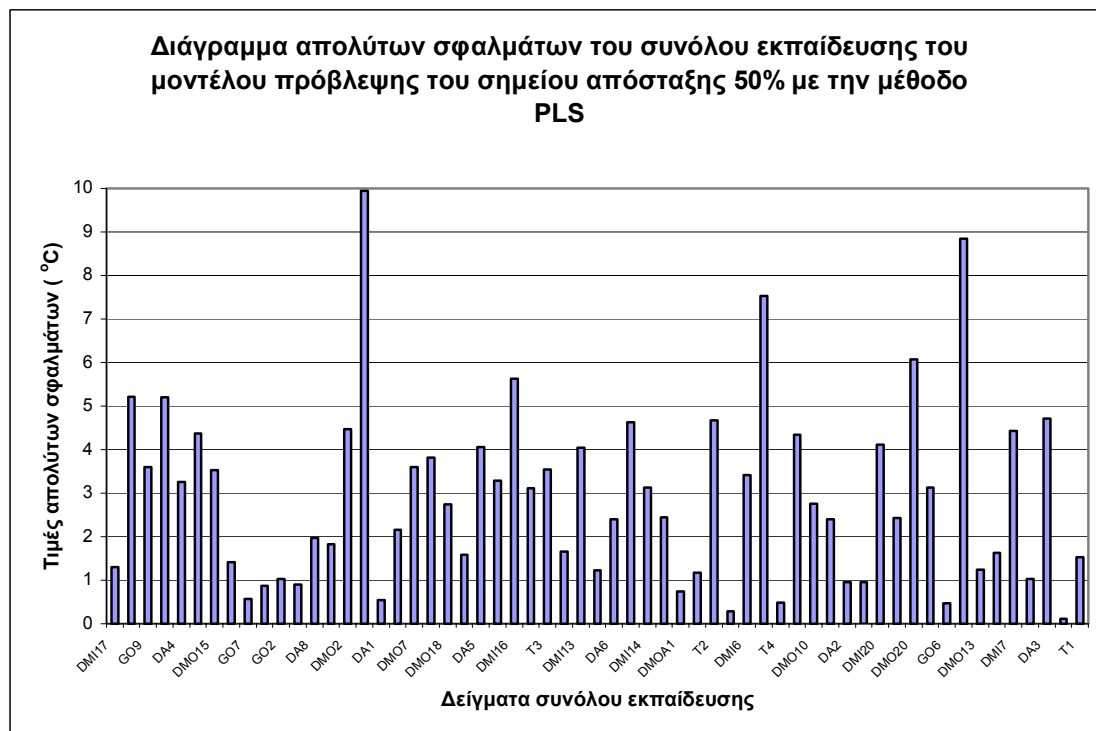
Διάγραμμα 7.58



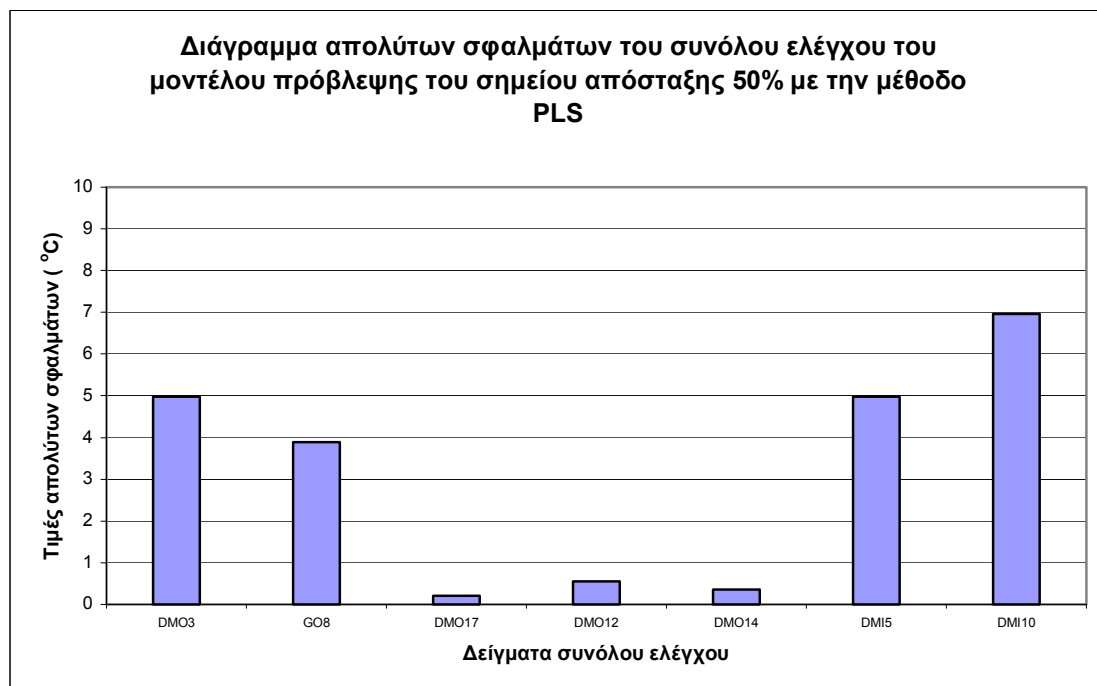
#### -Σημείο απόσταξης 50%

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης όπου γίνεται ανάκτηση του 50% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.59 και 7.60 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.59

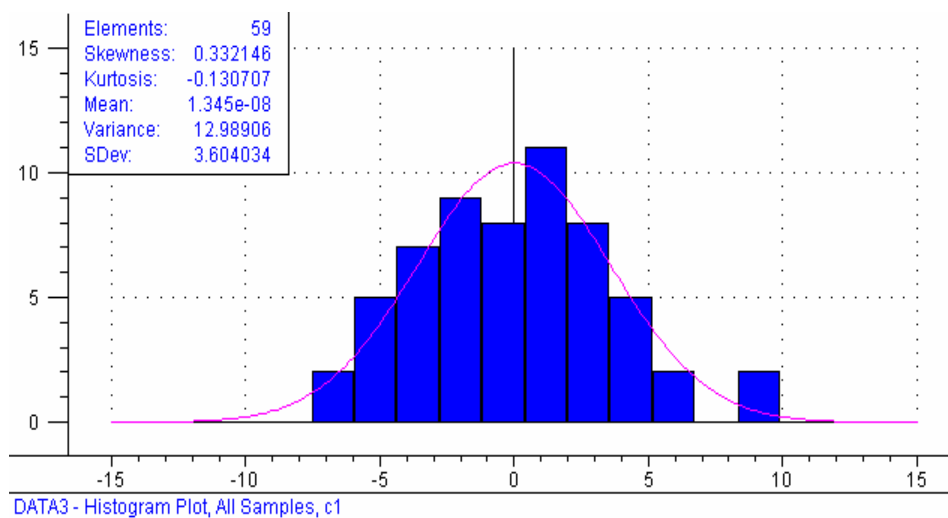


Διάγραμμα 7.60

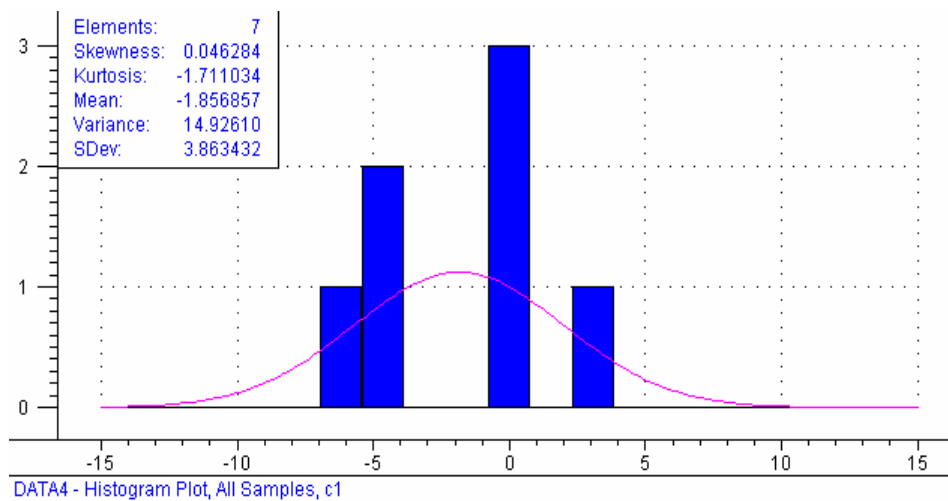


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης 50%, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.57 και 7.58 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.59



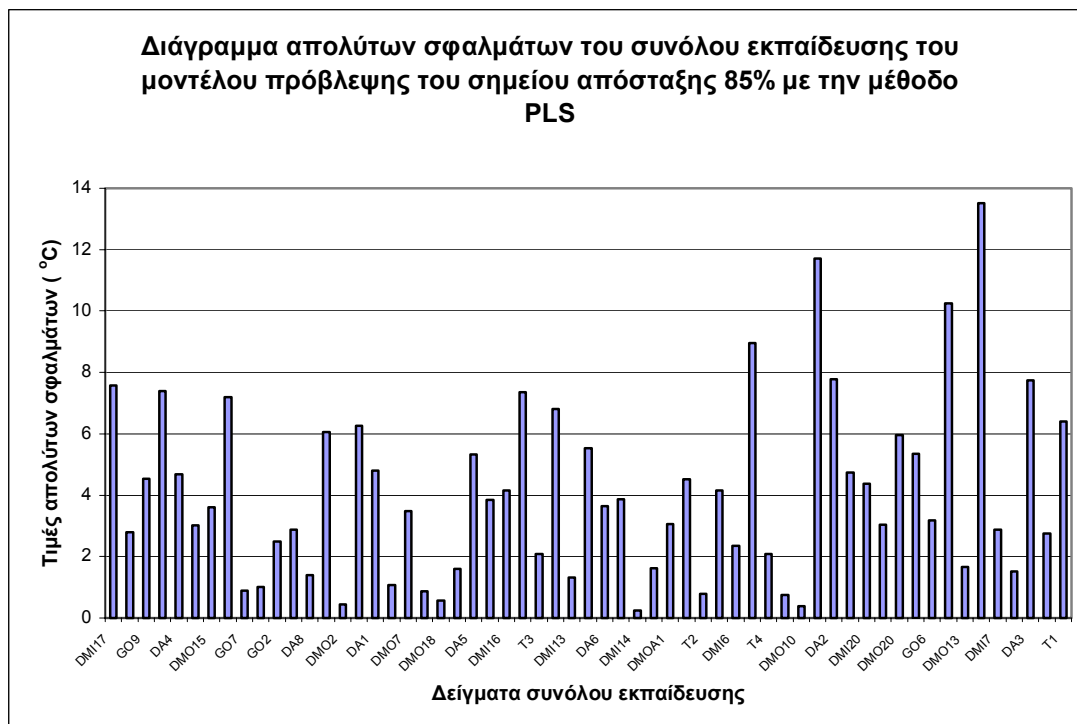
Διάγραμμα 7.60



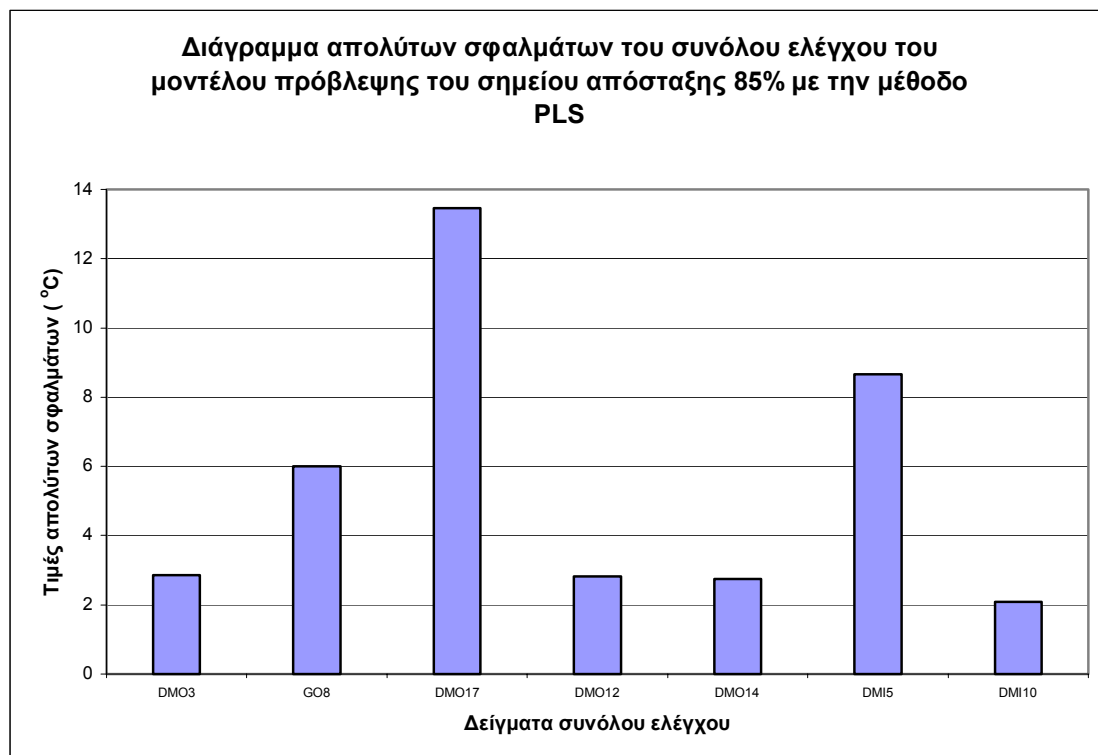
#### -Σημείο απόσταξης 85%

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης όπου γίνεται ανάκτηση του 85% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.61 και 7.62 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.61

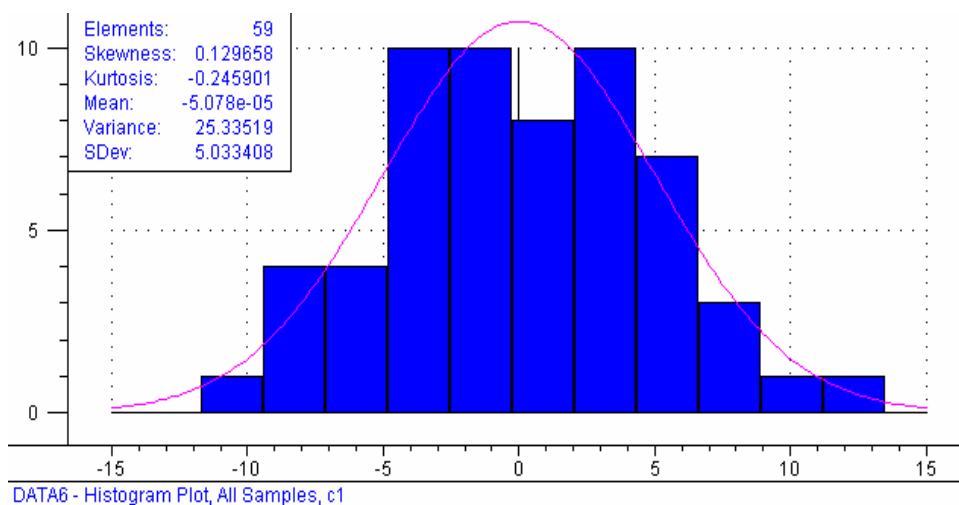


Διάγραμμα 7.62

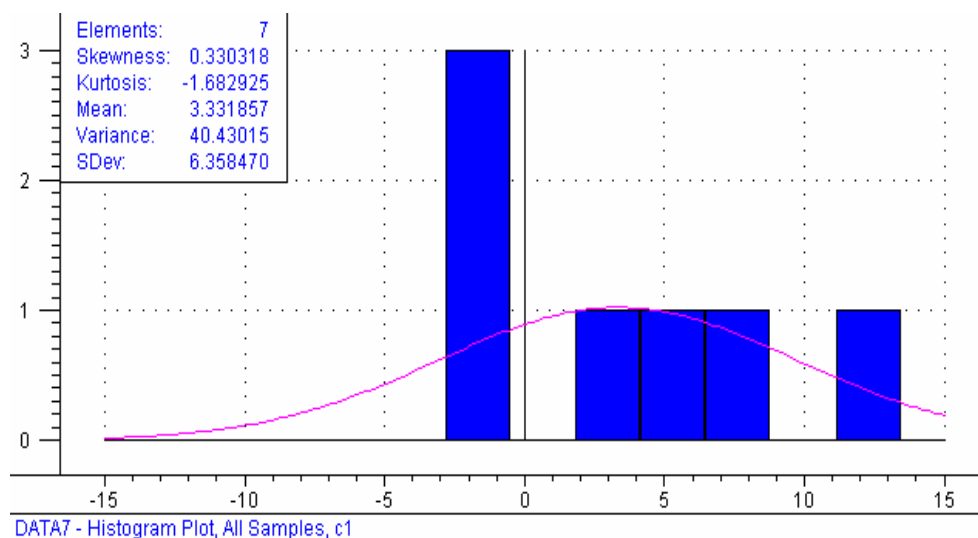


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης στο σημείο απόσταξης 85%, για τα συνόλα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.63 και 7.64 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.63



Διάγραμμα 7.64



### 7.1.5.3 Μοντέλα πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP

Κατά την κατασκευή των μοντέλων πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP, τόσο με την μέθοδο PCR όσο και την PLS, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 63 δείγματα για την εκπαίδευση και τον έλεγχο τους. Τα μοντέλα και των δυο πολυπαραμετρικών μεθόδων απέδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, με το μοντέλο της PCR να υπερέχει έναντι αυτού της PLS λόγω των μικρότερων τιμών στα μεγέθη των σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου.

Αναλυτικά, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία των μοντέλων πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP είναι:

- 17 δείγματα ντήζελ εισόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως
- 24 δείγματα ντήζελ εξόδου της μονάδας υδρογονοαποθειώσεως (U-1500)
- 9 δείγματα gasoil
- 9 δείγματα diesel oil
- 4 δείγματα τελικού προϊόντος ντήζελ

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλων πρόβλεψης και των δύο πολυπαραμετρικών μεθόδων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.19</b>	
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ FBP ΜΕ ΤΗΝ PCR ΚΑΙ ΤΗΝ PLS</b>	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	57
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	6
Εύρος τιμών τελικού σημείου ζέσεως FBP όλων των δειγμάτων (°C)	308.3-399.8
Φασματική περιοχή (cm <sup>-1</sup> )	900-720
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-86 (°C)	3.5
Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-86 (°C)	10.5
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PCR	11
Αριθμός κυρίων συνιστωσών μοντέλου της PLS	7

Αναλυτικά τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης τελικού σημείου ζέσεως FBP για κάθε πολυπαραμετρική μέθοδο παρουσιάζονται ως ακολούθως:

-Μοντέλο πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR

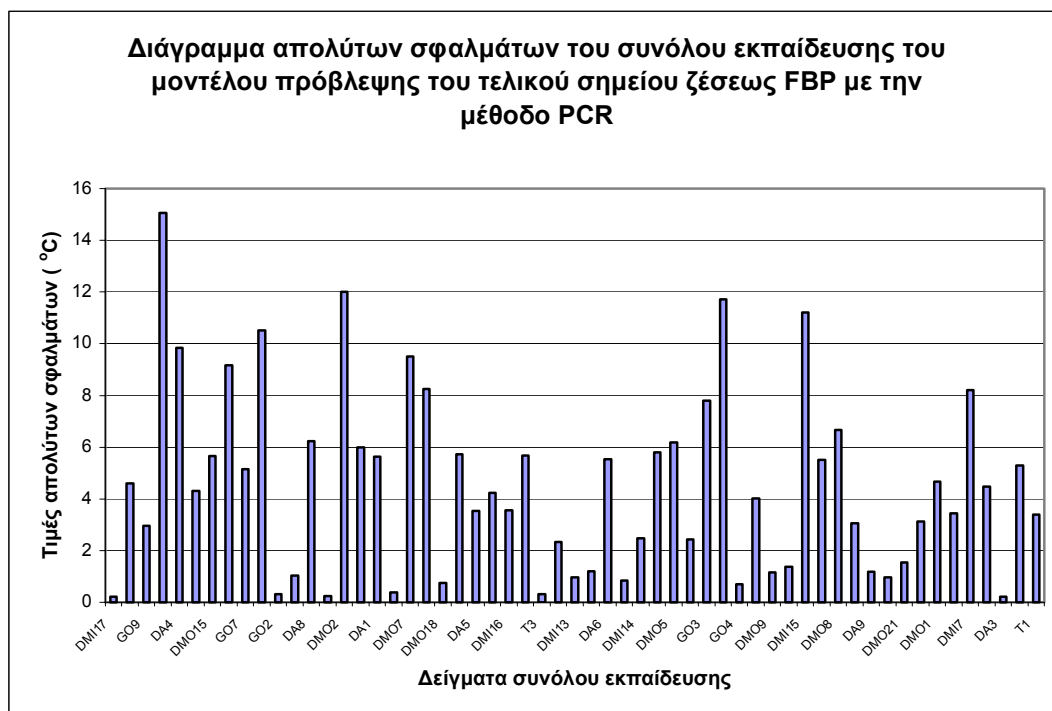
Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP, που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των κυρίων συνιστωσών PCR, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 7.20:



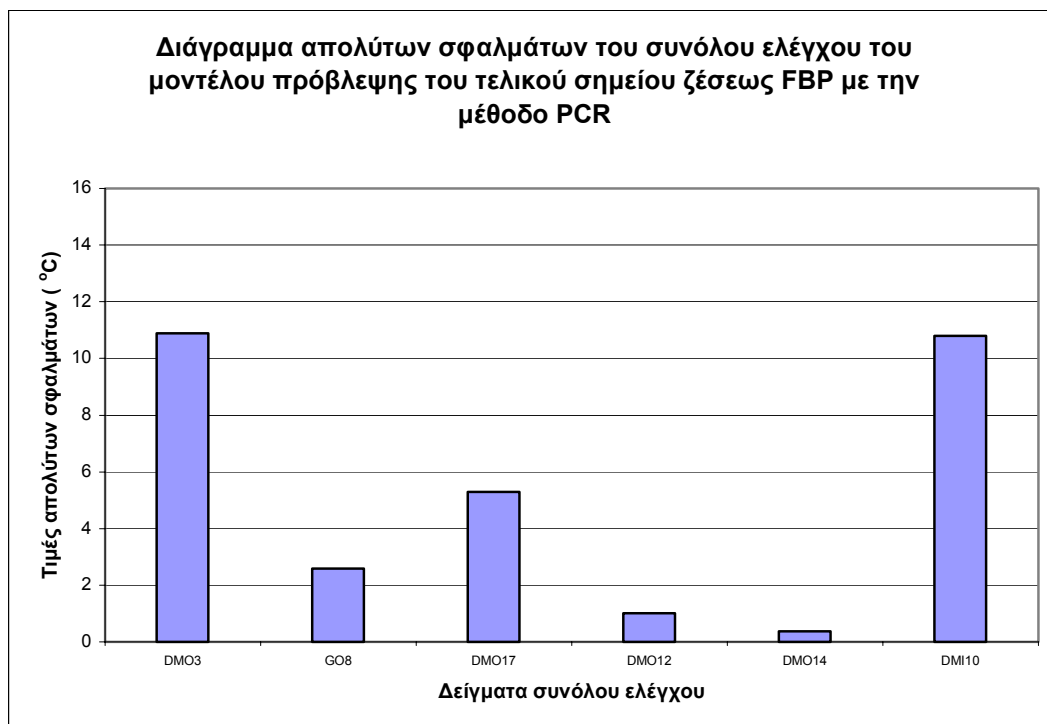
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.20					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ FBP ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ PCR					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	4.53	5.78	5.73	0.21	15.07
Σύνολο ελέγχου	5.16	5.13	6.72	0.38	10.89

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP με την μέθοδο PCR, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα διαγράμματα 7.65 και 7.66 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.65

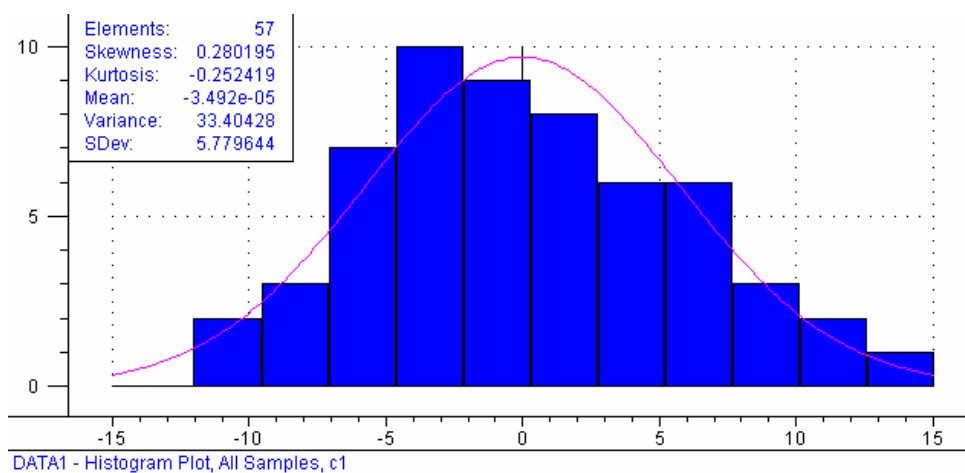


Διάγραμμα 7.66

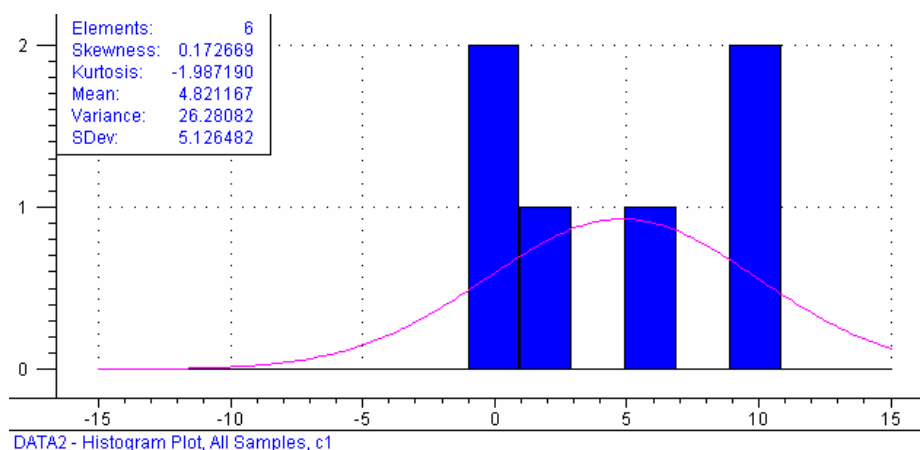


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP με την μέθοδο PCR, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.65 και 7.66 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.65



Διάγραμμα 7.66



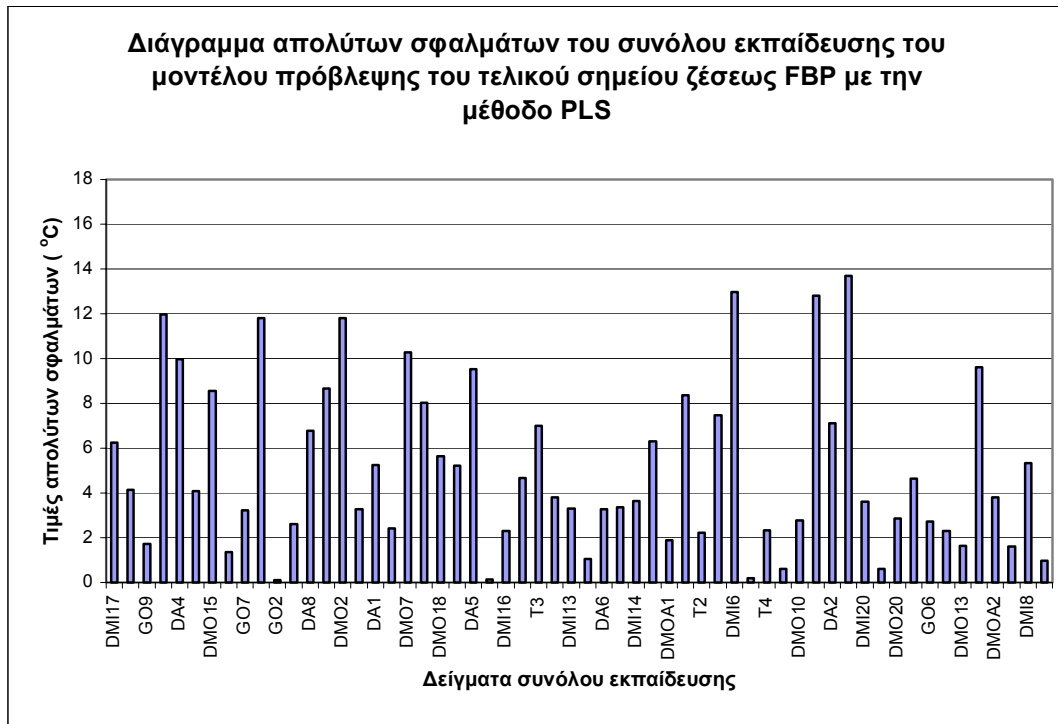
-Μοντέλο πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου απόσταξης FBP που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της παλινδρόμησης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων PLS δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

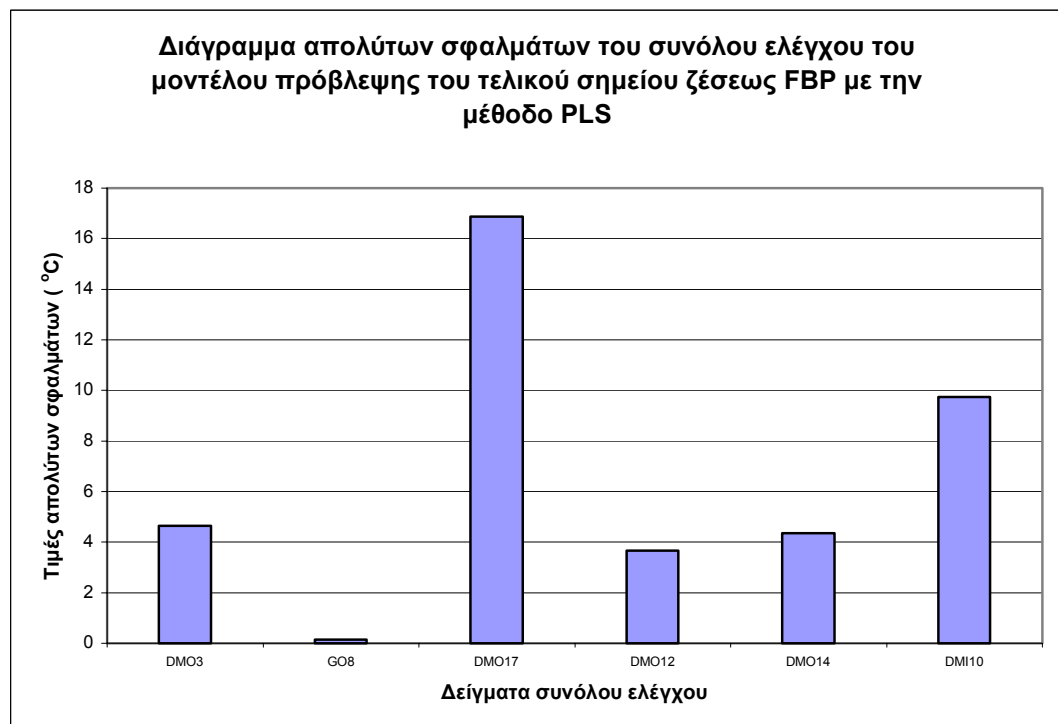
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.21</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΤΕΛΙΚΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ FBP ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ PLS					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Σύνολο εκπαίδευσης	5.06	6.31	6.25	0.12	13.69
Σύνολο ελέγχου	6.57	8.30	8.50	0.16	16.86

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP με την μέθοδο PLS, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα διαγράμματα 7.67 και 7.68:

Διάγραμμα 7.67

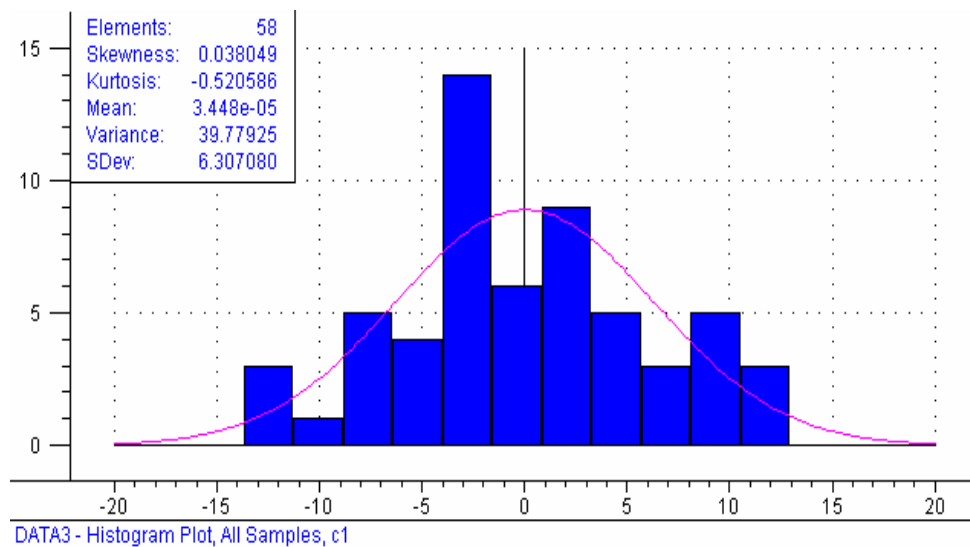


Διάγραμμα 7.68

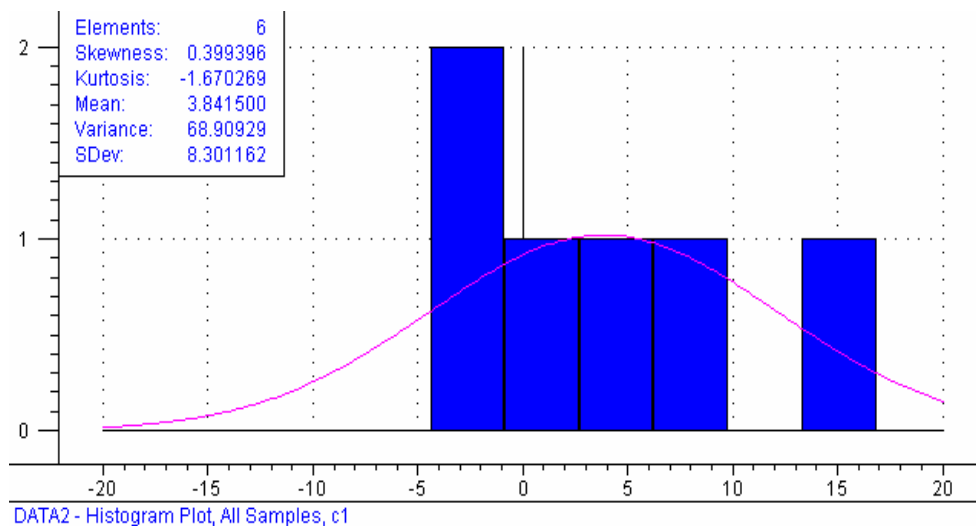


Οι κατανομές των σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP με την μέθοδο PLS, για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται υπό μορφή ιστογράμματος στα διάγραμμα 7.69 και 7.70 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.69



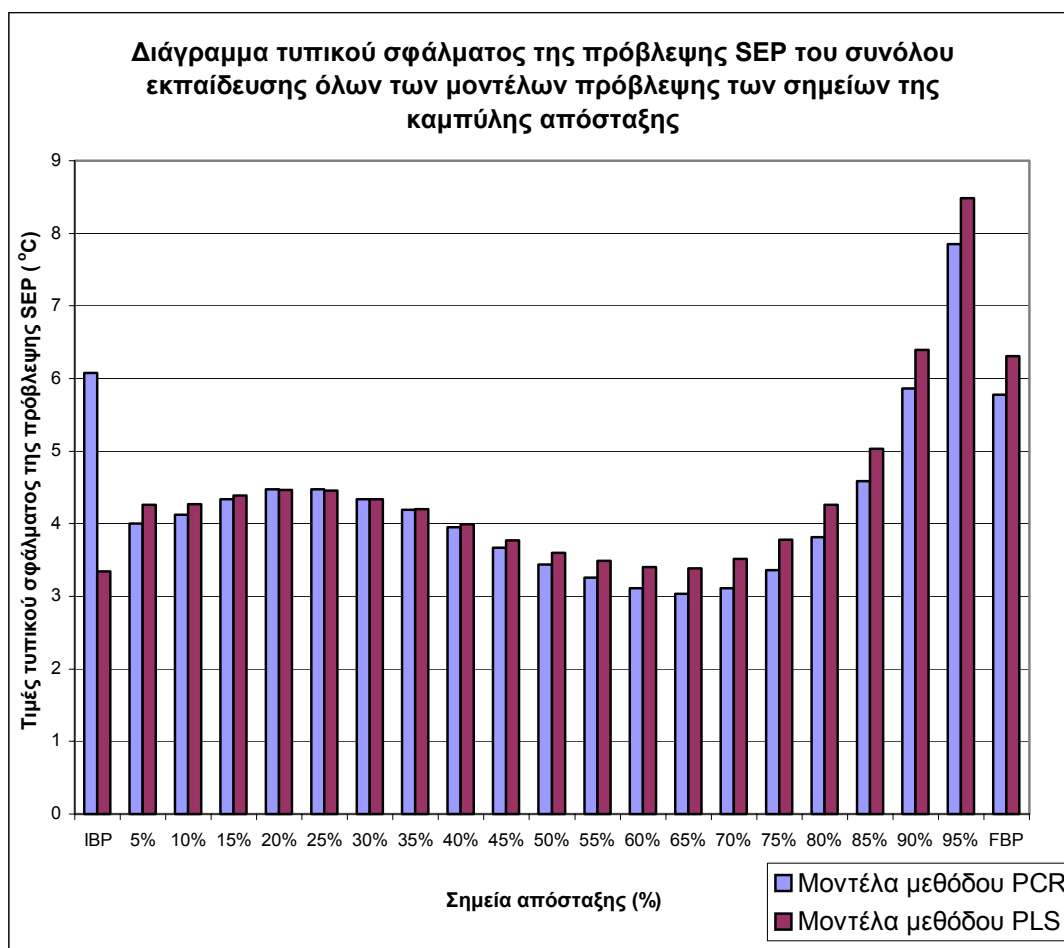
Διάγραμμα 7.70



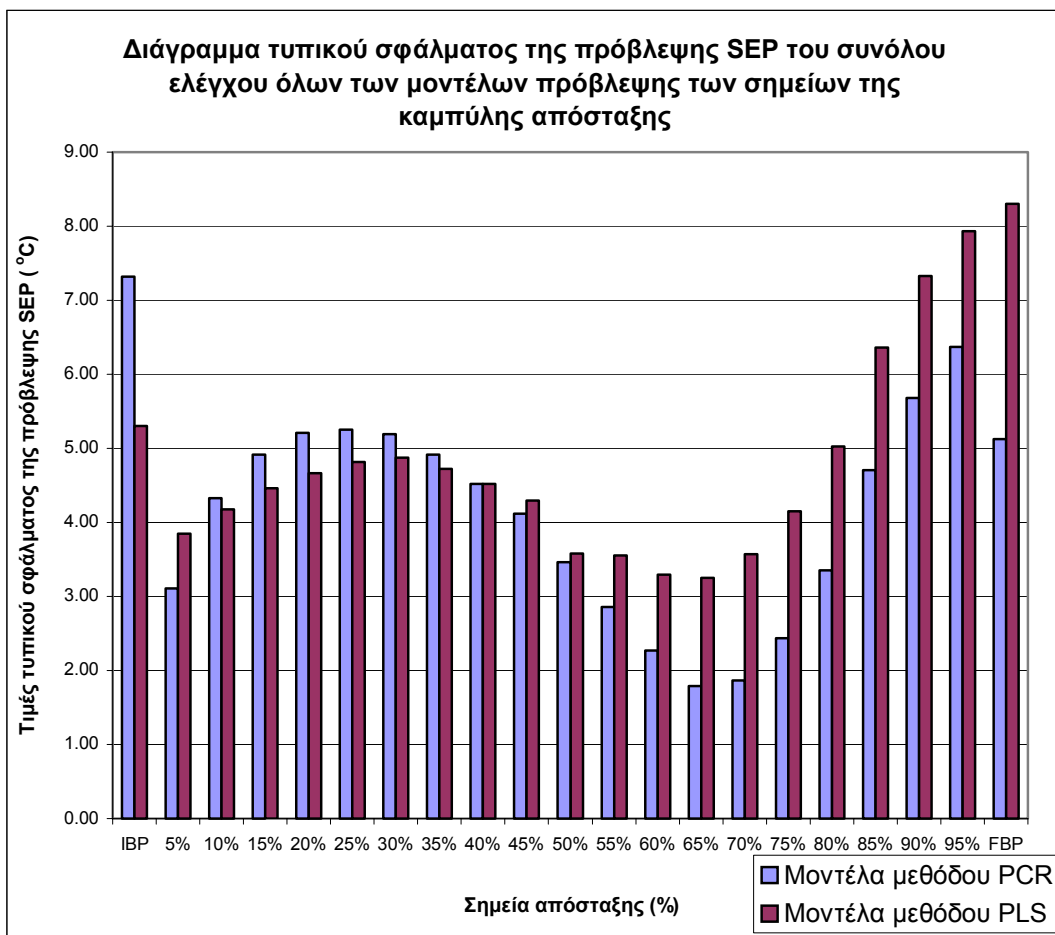
#### 7.1.5.4 Συνόψιση των αποτελεσμάτων των μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης που παρουσιάστηκαν για τα σημεία της καμπύλης απόσταξης, παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα 7.71 και 7.72, όπου απεικονίζονται οι τιμές του τυπικού σφάλματος της πρόβλεψης SEP των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου όλων των μοντέλων, που δημιουργήθηκαν και με τις δύο πολυπαραμετρικές μεθόδους :

Διάγραμμα 7.71



Διάγραμμα 7.72



## 7.2 Μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων με τεχνητά νευρωνικά δίκτυα

Σε αυτήν παράγραφο της εργασίας θα γίνει αναφορά στα τεχνικά χαρακτηριστικά και τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων που δημιουργήθηκαν με τεχνητά νευρωνικά δίκτυα. Τα μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων που δημιουργήθηκαν με ΤΝΔ παρουσίασαν αξιόλογα αποτελέσματα που πλησίαζαν ικανοποιητικά τις ακρίβειες των πρότυπων μεθόδων.

Υπενθυμίζεται ότι όλα τα μοντέλα πρόβλεψης ιδιοτήτων της παρούσας εργασίας που δημιουργήθηκαν με ΤΝΔ κάνουν χρήση φασματικών δεδομένων από τις ίδιες περιοχές και χρησιμοποιούν την ίδια αρχιτεκτονική.

### 7.2.1 Μοντέλο πρόβλεψης ειδικού βάρους (sp. gr.)

Κατά την δημιουργία του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους με το τεχνητό νευρωνικό δίκτυο, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 88 δείγματα για την εκπαίδευση και τον έλεγχο του. Τα δείγματα αυτά είναι όλα τα διαθέσιμα δείγματα της εργασίας αυτής. Τα αποτελέσματα που παρουσίασε το μοντέλο ήταν πολύ ικανοποιητικά και η ακρίβεια της πρόβλεψης προσεγγίζει αρκετά τα μεγέθη ακρίβειας της πρότυπης μεθόδου ASTM-D1298.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους sp.gr. με το ΤΝΔ είναι:

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου από την μονάδα υδροαποθείωσης
- 26 δείγματα ντήζελ εξόδου από την μονάδα υδροαποθείωσης
- 9 δείγματα gasoil
- 9 δείγματα diesel oil
- 5 δείγματα kerosene
- 10 δείγματα LCO (Light Cycle Oil)
- 1 δείγμα LVGO (Light Vacuum Gas oil)
- 4 δείγματα τελικού ντήζελ από δεξαμενές αποθήκευσης (tanks)



-3 δείγματα HGO (Heavy Gas Oil)

-1 δείγμα jet fuel

Τα HGO και το jet fuel παρόλο που δεν αποτελούν συστατικά κλάσματα του ντίζελ, τα δείγματα τους χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή του μοντέλου του ειδικού βάρους καθώς οι τιμές φασματικής απορρόφησης και του ειδικού βάρους που παρουσιάζουν είναι παραπλήσιες με αυτές του ντίζελ και των συστατικών του κλασμάτων και δεν προκαλούν προβλήματα στο μοντέλο της πρόβλεψης.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους που δημιουργήθηκε με ΤΝΔ δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

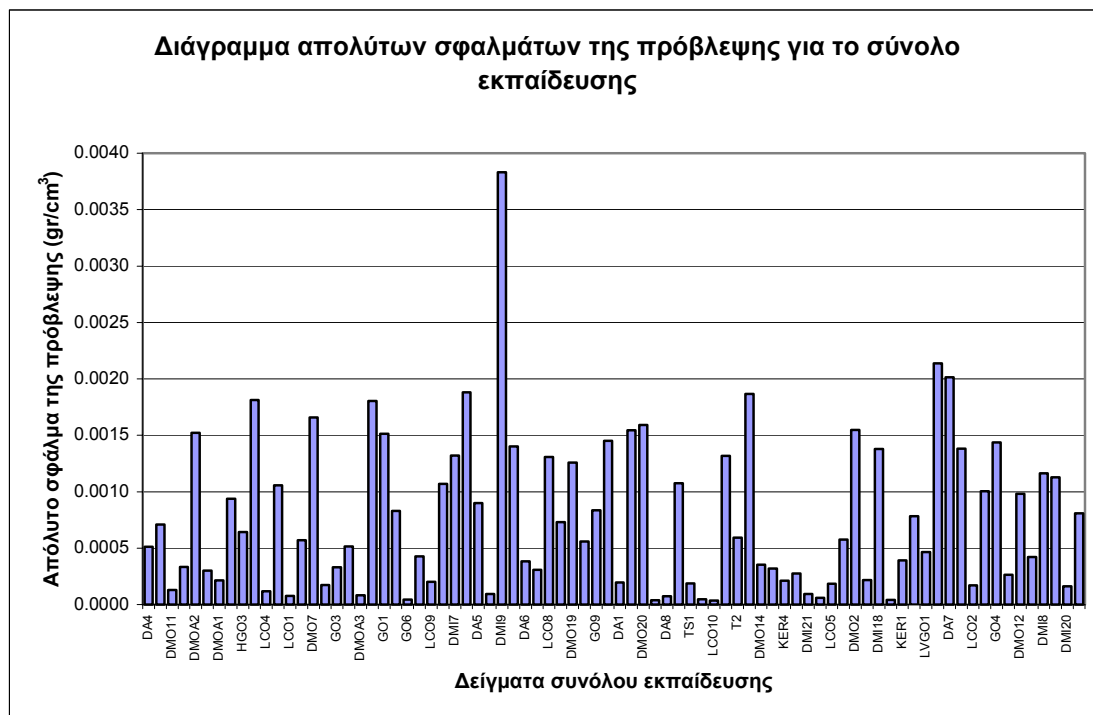
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.22</b>	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ SP.GR. ΜΕ ΤΝΔ	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	80
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	8
Εύρος τιμών ειδικού βάρους sp.gr. όλων των δειγμάτων (gr/cm <sup>3</sup> )	0.7844-0.9950
Συναρτήσεις μεταφοράς	
1ου ενδιάμεσου επιπέδου	tansig
2ου ενδιάμεσου επιπέδου	tansig
επιπέδου εξόδου	purelin
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-1298 (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0005
Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-1298 (gr/cm <sup>3</sup> )	0.0012

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους sp.gr. που δημιουργήθηκε με ΤΝΔ, για τα σύνολα των δειγμάτων εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

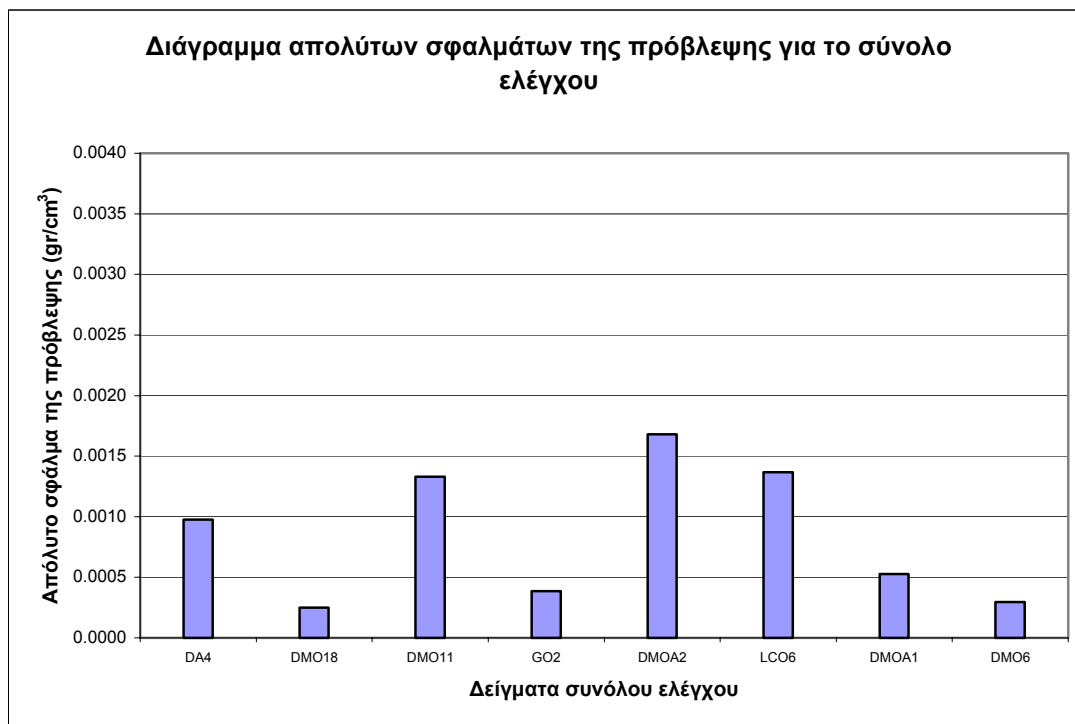
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.23					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ SP. GR. ΜΕ ΤΝΔ					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης
	MAEP	SEP	RMSEP	MinAEP	MaxAEP
	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )
Σύνολο εκπαίδευσης	0.0008	0.0010	0.0010	0.0000	0.0038
Σύνολο ελέγχου	0.0009	0.0010	0.0010	0.0002	0.0017

Στα παρακάτω διαγράμματα 7.73 και 7.74 δίνονται οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων της πρόβλεψης των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.73

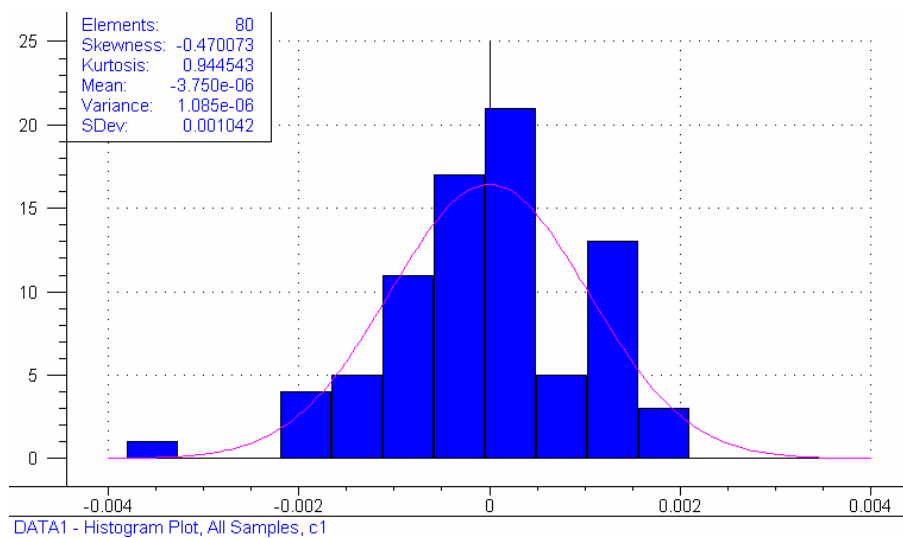


Διάγραμμα 7.74

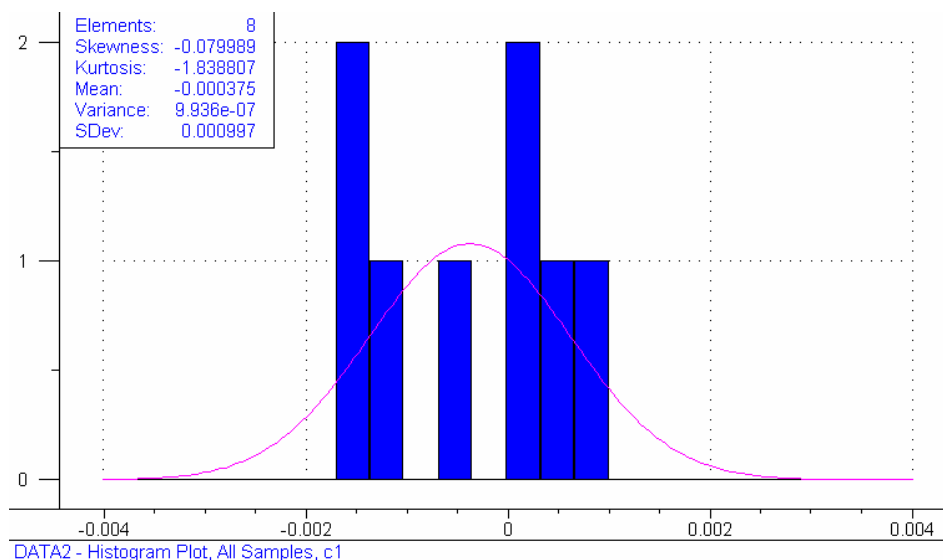


Οι κατανομές των σφαλμάτων της πρόβλεψης για τα δείγματα του συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.75 και 7.76:

Διάγραμμα 7.75



Διάγραμμα 7.76



### 7.2.2 Μοντέλο πρόβλεψης του σημείου θολώσεως (CL.P.)

Κατά την δημιουργία του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως με τεχνητό νευρωνικό δίκτυο, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 55 δείγματα για την εκπαίδευση και τον έλεγχο του. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης του μοντέλου είναι εξαιρετικά και οι ακρίβειες της πρόβλεψης που επιτυγχάνει είναι ιδιαίτερες ικανοποιητικές.

Αναλυτικά, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. με ΤΝΔ είναι:

- 20 δείγματα ντήζελ εισόδου από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης
- 26 δείγματα εξόδου από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης
- 9 δείγματα diesel oil

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. που δημιουργήθηκε με ΤΝΔ παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.24</b>	
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΘΟΛΩΣΕΩΣ CL.P. ΜΕ ΤΝΔ	
Αριθμός δειγμάτων συνόλου εκπαίδευσης	50
Αριθμός δειγμάτων συνόλου ελέγχου	5
Εύρος τιμών του σημείου θολώσεως CL.P. όλων των δειγμάτων (°C)	-9 --- +17
Συναρτήσεις μεταφοράς	
1ο ενδιάμεσο επίπεδο	tansig
2ο ενδιάμεσο επίπεδο	tansig
επίπεδο εξόδου	purelin
Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-2500 (°C)	2.0
Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-2500 (°C)	4.0

Τα αποτελέσματα του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου θολώσεως CL.P. που δημιουργήθηκε με ΤΝΔ, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 7.25:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.25</b>					
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΘΟΛΩΣΕΩΣ CL.P. ΜΕ ΤΝΔ					
	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MAEP ( C)	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης SEP ( C)	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης RMSEP ( C)	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MinAEP ( C)	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης MaxAEP ( C)
Σύνολο εκπαίδευσης (Training set)	0.49	0.62	0.62	0.0	1.7
Σύνολο ελέγχου (Test set)	0.37	0.45	0.43	0.1	0.7

Στα διαγράμματα 7.77 και 7.78 δίνονται οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων της πρόβλεψης των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.77

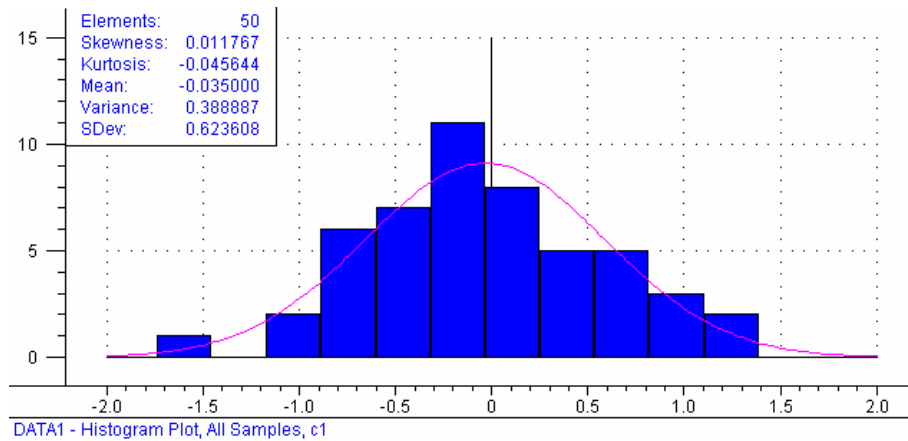


Διάγραμμα 7.78

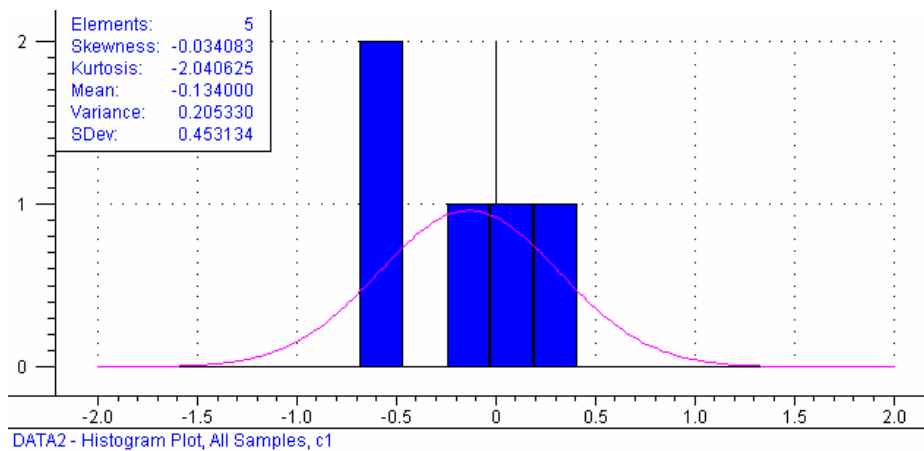


Οι κατανομές των σφαλμάτων της πρόβλεψης για τα δείγματα των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.79 και 7.80 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.79



Διάγραμμα 7.80



### 7.2.3 Μοντέλο πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης

Για την κατασκευή του μοντέλου πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης με ΤΝΔ χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 52 διαθέσιμα δείγματα ντήζελ και συστατικών του κλασμάτων. Για κάθε σημείο απόσταξης δημιουργήθηκε ένα μοντέλο πρόβλεψης με

TNΔ και όλα μαζί τα επιμέρους αυτά μοντέλα συγκεντρώθηκαν σε ένα ενιαίο τελικό μοντέλο πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης, το οποίο δημιουργήθηκε σε λογιστικό φύλλο του EXCEL. Ουσιαστικά, το μοντέλο πρόβλεψης της καμπύλης απόσταξης, που δημιουργήθηκε με TNΔ, αποτελείται από 21 επιμέρους μοντέλα πρόβλεψης σημείων απόσταξης. Οι ακρίβειες της πρόβλεψης που επιτυγχάνονται είναι αρκετά ικανοποιητικές για τα περισσότερα σημεία απόσταξης και προσεγγίζουν τα μεγέθη ακρίβειας της πρότυπης μεθόδου ASTM D-86.

Αναλυτικά τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των επιμέρους μοντέλων πρόβλεψης των σημείων απόσταξης με TNΔ είναι:

- 19 δείγματα ντίζελ εισόδου από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης
- 24 δείγματα ντίζελ εξόδου από την μονάδα υδρογονοαποθείωσης
- 9 δείγματα diesel oil

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στο σχηματισμό των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου των TNΔ των μοντέλων πρόβλεψης, ήταν κοινά και στα 21 επιμέρους μοντέλα των σημείων απόσταξης.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά των TNΔ των επιμέρους μοντέλων πρόβλεψης των σημείων της καμπύλης απόσταξης δίνονται στους πίνακες 7.26α, 7.26β και 7.26γ:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.26α</b>	
Αριθμός δειγμάτων συνόλων εκπαίδευσης	Αριθμός δειγμάτων συνόλων ελέγχου
52	4



<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.26β</b>			
Σημεία απόσταξης	Εύρος τιμών των σημείων απόσταξης του συνόλου των δειγμάτων	Επαναληψιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-86	Αναπαραγωγιμότητα πρότυπης μεθόδου ASTM D-86
(%)	(°C)	(°C)	(°C)
IBP	155-231	3.5	8.5
5%	211-287	7.3	16.5
10%	218-301	6.4	12.7
15%	225-312	3.7	9.8
20%	231-319	3.2	8.5
25%	236-325	2.9	7.7
30%	241-330	2.8	7.3
35%	246-333	2.7	7.1
40%	251-338	2.7	7.0
45%	256-341	2.7	7.0
50%	262-345	2.7	7.1
55%	267-348	2.8	7.3
60%	273-352	2.9	7.5
65%	280-356	3.0	7.9
70%	287-360	3.2	8.4
75%	295-365	3.5	9.2
80%	304-370	3.9	8.1
85%	314-377	3.6	8.1
90%	328-387	3.6	7.8
95%	347-401	4.7	10.4
FBP	359-407	3.5	10.5

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.26γ</b>				
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ-ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ				
Σημείο απόσταξης	Επίπεδο εισόδου	1ο ενδιάμεσο επίπεδο	2ο ενδιάμεσο επίπεδο	Επίπεδο εξόδου
(%)				
IBP	-	logsig	logsig	purelin
5%	-	tansig	tansig	purelin
10%	-	tansig	tansig	purelin
15%	-	tansig	tansig	purelin
20%	-	tansig	tansig	purelin
25%	-	tansig	tansig	purelin
30%	-	tansig	tansig	purelin

35%	-	tansig	tansig	purelin
40%	-	tansig	tansig	purelin
45%	-	tansig	tansig	purelin
50%	-	tansig	tansig	purelin
55%	-	logsig	logsig	purelin
60%	-	tansig	tansig	purelin
65%	-	tansig	tansig	purelin
70%	-	tansig	tansig	purelin
75%	-	tansig	tansig	purelin
80%	-	tansig	tansig	purelin
85%	-	logsig	logsig	purelin
90%	-	tansig	tansig	purelin
95%	-	logsig	logsig	purelin
FBP	-	logsig	logsig	purelin

Τα μεγέθη ακρίβειας της πρότυπης μεθόδου απόσταξης προκύπτουν από κατάλληλα νομογράμματα και τύπους που αναφέρονται στα βιβλία των πρότυπων μεθόδων της ASTM. [8] (Παράρτημα)

Τα αποτελέσματα των επιμέρους μοντέλων πρόβλεψης των σημείων απόσταξης που δημιουργήθηκαν με ΤΝΔ, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στον πίνακα 7.27:

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.27						
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΩΝ ΣΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ ΤΝΔ						
Σημείο απόσταξης	Σύνολο εκπαίδευσης και ελέγχου	Μέσο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης	Μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης	Ελάχιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης	Μέγιστο απόλυτο σφάλμα της πρόβλεψης
		MAEP	SEP	RMSEP	MinAEP	MaxAEP
(%)		( C )	( C )	( C )	( C )	( C )
IBP	Σύνολο εκπαίδευσης	1.23	1.70	1.69	0.04	4.73
	Σύνολο ελέγχου	2.58	2.68	3.47	0.69	6.48
5%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.05	1.44	1.43	0.01	4.03
	Σύνολο ελέγχου	1.37	1.59	1.64	0.27	2.37
10%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.80	1.08	1.07	0.02	3.07

	Σύνολο ελέγχου	1.03	1.01	1.06	0.77	1.26
15%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.84	1.19	1.17	0.01	4.20
	Σύνολο ελέγχου	1.40	1.36	1.75	0.22	3.04
20%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.34	1.69	1.67	0.11	3.87
	Σύνολο ελέγχου	1.66	1.56	2.14	0.14	3.80
25%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.94	1.22	1.21	0.02	2.63
	Σύνολο ελέγχου	0.50	0.63	0.56	0.10	0.80
30%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.90	1.23	1.22	0.03	3.89
	Σύνολο ελέγχου	1.80	1.27	2.11	0.11	3.19
35%	Σύνολο εκπαίδευσης	5.19	1.40	5.37	1.32	8.59
	Σύνολο ελέγχου	4.29	1.73	4.54	2.16	6.37
40%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.16	1.66	1.65	0.19	6.22
	Σύνολο ελέγχου	2.52	1.48	2.83	0.94	4.51
45%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.99	1.29	1.28	0.06	3.33
	Σύνολο ελέγχου	2.11	1.91	2.57	0.29	3.98
50%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.00	1.34	1.33	0.03	3.40
	Σύνολο ελέγχου	1.78	2.12	2.21	0.38	3.90
55%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.98	1.20	1.19	0.06	3.08
	Σύνολο ελέγχου	1.48	2.28	2.00	0.19	3.65
60%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.91	1.23	1.15	0.01	3.55
	Σύνολο ελέγχου	1.17	1.15	1.38	0.42	2.20
65%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.02	1.26	1.24	0.07	2.94
	Σύνολο ελέγχου	0.85	0.92	1.16	0.00	2.07
70%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.93	1.17	1.15	0.00	2.19
	Σύνολο ελέγχου	1.06	1.47	1.28	0.03	1.82
75%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.06	1.37	1.35	0.05	3.82
	Σύνολο ελέγχου	1.20	1.29	1.44	0.26	2.10
80%	Σύνολο εκπαίδευσης	1.02	1.25	1.24	0.07	2.73
	Σύνολο ελέγχου	0.67	1.06	1.06	0.10	2.09
85%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.82	1.19	1.17	0.03	3.08
	Σύνολο ελέγχου	0.95	1.01	1.19	0.09	4.28
90%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.44	0.68	0.67	0.00	2.84
	Σύνολο ελέγχου	1.33	2.10	1.86	0.09	3.22
95%	Σύνολο εκπαίδευσης	0.70	0.97	0.96	0.01	3.49
	Σύνολο ελέγχου	2.69	1.28	2.91	1.10	4.02
FBP	Σύνολο εκπαίδευσης	0.51	0.82	0.81	0.01	2.99
	Σύνολο ελέγχου	0.36	0.49	0.46	0.03	0.81

Για λόγους οικονομίας κειμένου δεν θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα των απολύτων τιμών και των κατανομών των σφαλμάτων όλων μοντέλων των σημείων απόσταξης. Γι' αυτό τον σκοπό επιλέχθηκε η παρουσίαση των μοντέλων πρόβλεψης ορισμένων μόνο εκ των σημαντικότερων σημείων απόσταξης, που είναι το IBP, το 10%, 50%, 85% και FBP. Για τις απόλυτες τιμές και τις κατανομές των σφαλμάτων των μοντέλων πρόβλεψης των σημαντικότερων σημείων απόσταξης δίνονται τα ακόλουθα:

#### *-Αρχικό σημείο ζέσεως IBP*

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων της πρόβλεψης για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP, δίνονται στα διαγράμματα 7.81 και 7.82 αντιστοίχως:

Διάγραμμα 7.81

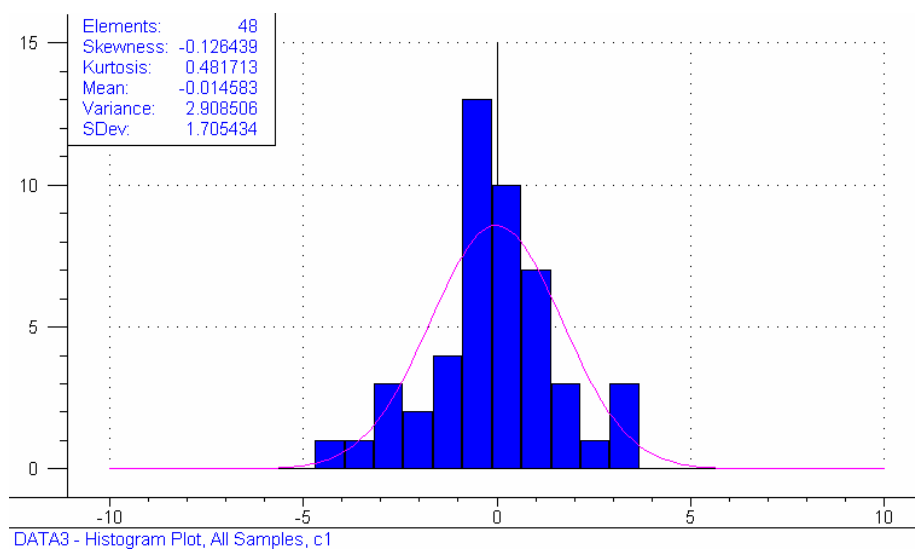


Διάγραμμα 7.82

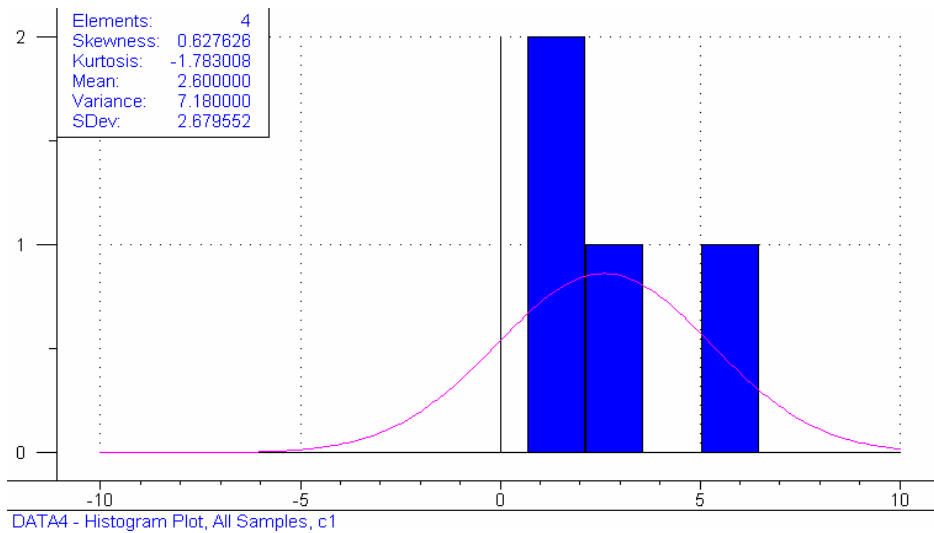


Οι κατανομές των σφαλμάτων της πρόβλεψης για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του αρχικού σημείου ζέσεως IBP, παρουσιάζονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.83 και 7.84:

Διάγραμμα 7.83



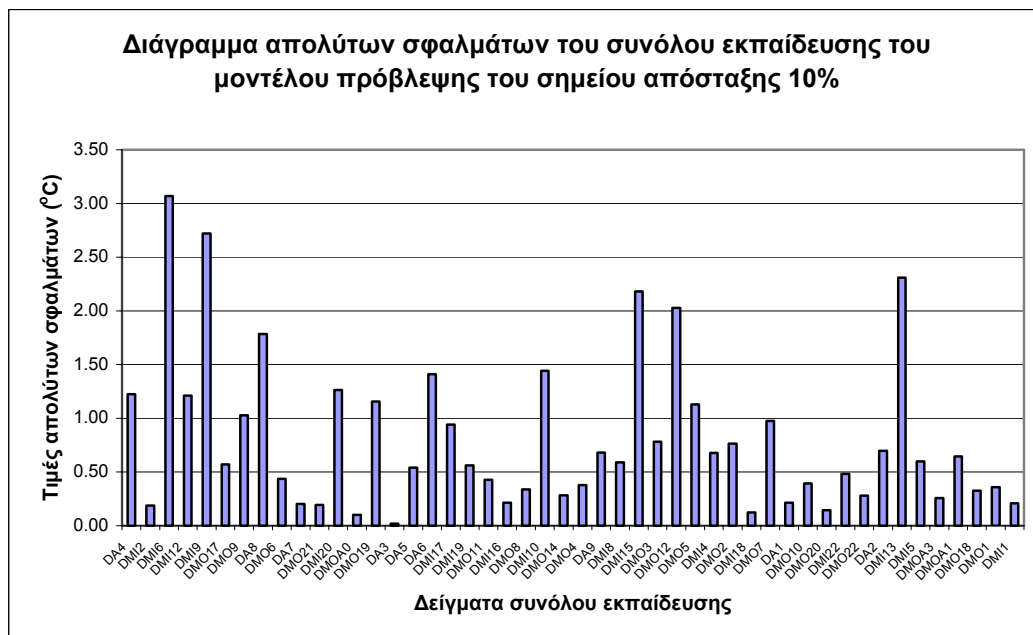
Διάγραμμα 7.84



#### -Σημείο απόσταξης 10%

Οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόσταξης στο οποίο γίνεται ανάκτηση του 10% του αρχικού δείγματος, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.85 και 7.86 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.85

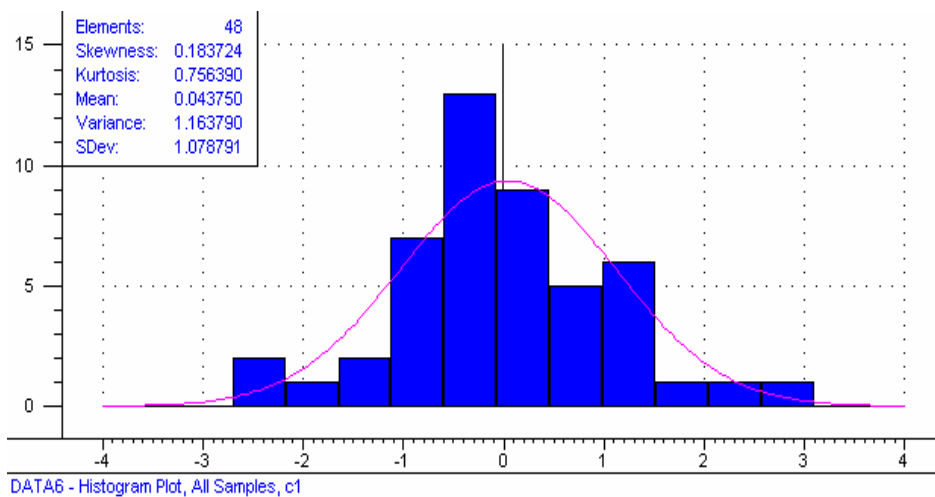


Διάγραμμα 7.86

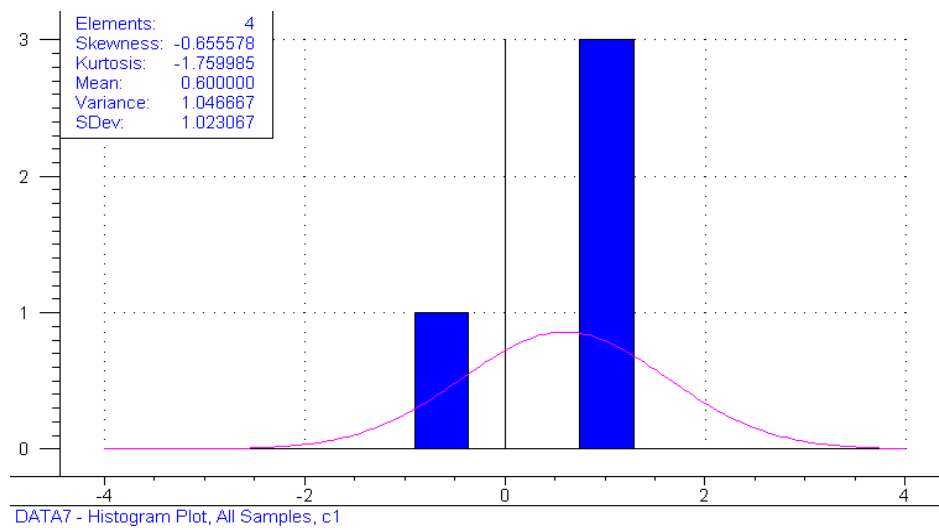


Οι κατανομές των σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόσταξης 10%, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.87 και 7.88 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.87



Διάγραμμα 7.88



#### -Σημείο απόσταξης 50%

Για το μοντέλο πρόβλεψης του σημείου απόσταξης, όπου γίνεται ανάκτηση του 50% του αρχικού δείγματος, οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7.89 και 7.90 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.89



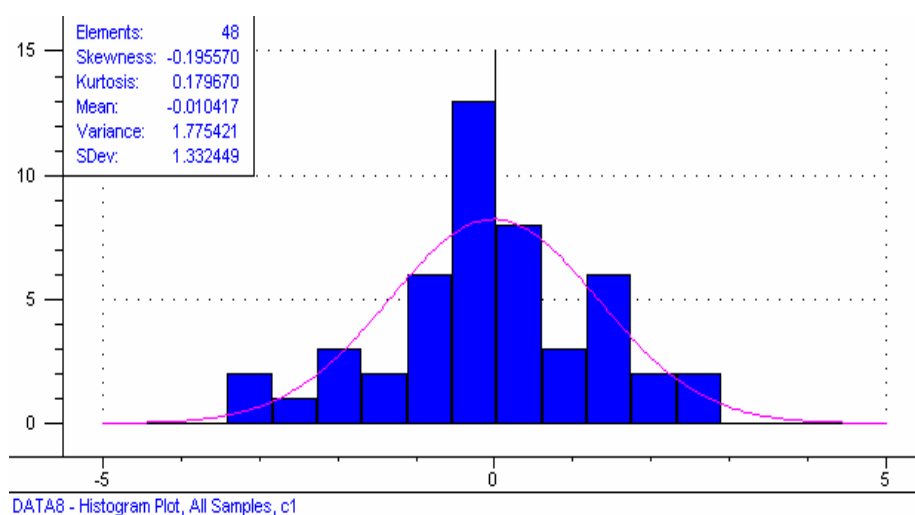


Διάγραμμα 7.90

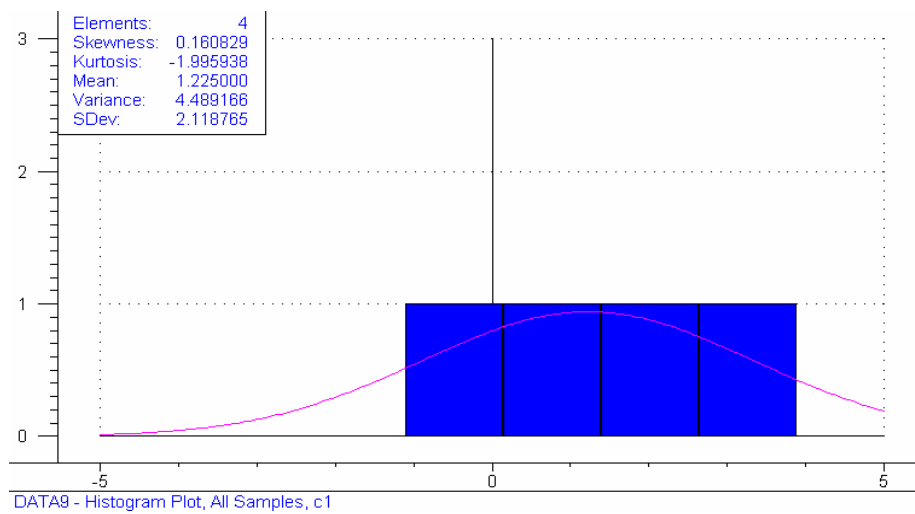


Οι κατανομές των σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόσταξης 50%, δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.91 και 7.92:

Διάγραμμα 7.91



Διάγραμμα 7.92



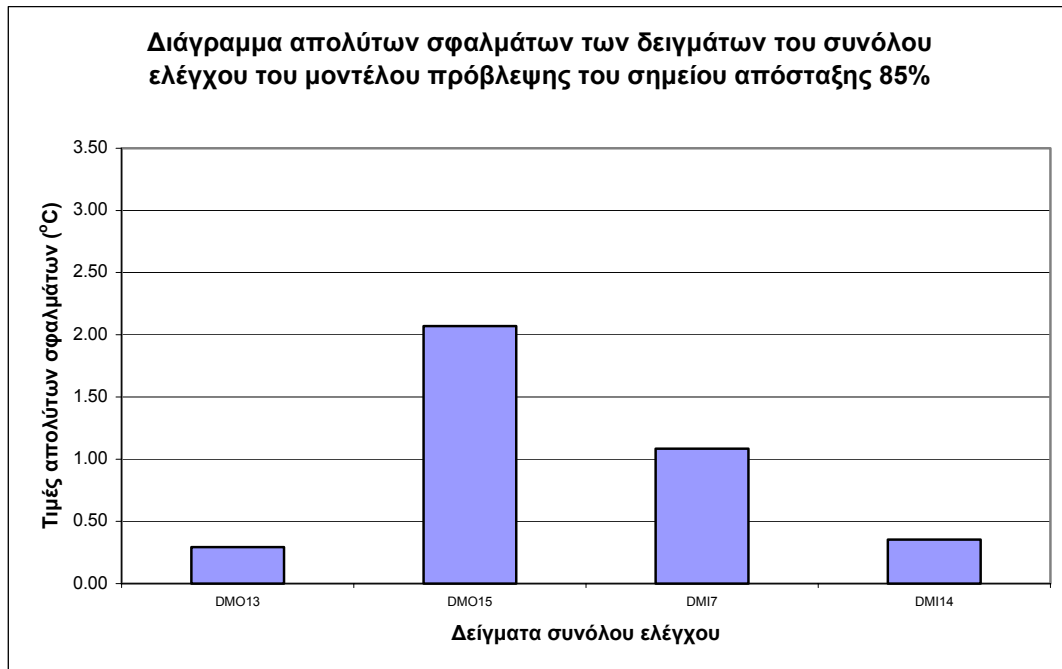
#### -Σημείο απόσταξης 85%

Για το μοντέλο πρόβλεψης του σημείου απόσταξης όπου ανακτάται το 85% του αρχικού δείγματος, οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων των δειγμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου δίνονται στα διαγράμματα 7.93 και 7.94 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.93

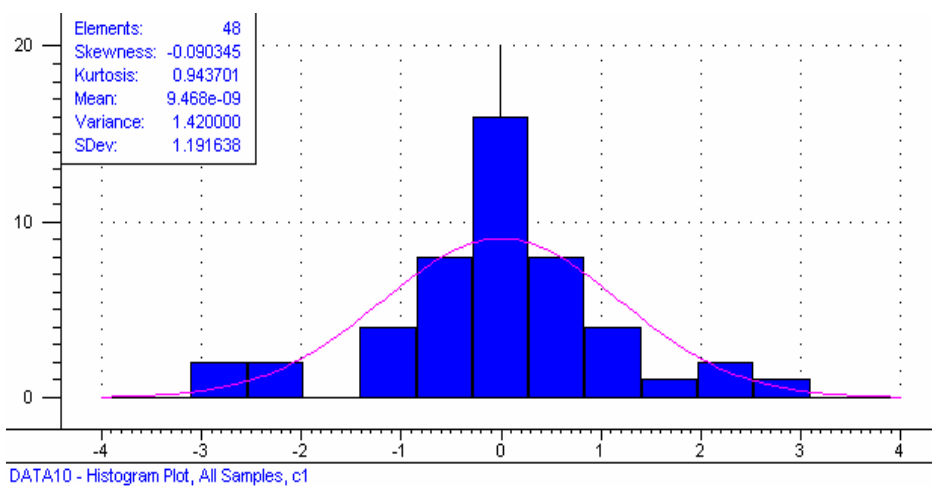


Διάγραμμα 7.94

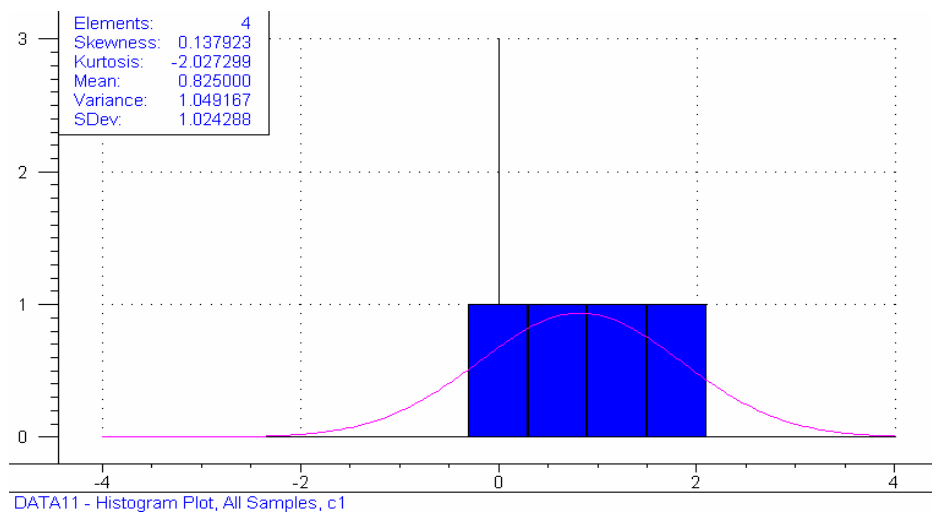


Οι κατανομές των σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του σημείου απόσταξης 85% δίνονται υπό μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.95 και 7.96 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.95



Διάγραμμα 7.96



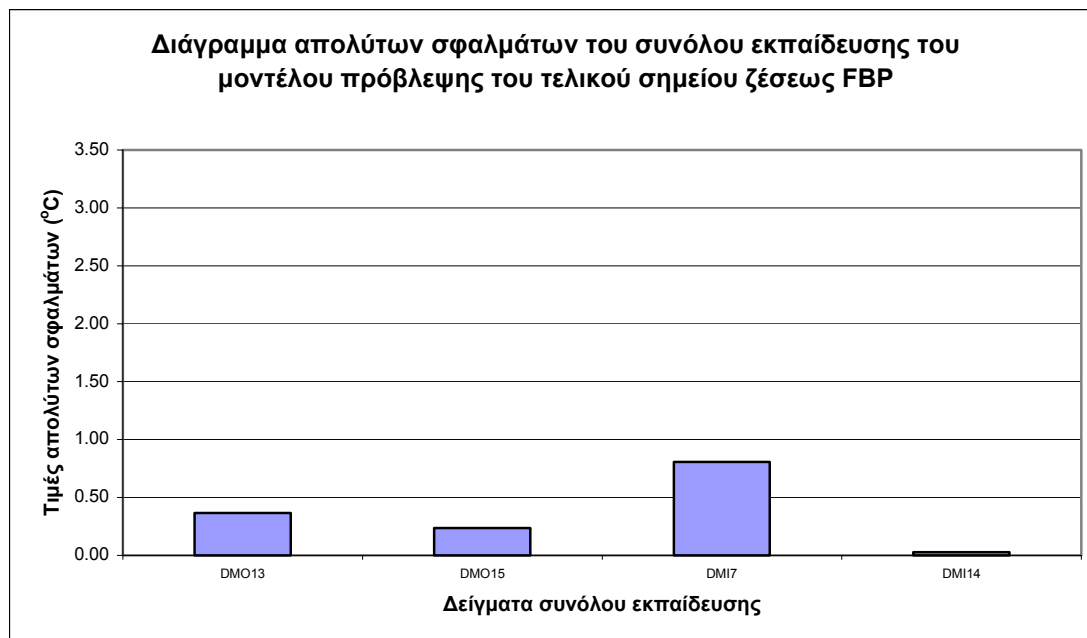
### -Τελικό σημείο ζέσεως FBP

Για το μοντέλο πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως της καμπύλης απόσταξης, οι τιμές των απολύτων σφαλμάτων της πρόβλεψης, για τα σύνολα εκπαίδευσης και ελέγχου, δίνονται στα διαγράμματα 7.97 και 7.98 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.97

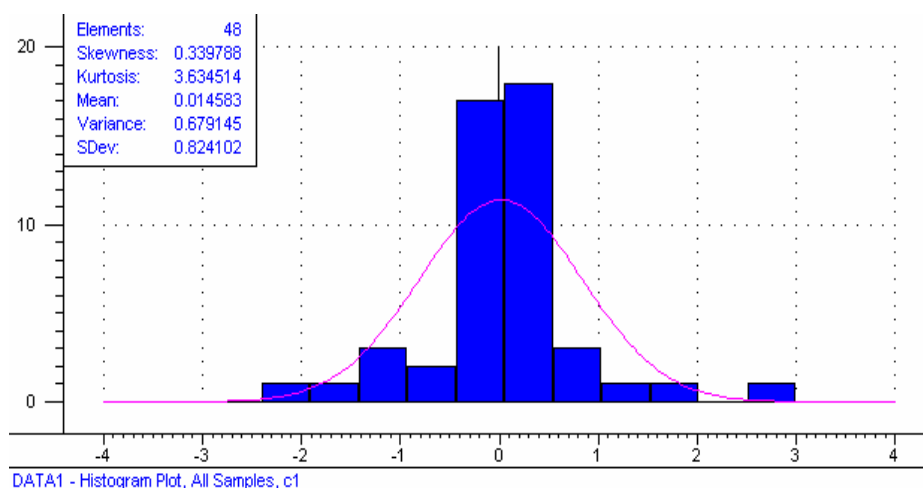


Διάγραμμα 7.98

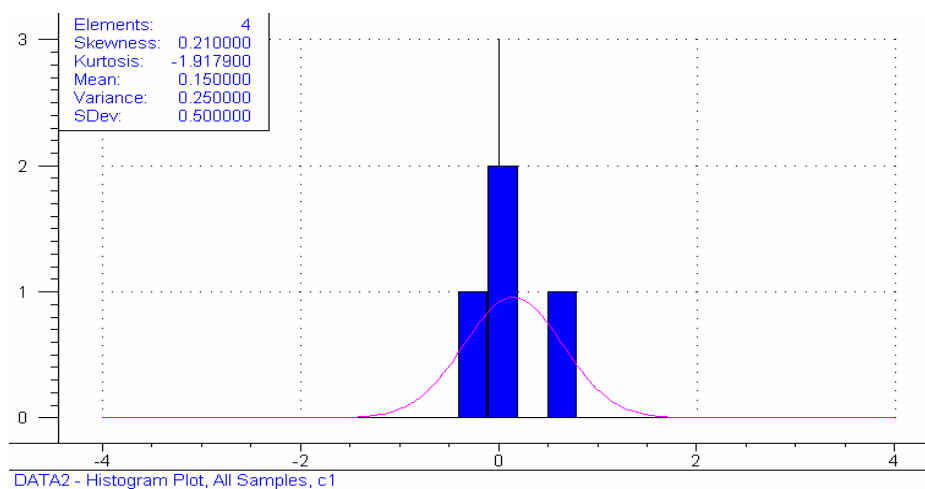


Οι κατανομές των σφαλμάτων των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου του μοντέλου πρόβλεψης του τελικού σημείου ζέσεως FBP, δίνονται υπο μορφή ιστογραμμάτων στα διαγράμματα 7.99 και 7.100 αντίστοιχα:

Διάγραμμα 7.99

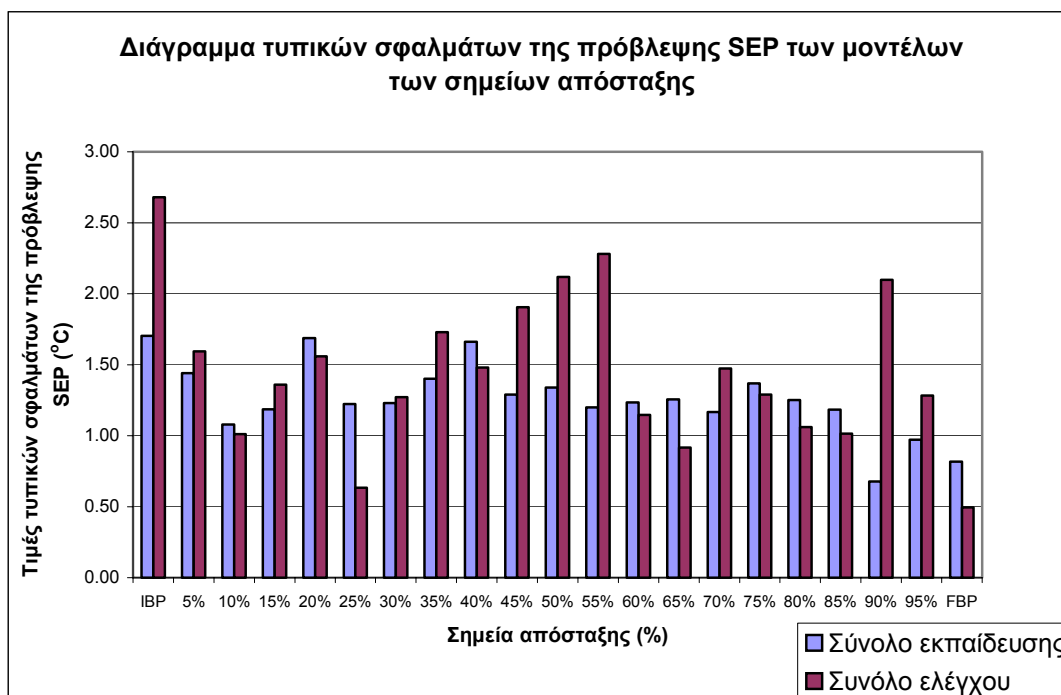


Διάγραμμα 7.100



Παρακάτω παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα, όπου απεικονίζονται τα τυπικά σφάλματα της πρόβλεψης SEP των συνόλων εκπαίδευσης και ελέγχου όλων των μοντέλων των σημείων απόσταξης που δημιουργήθηκαν με TNA:

Διάγραμμα 7.101



### 7.3 Συμπεράσματα των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων του ντήζελ

Από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μοντέλων πρόβλεψης των ιδιοτήτων του ντήζελ, είναι δυνατόν να συμπεράνει κανείς ότι, η συσχέτιση της φασματοσκοπίας του μέσου υπέρυθρου με τις τιμές των ιδιοτήτων του ντήζελ και των συστατικών του κλασμάτων είναι εφικτή και μπορεί να οδηγήσει σε πολύ καλά αποτελέσματα πρόβλεψης. Τόσο τα μοντέλα πρόβλεψης που δημιουργήθηκαν με τις πολυπαραμετρικές μεθόδους της PCR και της PLS, όσο και αυτά που δημιουργήθηκαν με ΤΝΔ, παρουσιάζουν αξιολογα αποτελέσματα και δίνουν καλές προσεγγίσεις των τιμών ιδιοτήτων του ντήζελ, με ακρίβειες που προσεγγίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό αυτές των πρότυπων μεθόδων μέτρησης.

Με την συσχέτιση της φασματικής απορρόφησης με τις τιμές των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, είναι εφικτή η δημιουργία αλγορίθμων-μοντέλων πρόβλεψης, που με βάση τα δεδομένα της φασματικής απορρόφησης στο μέσο υπέρυθρο IR, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την on-line μέτρηση των ιδιοτήτων στην γραμμή παραγωγής ενός διυλιστηρίου. Η σημασία αυτού του γεγονότος είναι μεγάλη καθώς με την άμεση και εύκολη μέτρηση των ιδιοτήτων αυτών, εξοικονομούνται χρονικοί και οικονομικοί πόροι από την παραγωγή του διυλιστηρίου.

Αξιολογώντας τα μοντέλα που δημιουργήθηκαν σε αυτή την εργασία, προκύπτει ότι τα αποτελέσματα πρόβλεψης που επιτυγχάνονται είναι πολύ ικανοποιητικά και συγκρινόμενα με αυτά των εργασιών που παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφική επισκόπηση είναι ακριβέστερα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το εύρος τιμών των ιδιοτήτων στο οποίο κινήθηκαν τα σύνολα εκπαίδευσης των μοντέλων αυτής της εργασίας ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με αυτά των εργασιών που παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφική επισκόπηση. Μέσα σε αυτά πρέπει να προστεθεί το γεγονός ότι, από την μελέτη αυτή της υπάρχουσας βιβλιογραφίας δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη παρομοίων εργασιών που να αφορούν την πρόβλεψη των ψυχρών ιδιοτήτων του ντήζελ από την συσχέτιση τους με φασματοσκοπικά δεδομένα απορρόφησης στο μέσο υπέρυθρο.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μοντέλων αυτής της εργασίας μεταξύ τους διαπιστώνεται ότι, τα μοντέλα που δημιουργήθηκαν με τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα, για τα σύνολα των δειγμάτων εκπαίδευσης που χρησιμοποιούν και για τις ιδιότητες που προβλέπουν, παρουσιάζουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα αντίστοιχα μοντέλα των πολυπαραμετρικών. Για τα μοντέλα πρόβλεψης που δημιουργήθηκαν με τις δύο πολυπαραμετρικές μεθόδους δεν είναι δυνατόν να καταλήξει κανείς σε γενικό συμπέρασμα για το ποια μέθοδος αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα στο σύνολο των ιδιοτήτων, καθώς σε κάθε ιδιότητα διαφέρει η απόδοση της κάθε μεθόδου.

Παρά τα ικανοποιητικά αποτελέσματα που παρουσίασαν τα μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων του ντήζελ αυτής της εργασίας, είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι, ο αριθμός των δειγμάτων του ντήζελ και των συστατικών τους κλασμάτων που συλλέχθηκαν, είναι σχετικά μικρός και δεν συμβάλλει στην σωστή και πλήρη ανάπτυξη των μοντέλων. Είναι σαφές πώς, ένας μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων, με σχετικά μεγαλύτερους και πιο ισορροπημένους πληθυσμούς σε δείγματα των συστατικών κλασμάτων του ντήζελ, θα οδηγούσε καλύτερα αποτελέσματα πρόβλεψης.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Παράδειγμα αλγορίθμου ενός ΤΝΔ της εργασίας

Παρακάτω παρατίθεται ένα παράδειγμα αλγοριθμικού κώδικα που χρησιμοποιήθηκε σε ένα ΤΝΔ της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τον κώδικα που χρησιμοποιήθηκε στην δημιουργία του ΤΝΔ του μοντέλου πρόβλεψης του ειδικού βάρους και είναι στην γλώσσα του λογισμικού πακέτου Matlab:

```
clear all
load D35.txt

d=D35;
d=d';
r=80;

x=d(1:end-1,1:r);
y=d(end,1:r);

xtest=d(1:end-1,r+1:end);
ytest=d(end,r+1:end);

[xn,minx,maxx,yn,miny,maxy]=premnmx(x,y);

testx=tramnmx(xtest,minx,maxx);
testy=tramnmx(ytest,miny,maxy);

VV.P=testx;
VV.T=testy;
VV.Pi=[];
VV.Ai=[];

net=newff(minmax(xn),[5 2 1],{'tansig','tansig','purelin'}, 'traingdx');

net.trainParam.epochs = 20000;

switch_flag=0;

while (switch_flag==0)
    % Store previously trained ANN
    net1 = net;
    % Typical training
    net = train(net,xn,yn);
```

```

resn=sim(net,xn);
restestn=sim(net,testx);
train_err=(norm(resn-yn))^2;
val_err1 = (norm(restestn-testy))^2;

fprintf('Training : %6.6f  Validation : %6.6f\n',train_err, val_err1);

an = input('Continue with typical training (Yes=1, No=2) ?');

if (an==2)
    switch_flag=1;
end
end

[net,tr] = train(net1,xn,yn,[],[],VV);

res=postmnmx(resn,miny,maxy);
restest=postmnmx(restestn,miny,maxy);

subplot(2,1,1)
plot(y-res)
subplot(2,1,2)
stem(ytest-restest)

a=input('save results(Y=1, N=2)? (1/2)');

switch a

case 1

pred=[res restest]';
qb=cell2mat(net.b);
qi=cell2mat(net.iw);
ql1=cell2mat(net.lw(2,1));
ql2=cell2mat(net.lw(3,2));

save pred.txt pred -ascii
save qb.txt qb -ascii
save qi.txt qi -ascii
save ql1.txt ql1 -ascii
save ql2.txt ql2 -ascii

case 2

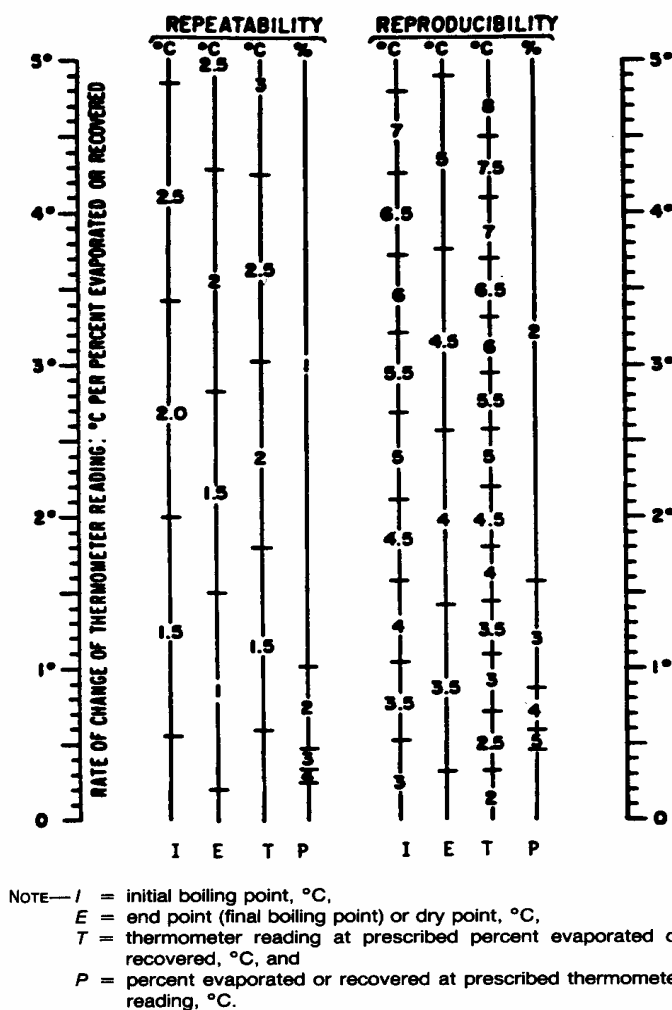
end

```

## Παράθεση νομογραμμάτων και τύπων των μεγεθών ακρίβειας της πρότυπης μεθόδου απόσταξης και του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου

### Νομογράμματα και τύποι της πρότυπης μεθόδου απόσταξης ASTM D-86

Το νομόγραμμα που διέπει τον προσδιορισμό των μεγεθών ακρίβειας των σημείων απόσταξης, με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D-86, δίνεται στο σχήμα 1:



Σχήμα 1: Νομόγραμμα μεγεθών ακρίβειας της πρότυπης μεθόδου ASTM D-86

Οι τύποι που διέπουν το παραπάνω νομόγραμμα δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1</b>		
ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΥΠΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ		
ΠΡΟΤΥΠΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ASTM D-86		
Σημείο απόσταξης	Επαναληψιμότητα Repeatability	Αναπαραγωγιμότητα Reproducibility
(%)	(°C)	(°C)
IBP	3.5	8.5
2%	3.5	2.6+1.92 S
5%	1.1+1.08 S	2.0+2.53 S
10%	1.2+1.42 S	3.0+2.64 S
Από 20% έως 70%	1.2+1.42 S	2.9+3.97 S
80%	1.2+1.42 S	3.0+2.64 S
Από 90% έως 95%	1.1+1.08 S	2.0+2.53 S
FBP	3.5	10.5

όπου το S δίνεται από τους τύπους:

Για το σημείο απόσταξης 5% είναι:  $S=C/V\%=0.1(T_{10}-T_{IBP})$

Για τα σημεία απόσταξης από 10% έως 80% είναι:  $S=C/V\%=0.05(T_{(V+10)}-T_{(V-10)})$

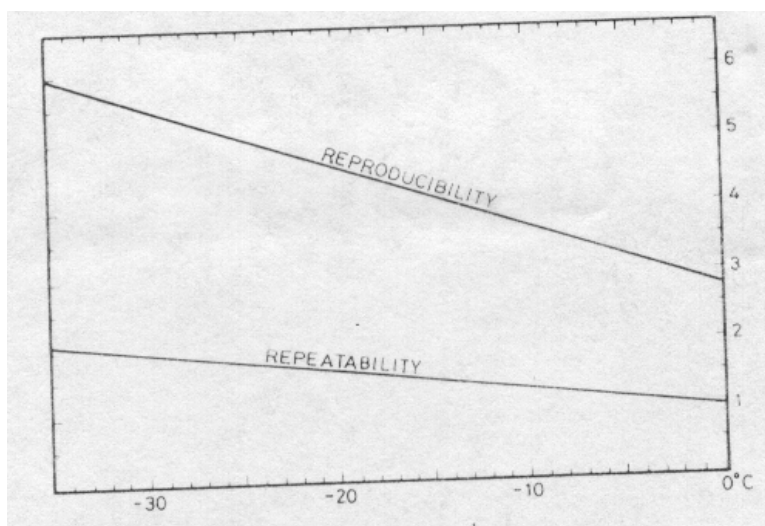
Για το σημείο απόσταξης 90% είναι:  $S=C/V\%=0.1(T_{90}-T_{80})$

Για το σημείο απόσταξης 95% είναι:  $S=C/V\%=0.2(T_{95}-T_{90})$

Το C/V % είναι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας συνάρτηση της ανάκτησης

Νομογράμματα και τύποι της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου IP-309

Το νομόγραμμα που δίνει τον προσδιορισμό των μεγεθών ακρίβειας της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου, δίνεται στο σχήμα 2:



Σχήμα 2: Νομόγραμμα προσδιορισμού των μεγεθών ακρίβειας της προσδιορισμού του σημείου αποφράξεως ψυχρού φίλτρου

Οι τύποι που διέπουν το παραπάνω νομόγραμμα είναι:

$$\text{Επαναληψιμότητα (Repeatability)} = 0.033(30-x)$$

$$\text{Αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility)} = 0.092(30-x)$$

όπου η  $x$  μέση τιμή των αποτελεσμάτων ενός συνόλου σημείων αποφράξεως ψυχρού φίλτρου, Σημειώνεται ότι για θερμοκρασίες κάτω των  $-35^{\circ}\text{C}$  τα παραπάνω μεγέθη δεν διασφαλίζονται.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Στουρνάς Σ., Λοής. Ε, Ζαννίκος Φ: «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 1997
- [2] Στουρνάς Σ., Λοής. Ε, Ζαννίκος Φ, Καρώνης Δ.: «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 2002
- [3] MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: « Γενικά περί δυλιστηρίων και σύντομη περιγραφή εγκαταστάσεων», Motor Oil 1986
- [4] MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Εγχειρίδιο λειτουργίας μονάδων παραγωγής καυσίμων και παραγωγής βενζινών», Motor Oil 1980
- [5] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Εγχειρίδιο λειτουργίας μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης FCC», Motor Oil 1986
- [6] Technipetrol TPL Spa Italia : «Manual of desulphurisation unit U-1500», Motor Oil 1995
- [7] AKZO NOBEL : « Manual of desulphurisation reactor R-1501», Motor Oil 1999
- [8] American Society for Testing and Materials (ASTM): «Annual book of ASTM standards» (1995), Volume 05.01, Petroleum products and Lubricants: D 56-D-2596
- [9] The Petroleum Institute (IP): «Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products» (1995), Methods IP-281-409
- [10] MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Περιγραφή μεθόδων αναλύσεων χημείου», Τόμοι Α΄ και Β΄, Motor Oil 1984
- [11] Speight J. G.: «Handbook of Petroleum Products Analysis», Wiley Interscience, INC, Publication, New Jersey 2002

- [12] Pecsock R., Shields D., Cairns T., McWilliam I: «Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Απόδοση στα Ελληνικά: Σ. Βολιώτης, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980
- [13] Πασαδάκης Ν.: «Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών», Σημειώσεις Μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2003
- [14] Χατζηιωάννου Θ.Μ., Κούππαρη Μ.Α.: «Ενόργανη Ανάλυση», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 1997
- [15] Kemp W : «Organic spectroscopy», The Macmillan Press, London 1991
- [16] Βαλαβανίδης Α.: « Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην ενόργανη χημεία», Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα 1990
- [17] Σταθερόπουλος Μ., Παππά Α.: «Χημειομετρία», Σημειώσεις Μαθήματος, Θέματα Σύγχρονης Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ, Αθήνα 1998
- [18] Πασαδάκης Ν.: «Εισαγωγή στην χημειομετρία» Σημειώσεις Μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2003
- [19]. Esbensen K. H.: «Multivariate data analysis in practice», October 2001, Camo Process AS
- [20] Geladi P., Kowalski B: Partial least-squares regression: A tutorial», Laboratory for chemometrics and center for process analytical chemistry, University of Washington, Analytica Chimica Acta, Volume 185(1986), Pages 1-17, Elsevier Science Publishers B.V.
- [21] Wold S., Esbensen K., Geladi P.: «Principal component Analysis», Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 2 (1987), Pages 37-52, Elsevier Science Publishers B.V.

- [22] Geladi P. Martens H.: «A calibration tutorial for spectral data. Part 1. Data pretreatment and principal component regression using Matlab», Journal of near infrared spectroscopy, Volume 4, Pages 225-242 (1996), NIR Publications 1996
- [23] Geladi P. Martens H., Hadjiiski L., Hopke P.: «A calibration tutorial for spectral data. Part 1. Partial least squares regression using Matlab and some neural network results», Journal of near infrared spectroscopy, Volume 4, Pages 243-255 (1996), NIR Publications 1996
- [24] «The Unscrambler Manual», Uncsrambler Version 7.5, Help documentation, CAMO
- [25] MATLAB: «Neural Network Tutorial », Matlab Help Documentation, Version 6.5 R13
- [26] Γκίκας Π.: «Ανάπτυξη Αλγορίθμων Δομικής Μάθησης και Εκτίμηση Εμπιστοσύνης Εξόδου σε Νευρωνικά Δίκτυα Ακτινικής Βάσης», Διπλωματική εργασία, Σχολή ΗΜ&ΜΥ, Ε.Μ.Π., 2003
- [27] Αδαμίδης Π., Χαλκιάς Π.: « Εισαγωγή στα νευρωνικά Δίκτυα», Σημειώσεις Μαθήματος, Τμήμα Εφαρμοσμένης Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη 1999
- [29] Workman J.: «A brief review of near infrared in petroleum products analysis», Journal of near spectroscopy, Volume 4, Pages 69-74 (1996), NIR Publications 1996
- [30] Fodor G., Kohl K.: «Analysis of middle distillates fuels by midband infrared spectroscopy», Energy & Fuels Volume 7, Pages 598-601, 1993
- [31] Sikora Z, Salacki W.: «Use of near infrared (NIR) spectroscopy to predict several physical and operating properties of oil fractions and diesel fuels», Petroleum and Coal, Volume 38, No 1, Pages 65-68



[31] Foulk S., DeSimas B., «Near-infrared (NIR) determination of key parameters for diesel fuels», *Process control and quality*, Volume 2, Pages 69-72, Elsevier Science Publishers B.V.

[32] Andrade J, Garrigues S, Guardia M., Gómez-Carracedo M., Prada D.: «Non-destructive and clean prediction of aviation fuel characteristics through Fourier transform-Raman spectroscopy and multivariate calibration», *Analytica Chimica Acta*, Volume 482, Issue 1, Pages 115-128, 2003, Elsevier Science Publishers B.V.

[33] Garrigues S, Andrade J., Guardia M., Prada D.: «Multivariate calibrations in Fourier transform infrared spectrometry for prediction of kerosene properties», *Analytica Chimica Acta* , Volume 317, Issue 1, Pages 95-105, 1995, Elsevier Science Publishers B.V.

[34] Gomez-Carracedo, Andrade J., Calvino M., Fernandez E., Prada D. Muniategui S.: «Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry», *Fuel*, Volume 82, Pages 1211-1218, 2003, Elsevier Science Publishers B.V.

[35] Chung H., Ku M.S., Lee J.S.: «Comparison of near and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene», *Vibrational spectroscopy*, Volume 20, Pages 155-163, 1999, Elsevier Science Publishers B.V.

[36] Yang H., Ring Z., Briker Y., McLean N., Friesen W. Fairbridge C.: «Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS», *Fuel*, Volume 81, Issue 1, January 2002, Pages 65-74, Elsevier Science Publishers B.V.

[37] Κορρές Δ , Αναστόπουλος Γ., Λοής Ε., Αλεξανδρίδης Α., Σαρίμβεης Η., Μπάφας Γ.: «A neural network approach to the prediction of diesel fuel lubricity», *Fuel*, Volume 81, Issue 10, July 2002, Pages 1243-1250, Elsevier Science Publishers B.V.