

*Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων*



Διπλωματική Εργασία

*Χημειομετρική πρόβλεψη ιδιοτήτων βενζινών από δεδομένα
υπέρυθρης φασματοσκοπίας*

Καρελιώτη Μαρουσώ Μαρία

Εξεταστική Επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος (Επιβλέπων), Καθηγητής

Ζερβάκης Μιχαήλ, Καθηγητής

Μαθιουδάκης Εμμανουήλ, Επίκουρος Καθηγητής

Χανιά

Ιούνιος 2015



Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εφαρμογή χημειομετρικών αλγορίθμων πρόβλεψης ιδιοτήτων δειγμάτων πετρελαιοειδών, με βάση το υπέρυθρο φάσμα τους. Χρησιμοποιήθηκαν φάσματα στο μέσο (mid-IR) και το εγγύς (near-IR) υπέρυθρο από ελαφρά κλάσματα πετρελαίου, τα οποία συμμετέχουν στην παραγωγή της εμπορικής βενζίνης. Η ιδιότητα που μοντελοποιήθηκε είναι ο αριθμός οκτανίων τους (Research Octane Number, RON). Για την ανάπτυξη των μοντέλων πρόβλεψης χρησιμοποιήθηκαν αλγόριθμοι Παλινδρόμησης Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Regression, PCR) και Παλινδρόμησης Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (Partial Least Squares Regression, PLS).

Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν 96 δείγματα κλασμάτων πετρελαίου για τα οποία υπήρχαν διαθέσιμες τιμές RON, στα οποία συλλέχθηκαν τα φάσματα τους (mid-IR και near-IR). Η ανάπτυξη των μοντέλων έγινε σε περιβάλλον Matlab, με προσαρμογή υφιστάμενου στο Εργαστήριο βασικού κώδικα επεξεργασίας δεδομένων. Αναπτύχθηκε ένας μεγάλος αριθμός μοντέλων, με χρήση των αλγορίθμων PCR και PLS, σε συνδυασμό με διαφορετικές τεχνικές προκατεργασίας φασμάτων. Η ακρίβεια πρόβλεψης των μοντέλων αξιολογήθηκε με βάση την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα της πρότυπης εργαστηριακής μεθόδου μέτρησης του αριθμού οκτανίων. Με βάση την αξιολόγηση αυτή αναδείχθηκε ότι τα βέλτιστα μοντέλα πρόβλεψης, τα οποία καλύπτουν τις απαιτήσεις ακρίβειας σε RON, ήταν αυτά που χρησιμοποιούν το φάσμα του εγγύς υπέρυθρου των κλασμάτων, σε συνδυασμό με τον αλγόριθμο PLS.



Εισαγωγή

Η βενζίνη αποτελεί την βασική πηγή κέρδους για την βιομηχανία πετρελαίου, δεδομένου ότι σε ένα εκσυγχρονισμένο διυλιστήριο μέχρι και 70% του ακατέργαστου αργού πετρελαίου που οδηγείται αρχικά σε κλασματική απόσταξη μετατρέπεται σε βενζίνη. Η βενζίνη παράγεται με μίξη διαφόρων κλασμάτων-προϊόντων μονάδων δευτερογενών διεργασιών εξευγενισμού των αρχικών κλασμάτων απόσταξης του πετρελαίου. Τυπικά κλάσματα ανάμιξης είναι τα προϊόντα καταλυτικής αναμόρφωσης και πυρόλυσης, ισομερισμού, αλκυλίωσης, καθώς ελαφρά κλάσματα κορυφής άλλων μονάδων (βουτάνια), τα οποία μαζί με άλλα βελτιωτικά πρόσθετα συμμετέχουν σε συνταγές μίξης, τέτοιες ώστε το τελικό προϊόν να πληρεί τις υπάρχουσες από την νομοθεσία προδιαγραφές ιδιοτήτων καθώς και τα περιβαλλοντικά πρότυπα.

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες της βενζίνης είναι ο αριθμός οκτανίων (Α.Ο.) ο οποίος αποτελεί και έναν από τους σημαντικότερους ποιοτικούς δείκτες της. Ο Α.Ο. χαρακτηρίζει το καύσιμο ως προς την αντικροτική του συμπεριφορά, δηλαδή την ικανότητά του να μη προκαλεί πρόωρη ανάφλεξη στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία ως Α.Ο. αναφέρεται ο ερευνητικός αριθμός οκτανίων (Research Octane Number), **RON** κατά τα πρότυπα της ASTM.

Μία σημαντική εφεδρεία των διυλιστηρίων για την εξασφάλιση των επιδιωκόμενων τιμών-στόχων του Α.Ο. είναι η βελτιστοποίηση της διαδικασίας μίξης των επιμέρους κλασμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της τελικής βενζίνης. Τόσο το κόστος, όσο και η διαθεσιμότητα των κλασμάτων αυτών ποικίλει όχι μόνο μεταξύ διυλιστηρίων, αλλά ακόμη και στο ίδιο διυλιστήριο σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, ενώ οι τιμές του Α.Ο. εξαρτώνται μη γραμμικά από την σύνθεση του μίγματος –εξάρτηση που αναφέρεται ως επίδραση μίξης (blend effect). Σήμερα είναι διαθέσιμα στην αγορά αυτοματοποιημένα συστήματα μίξης, τα οποία προσδιορίζουν με υπέρυθρους αναλυτές τον αριθμό οκτανίων των διαθέσιμων για μίξη κλασμάτων και καθορίζουν την αναλογία μίξης για την εξασφάλιση του Α.Ο.-στόχου, ικανοποιώντας ταυτόχρονα μια συνάρτηση ελαχιστοποίησης του κόστους. Τα συστήματα αυτά έχουν υψηλό κόστος εγκατάστασης και προσαρμογής σε κάθε διυλιστήριο. Ως εκ τούτου υπάρχει έντονο ενδιαφέρον από τις διυλιστηριακές μονάδες για ανάπτυξη αλγορίθμων πρόβλεψης του Α.Ο. που να χαρακτηρίζονται από την απαιτούμενη ακρίβεια και ευρωστία (διατήρηση της ακρίβειας πρόβλεψης κατά τις συνήθεις μεταβολές στην τροφοδοσία της μονάδας ανάμιξης) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε εντός (συνεχής κύκλος λειτουργίας) είτε εκτός της ροής παραγωγής στην μονάδα ανάμιξης.

Κατά την παρούσα μελέτη επιχειρήθηκε η ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης της τιμής του αριθμού οκτανίων RON σε ελαφρά κλάσματα πετρελαίου που συμμετέχουν στην παραγωγή εμπορικής βενζίνης με βάση το υπέρυθρο φάσμα τους στις περιοχές του μέσου (mid-IR) και εγγύς (near-IR) υπέρυθρου φάσματος.

Τέλος, στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μία περιγραφή των ιδιοτήτων της βενζίνης και ιδιαίτερα της αντικροτικής συμπεριφοράς της. Γίνεται επίσης αναλυτική περιγραφή των θεωρητικών εργαλείων, δηλαδή των χημειομετρικών μεθόδων ανάλυσης πολυπαραμετρικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν.

Ευχαριστίες

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

Κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής, η υποψήφια 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 θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, επιβλέποντα καθηγητή αυτής της διπλωματικής εργασίας, που με τις συμβουλές του και την πολύτιμη καθοδήγηση του, κατέστη δυνατή η εκπόνηση και η ολοκλήρωσή της.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον καθηγητή Ζερβάκη Μιχαήλ και στον επίκουρο καθηγητή Μαθιουδάκη Εμμανουήλ που είχαν την καλοσύνη να την αξιολογήσουν. Ιδιαίτερος, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω τον κύριο Μαθιουδάκη Εμμανουήλ για την πολύτιμη βοήθειά του στην κατανόηση του μαθηματικού υποβάθρου της εργασίας.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω την κα. Χαμηλάκη Ελένη για την καθοδήγησή της κατά την διαδικασία των εργαστηριακών αναλύσεων.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στους ανθρώπους της Motor Oil (Hellas), κ. Κοτσόκολο Παναγιώτη (Τμηματάρχη Χημείου), κ. Κοτσίφη Μανούσο (Χημικός Εργαστηρίου) και κα. Μαρία Καρυώτη που με την βοήθεια τους, τις γνώσεις τους και την ανοχή τους κατέστη δυνατή η εκπόνηση της δειγματοληψίας.



Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη | 3 |
| Εισαγωγή | 5 |
| Ευχαριστίες | 7 |
| Κεφάλαιο 1 ^ο | 11 |
| Βενζίνη | 11 |
| 1.1 Βενζίνη : Προϊόν διύλισης | 11 |
| 1.2 Τα συστατικά της βενζίνης | 13 |
| 1.3 Προδιαγραφές ποιότητας της Βενζίνης..... | 15 |
| 1.3.1 Πτητικότητα | 15 |
| 1.3.2 Χαρακτηριστικά Καύσης & Αντικροτική Συμπεριφορά | 16 |
| 1.3.3 Οξειδωτική Σταθερότητα | 16 |
| 1.3.4 Ανθεκτικότητα σε Διάβρωση..... | 17 |
| 1.3.5 Μόλυβδος & άλλα μεταλλικά αντικροτικά πρόσθετα | 17 |
| 1.3.6 Σύσταση Βενζίνης & Περιβαλλοντικοί Περιορισμοί..... | 18 |
| 1.3.7 Επιμόλυνση της Βενζίνης | 18 |
| 1.4 Μέθοδοι Παραγωγής Βενζίνης | 19 |
| 1.4.1 Διεργασίες Μετατροπής | 21 |
| 1.4.2 Εποικοδομητικές Διεργασίες | 22 |
| 1.4.3 Πυρολυτικές Διεργασίες..... | 22 |
| 1.5 Καύση της Βενζίνης & Αριθμός Οκτανίου | 23 |
| 1.5.1 Μηχανή Εσωτερικής Καύσης..... | 24 |
| 1.5.2 Αριθμός Οκτανίων και Αντικροτική Ικανότητα..... | 27 |
| Κεφάλαιο 2 ^ο | 33 |
| Φασματοσκοπία Υπερύθρου | 33 |
| 2.1 Γενικά | 33 |
| 2.2 Οργανολογία Υπερύθρου..... | 37 |
| 2.2.1 Αρχή λειτουργίας φασματόμετρου | 37 |
| 2.3 Φασματοσκοπία FT-IR | 39 |
| 2.4 Φασματοσκοπία NIR..... | 42 |
| Κεφάλαιο 3 ^ο | 45 |
| Χημειομετρία..... | 45 |
| 3.1 Εισαγωγή | 45 |
| 3.2 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA)..... | 47 |
| 3.2.1 Πίνακας Συνδιακύμανσης (Covariance Matrix) | 48 |
| 3.2.2 Διαγονοποίηση του Πίνακα Συνδιακύμανσης | 50 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.3 Διαγωνοποίηση του Πίνακα Συνδιακύμανσης με τη Μέθοδο των Ιδιοδιανυσμάτων..... | 51 |
| 3.2.4 Εφαρμογή της PCA με Singular Value Decomposition (SVD) | 53 |
| 3.2.5 Αλγόριθμος NIPALS..... | 57 |
| 3.3 Μέθοδοι Παλινδρόμησης | 58 |
| 3.3.1 Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση (MLR) | 60 |
| 3.3.2 Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών (PCR) | 63 |
| 3.3.3 Μέθοδος Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS)..... | 64 |
| Κεφάλαιο 4° | 67 |
| Δείγματα και Ποιοτικός Έλεγχος | 67 |
| 4.1 Περιγραφή δειγμάτων | 67 |
| 4.2 Ποιοτικός Έλεγχος (quality control) | 69 |
| 4.2.1 Ποιοτικός έλεγχος φασμάτων FT-IR | 69 |
| 4.2.2 Έλεγχος ποιότητας φασμάτων NIR | 77 |
| Κεφάλαιο 5° | 79 |
| Ανάπτυξη Μοντέλων..... | 79 |
| 5.1 Γενικά | 79 |
| 5.2 Μοντέλα Πρόβλεψης | 81 |
| 5.3 Σφάλματα πρόβλεψης (errors) | 87 |
| 5.3.1 Σφάλματα πρόβλεψης μοντέλων – FT-IR φάσμα | 88 |
| 5.3.2 Σφάλματα πρόβλεψης μοντέλων – NIR φάσμα | 90 |
| Κεφάλαιο 6° | 92 |
| Αξιολόγηση μοντέλων & Συμπεράσματα..... | 92 |
| Βιβλιογραφία..... | 97 |
| Παράρτημα..... | 99 |
| I. Μοντέλα φάσματος FT-IR..... | 99 |
| II. Μοντέλα φάσματος NIR | 135 |

Κεφάλαιο 1^ο

Βενζίνη

1.1 Βενζίνη : Προϊόν διύλισης

Η βενζίνη αποτελεί προϊόν επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Το αργό πετρέλαιο αποτελεί μίγμα υδρογονανθράκων, το οποίο διαχωρίζεται με κλασματική απόσταξη σε διάφορα κλάσματα, τα οποία αποτελούν επίσης μίγματα υδρογονανθράκων. Η σύσταση των κλασμάτων αυτών καθορίζεται από τα όρια της θερμοκρασίας απόσταξης. Το αρχικό ακατέργαστο προϊόν της πρωτογενούς αυτής φυσικής διεργασίας που προορίζεται για παραγωγή καυσίμων αυτοκίνησης ανέρχεται σε 30-40% του αργού πετρελαίου που αποστάζεται και αποτελεί την πρώτη ύλη, η οποία με περαιτέρω κατεργασία και ανάμιξη με άλλα συστατικά, δίνει το τελικό προϊόν που αναφέρεται ως βενζίνη (gasoline). Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κλάσματα της απόσταξης [2].

| Προϊόν απόσταξης | Σημείο βρασμού (°C) | Χρήσεις |
|---|---------------------|--|
| Αέρια | <40 | ✓ καύσιμο διυλιστηρίου ✓ υγραέριο LPG (Liquified petroleum gas) |
| Ελαφριά νάφθα (light naphtha) | 25-130 | ✓ βενζίνη ✓ διαλύτες |
| Βαριά νάφθα (Heavy naphtha) | 80-200 | ✓ βενζίνη ✓ διαλύτες ✓ καύσιμα αεροπορίας |
| Κηροζίνη (kerosene) | 150-250 | ✓ καύσιμα αεροπορίας ✓ διαλύτες |
| Ελαφρύ gasoil (light gasoil) | 200-320 | ✓ πετρέλαιο κίνησης (diesel oil) ✓ πετρέλαιο θέρμανσης |
| Βαρύ gasoil (heavy gasoil) | 260-400 | ✓ πετρέλαιο κίνησης (diesel oil) ✓ πετρέλαιο θέρμανσης |
| Gasoil απόσταξης (vacuum gasoil) | 400-600 | ✓ τροφοδοσία μονάδων πυρόλυσης ✓ λιπαντικά |
| Υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης (residue) | >400 | ✓ μαζούτ (fuel oil) ✓ τροφοδοσία απόσταξης υπό κενό |

Υπόλειμμα απόσταξης υπό
κενό (vacuum residue)

<600

✓ μαζούτ (fuel oil)
✓ άσφαλτος

Πίνακας 1: Κλάσματα απόσταξης πετρελαίου

Οι βενζίνες αποτελούν προϊόντα μίξης κλασμάτων που προκύπτουν από εξειδικευμένες κατεργασίες διύλισης. Λόγω του ότι υπήρξαν πάντοτε καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη της αυτοκινητοβιομηχανίας, η έρευνα στον τομέα των καυσίμων μετέβαλε συνεχώς την τεχνολογία παραγωγής της βενζίνης. Στις αρχές του 20ού αιώνα η βενζίνη παραγόταν αποκλειστικά ως απλό απόσταγμα του πετρελαίου, οι βελτιώσεις όμως στις μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.) επηρέασαν γρήγορα και τις απαιτήσεις στην ποιότητα των καυσίμων. Στην δεκαετία του '10 δοκιμάστηκαν μηχανές εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούσαν ως καύσιμο την κηροζίνη. Το κλάσμα αυτό οδηγούσε σε έντονο **χτύπημα**¹ στον κινητήρα καθιστώντας τις ακατάλληλες. Κατέδειξε όμως την σημαντικότητα του φαινομένου και κατεύθυνε την έρευνα στην αναζήτηση ικανοποιητικών αντικροτικών παραγόντων. Σημαντική καινοτομία υπήρξε για την βελτίωση της αντικροτικής συμπεριφοράς των καυσίμων η προσθήκη τετρααιθυλιούχου μόλυβδου [1].

Για μερικές δεκαετίες η έρευνα αφορούσε σχεδόν αποκλειστικά τις μολυβδωμένες βενζίνες. Μειώνεται η περιεκτικότητα σε θείο που επιδρά αρνητικά στην ικανότητα αύξησης αριθμού οκτανίων του αλκυλικού μόλυβδου, ενώ παράλληλα εντοπίζεται η αρνητική επίδραση και των μεγαλύτερων μορίων υδρογονανθράκων και μέχρι τη δεκαετία του '40 εισάγεται η καταλυτική πυρόλυση. Στα μέσα του 20ού αιώνα αυξάνεται η αναλογία συμπίεσης στους κινητήρες των Μ.Ε.Κ. και επομένως οι απαιτήσεις για καύσιμα υψηλότερων αριθμών οκτανίων. Αυξάνονται οι περιεκτικότητες σε τετρααιθυλιούχο μόλυβδο και μειώνονται η περιεκτικότητα σε θείο και το ποσοστό των ολεφινών, ενώ εισάγονται νέες διαδικασίες διύλισης (υδρογονοπυρόλυση) με σκοπό την παραγωγή κλασμάτων υδρογονανθράκων υψηλού αριθμού οκτανίων και καλύτερη απόκριση στην προσθήκη μόλυβδου. Δεν σημειώνονται σημαντικές αλλαγές μέχρι το '70, οπότε για περιβαλλοντικούς λόγους εισήχθησαν οι αμόλυβδες βενζίνες με αυξημένο ποσοστό αρωματικών συστατικών, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο και ολεφίνες παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Από το 1990, καταργούνται σταδιακά τα πρόσθετα μόλυβδου και αντικαθίστανται από

¹ **Χτύπημα:** εμφανίζεται λόγω προανάφλεξης. Παρατηρείται όταν τα αέρια που δεν έχουν ακόμη αναφλεγεί και βρίσκονται μακριά από το μέτωπο της φλόγας αναφλέγονται.

οξυγονούχα πρόσθετα σε μια προσπάθεια αύξησης του αριθμού οκτανίων με περιορισμό των ιδιαίτερα τοξικών αρωματικών ενώσεων [1].

Σήμερα, στα σύγχρονα διυλιστήρια, οι βενζίνες παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Τα συστατικά που αναμιγνύονται για την παρασκευή των βενζινών προέρχονται κυρίως από μονάδες μετατροπής και σε μικρό μόνο ποσοστό από ατμοσφαιρική απόσταξη. Ο στόχος είναι η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος που θα έχει ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιείται σε ένα όχημα υπό διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. Ο ρόλος του διυλιστηρίου στην παραγωγή του καυσίμου είναι πολύ σημαντικός, καθώς πρέπει να ικανοποιήσει τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρει διέξοδο στην αγορά για όλα τα συστατικά που διαθέτει [4] [5].

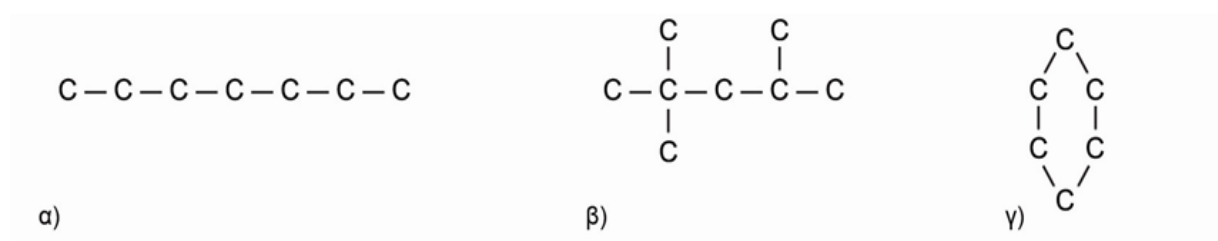
1.2 Τα συστατικά της βενζίνης

Η βενζίνη αποτελεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της μίγμα υδρογονανθράκων, ενώ εμπλουτίζεται και με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα που διαμορφώνουν τις τελικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του καυσίμου, όπως τα οξυγονούχα πρόσθετα και οι αλκυλικές ενώσεις μόλυβδου για την αύξηση του αριθμού οκτανίων. Η βενζίνη περιέχει γύρω στους 500 υδρογονάνθρακες με αλυσίδες τεσσάρων ως δώδεκα ατόμων άνθρακα, με εύρος σημείων βρασμού 30°C - 220°C σε ατμοσφαιρική πίεση και με πυκνότητες: Σχετική 0.71-0.79 g/ml, και A.P.I (*American Petroleum Institute*) 69-48 [1] [2].

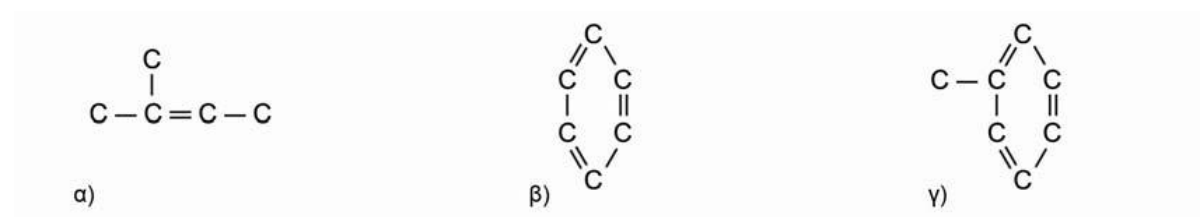
Οι υδρογονάνθρακες της βενζίνης διακρίνονται σε κορεσμένους και ακόρεστους, ανάλογα με το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα: απλοί και διπλοί ή τριπλοί δεσμοί αντίστοιχα. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (αλκάνια ή παραφίνες) αποτελούν το κύριο συστατικό των μολυβδωμένων βενζινών, καίγονται στον αέρα με λευκή φλόγα και ο αριθμός οκτανίων τους εξαρτάται από το είδος της αλυσίδας και τον αριθμό ατόμων άνθρακα. Τα κανονικά αλκάνια (ευθείες αλυσίδες) με μοριακό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ εμφανίζουν χαμηλό αριθμό οκτανίων που μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα, σε αντίθεση με τα αλκάνια με διακλαδισμένη αλυσίδα (ισο-αλκάνια), τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερους αριθμούς οκτανίων που αυξάνονται με την αύξηση του μεγέθους του μορίου. Τα κυκλικά αλκάνια ή ναφθένια (C_nH_{2n}), όπως το κυκλοεξάνιο, εμφανίζουν επίσης υψηλούς αριθμούς οκτανίων.

Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες της βενζίνης είναι περισσότερο ασταθείς, λόγω της ύπαρξης διπλών (αλκένια) και τριπλών (αλκίνια) δεσμών ατόμων άνθρακα στο μόριό τους,

παρουσιάζουν αυξημένη τοξικότητα και κατά την καύση τους δημιουργούν αιθάλη. Τα αλκένια ή ολεφίνες, αν και εμφανίζουν τους επιθυμητούς αριθμούς οκτανίων, είναι χημικά ενεργά και τοξικά ώστε περιορίζονται σε μικρό ποσοστό, ενώ τα αλκίνια (ακετυλένια), εμφανίζονται σε ίχνη στα καύσιμα των αυτοκινήτων και μόνο σε φτωχά ραφιναρισμένες βενζίνες. Τα αρένια ή αλλιώς οι αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο) αποτελούν πάνω από 40% της βενζίνης, αν και τα τελευταία χρόνια σταδιακά μειώνονται κάτω από 20%. Αν και τοξικά, έχουν υψηλούς αριθμούς οκτανίων και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό σε αμόλυβδες βενζίνες υψηλής ποιότητας αντικαθιστώντας τα βελτιωτικά μόλυβδου. Τέλος, τα πολυκυκλικά αρωματικά (Polynuclear Aromatics, PNAs), όπως η ναφθαλίνη, υπάρχουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην βενζίνη, ενώ η χρήση των μεγαλύτερων μελών της σειράς είναι απαγορευτική λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους. Στις εικόνες 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται οι αλυσίδες των κυριότερων εκπροσώπων των παραπάνω ομάδων υδρογονανθράκων.



Εικόνα 1.1 : Παραφίνες α)κανονικό επτάνιο, β)ισοοκτάνιο (2, 2, 4 τριμεθυλοπεντάνιο), γ)κυκλοεξάνιο



Εικόνα 1.2 : Ολεφίνες και αρωματικές ενώσεις α) 2-μεθυλοβουτένιο-2, β) βενζόλιο, γ) τολουόλιο

Μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες προσθέτων στα καύσιμα είναι αυτή των ουσιών με αντικροτική δράση. Από τις αρχές του 20ου αιώνα δοκιμάστηκαν διάφορες ουσίες, όπως το ιώδιο και η ανιλίνη, με πολύ καλά αποτελέσματα, δεν είχαν όμως πρακτική εφαρμογή και χρησιμοποιήθηκαν μόνο ως πρότυπα αναφοράς [1] [2].

1.3 Προδιαγραφές ποιότητας της Βενζίνης

Οι βενζίνες παράγονται ώστε να ικανοποιούν καθορισμένες προδιαγραφές και πρότυπα ποιότητας. Οι προδιαγραφές αυτές αφορούν φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της βενζίνης που επηρεάζουν την ορθή και ασφαλή λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης και συμμορφώνονται με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς [3]. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στην βενζίνη είναι της τάξεως από C_4 – C_{12} . Επομένως οι ιδιότητές της είναι συνάρτηση των συστατικών της καθώς και της περιεκτικότητας κάθε συστατικού [5].

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται επιλεκτικά κάποιες από τις πιο σημαντικές ιδιότητες (ή προδιαγραφές) της βενζίνης.

1.3.1 Πτητικότητα

Η πτητικότητα είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες της βενζίνης. Λόγω των πολλών διαφορετικών χημικών ενώσεων που περιέχει η βενζίνη, δεν έχει ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού. Αντί αυτού, έχει μία καμπύλη βρασμού στην οποία το αρχικό από το τελικό σημείο διαφέρουν κατά 170°C . Λόγω των πολλών συστατικών που περιέχει, η περιοχή βρασμού της εξαρτάται από μία άλλη σημαντική της ιδιότητα, την σύσταση της. Η βενζίνη περιέχει πολλά συστατικά (περίπου 400) κι έτσι εμφανίζει ομαλές καμπύλες βρασμού ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί στήλη με υψηλό βαθμό διαχωρισμού [5].

Η πτητικότητα του καυσίμου καθορίζεται από άλλες δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες της βενζίνης, αυτές είναι οι συνθήκες απόσταξης και η τάση ατμών. Οι προδιαγραφές ορίζουν τις θερμοκρασίες εξάτμισης για διάφορα ποσοστά του καυσίμου. Τα όρια απόσταξης αναφέρονται στην μέγιστη θερμοκρασία εξάτμισης του 10% (50 – 70°C), του 50% (110 – 121°C) και του 90% (185 – 190°C) του καυσίμου, το τελικό σημείο βρασμού (225°C) της βενζίνης, την ελάχιστη θερμοκρασία εξάτμισης του 50% του καυσίμου (77°C) και το μέγιστο ποσοστό υπολειμματος (2%) μετά από την απόσταξη. Όσον αφορά τα όρια της τάσης ατμών είναι 54 – 103 kPa για κάθε κατηγορία και για τις κατηγορίες περιόδων υψηλών θερμοκρασιών το μέγιστο του δείκτη ατμόφραξης (Vapor Lock Index, VLI) είναι 1050 – 1250 , που συνυπολογίζει την τάση ατμών και το ποσοστό του ελαφρού κλάσματος της βενζίνης για τον προσδιορισμό του λόγου υγρού-ατμών [1].

Σημειώνεται ότι δεν είναι απαραίτητος ο τέλειος διαχωρισμός των συστατικών μίας βενζίνης διότι η συμπεριφορά της σε έναν κινητήρα δεν έχει να κάνει με αυτόν καθεαυτόν τον διαχωρισμό, αλλά με το σύνολο των συστατικών [5].

1.3.2 Χαρακτηριστικά Καύσης & Αντικροτική Συμπεριφορά

Η αντικροτική συμπεριφορά της βενζίνης αποτελεί την βασικότερη όλων των ιδιοτήτων της. Όπως θα δούμε και σε επόμενη παράγραφο, μετريέται με τον Αριθμό Οκτανίων. Εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Οι οργανικές ενώσεις με βάση την αντικροτική συμπεριφορά τους, κατατάσσονται ως ακολούθως [5]:

αρωματικά > ισοπαραφίνες > ναφθένια > ολεφίνες

Κατά τη διάρκεια της καύσης πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το καύσιμο θα καεί ομαλά, χωρίς κτύπημα και χωρίς υψηλά επίπεδα εκπομπής τοξικών καυσαερίων [2]. Με δεδομένο ότι οι βενζίνες περιέχουν κυρίως υδρογονάνθρακες με παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, η μόνη σημαντική μεταβλητή μεταξύ των διάφορων ποιοτήτων είναι ο αριθμός οκτανίων του καυσίμου. Η θερμοκρασία καύσης δεν εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις (γύρω στους 2000°C για την ισοβαρή αδιαβατική καύση), ενώ εξαρτάται κυρίως από το φορτίο (load) και τον σχεδιασμό των μηχανών. Τα επίπεδα οξυγόνου στα καύσιμα ρυθμίζονται σύμφωνα με τα πρότυπα ατμοσφαιρικής ποιότητας, καθώς η προσθήκη οξυγονούχων τροποποιεί τις διαδικασίες αντιδράσεων προέλασης αλλά παράλληλα μειώνει το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου. Ο αριθμός οκτανίων² χαρακτηρίζει το καύσιμο ως προς την τάση εμφάνισης κτύπου στον κινητήρα, καθορίζοντας έτσι την επιτρεπόμενη αναλογία συμπίεσης και επομένως την ενεργειακή απόδοση του κινητήρα. Ο δείκτης αντικροτικής συμπεριφοράς (antiknock index) του καυσίμου (RON+MON)/2 δεν εντάσσεται σε αυστηρά καθορισμένα όρια αλλά εξαρτάται από τις απαιτήσεις των Μ.Ε.Κ., ενώ τυπικά θεωρούνται καύσιμα με δείκτη αντικροτικής συμπεριφοράς 87, 89, 91 (για αμόλυβδες βενζίνες), και 88 (για μολυβδωμένες βενζίνες) [1].

Στην Ελλάδα κυκλοφορούν δύο τύποι βενζινών οι οποίοι διαφοροποιούνται μόνο με βάση τον αριθμό οκτανίων τους. Υπάρχει η απλή βενζίνη η οποία αντιστοιχεί σε Α.Ο 90, και η super με Α.Ο 96-98 [5].

1.3.3 Οξειδωτική Σταθερότητα

Τα ακόρεστα συστατικά της βενζίνης, με την πάροδο του χρόνου, οξειδώνονται λόγω της παρουσίας αέρα και πολυμερίζονται σε κομμωδείς ουσίες, που ονομάζονται κόλλες ή κομμιές (gums) και οι οποίες κατακρημνίζονται και επικαθονται στις επιφάνειες του εξαερωτήρα, της κυλινδροκεφαλής και των βαλβίδων, επηρεάζοντας την ορθή λειτουργία των Μ.Ε.Κ. . Οι αντιδράσεις οξείδωσης καταλύονται από μέταλλα, όπως ο χαλκός, και χρησιμοποιούνται αντιοξειδωτικά πρόσθετα και απενεργοποιητές μετάλλων για την σταθεροποίηση του

² Ο αριθμός οκτανίων θα παρουσιασθεί αναλυτικά στην παράγραφο 1.5.2, καθώς και η αντικροτική ικανότητα.

καυσίμου. Οι δοκιμές που πραγματοποιούνται είναι η μέτρηση της υπάρχουσας κόλλας (Maximum Solvent Washed Gum-Existent Gum) που προσδιορίζει την ποσότητα κολλών σε 5mg/ 100ml και η σταθερότητα οξείδωσης (Minimum Oxidation Stability) που μετρά το χρόνο κατακρήμνισης κόλλας παρουσία οξυγόνου πίεσης 100 psi σε θερμοκρασία 100°C (με ελάχιστο όριο 360 min). Τέλος, μία εμπορική βενζίνη δεν πρέπει να περιέχει νερό ή ίζημα –πρέπει να είναι καθαρή και διαυγής σε θερμοκρασία 21°C (70°F) [1] [3].

1.3.4 Ανθεκτικότητα σε Διάβρωση

Η ύπαρξη θείου ή θειούχων ενώσεων (μερκαπτάνες, σουλφίδια και δισουλφίδια) στις βενζίνες έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή κατά την καύση τους καυσαερίων (SO₂) με διαβρωτική επίδραση στα μηχανικά μέρη και το σύστημα εξάτμισης καθώς και επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι το θείο μειώνει την απόκριση των βενζινών στην αύξηση του αριθμού οκτανίων με προσθήκη τετρααιθυλιούχου μολύβδου (*alkyl lead octane response*), και έχει καταστροφική επίδραση στους καταλύτες εξάτμισης. Η ανθεκτικότητα σε διάβρωση των βενζινών καθορίζεται με την δοκιμή διάβρωσης ελάσματος χαλκού (*copper strip corrosion*) που μετρά το ενεργό θείο. Καθορίζεται επίσης με τον προσδιορισμό περιεκτικότητας σε θείο (maximum sulfur content), το όρια του οποίου είναι 0.15% κ.β. για μη αμόλυβδες βενζίνες και 0.10% κ.β. για αμόλυβδες με τυπικές τιμές μεταξύ 0.03% κ.β -0.04% κ.β. [1] .

1.3.5 Μόλυβδος & άλλα μεταλλικά αντικροτικά πρόσθετα

Τα αλκύλια του μολύβδου αποτελούσαν τα σημαντικότερα αντικροτικά πρόσθετα, αλλά η χρήση τους περιορίζεται συνεχώς για περιβαλλοντικούς λόγους. Αποτελούσαν τον οικονομικότερο τρόπο για την επίτευξη του επιθυμητού αριθμού οκτανίου. Η διεθνής όμως απαίτηση για περιορισμό των οξειδίων του αζώτου, έκανε επιτακτική την χρήση καταλυτικών μετατροπέων, οι οποίοι δηλητηριάζονται από βαριά μέταλλα, όπως ο μολύβδος [5].

Ο τρόπος δράσης τους, όπως και όλων των οργανομεταλλικών προσθέτων είναι η διάσπαση τους στην κατάλληλη θερμοκρασία στον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα, και ο σχηματισμός σωματιδίων καταλυτικά ενεργών οξειδίων του μετάλλου. Τα σωματίδια αυτά εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα. Δηλαδή πριν χρόνια όλες οι βενζίνες παραγωγής περιείχαν πρόσθετα μολύβδου τα οποία όπως έχει ήδη σημειωθεί, συμβάλουν θετικά σε κάποια χαρακτηριστικά των βενζινών. Όμως, για την προστασία του περιβάλλοντος θεσπίστηκαν περιορισμοί οι οποίοι έχουν να κάνουν με την παραγωγή των καυσαερίων, οπότε και προέκυψε η παραγωγή των αμόλυβδων βενζινών.[5] [2]

Συχνά στις βενζίνες προστίθενται οργανομεταλλικά συστατικά φωσφόρου τα οποία και περιέχουν ως τροποποιητές μόλυβδο. Τέλος, στις βενζίνες χρησιμοποιούνται οργανομαγγανιούχα συστατικά τα οποία και συμβάλλουν στην βελτίωση του αριθμού οκτανίου. Τα συστατικά αυτά έχουν πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά, αλλά χρησιμοποιούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω προβλημάτων αστάθειας με το καύσιμο, σχηματισμού αποθέσεων στον κινητήρα και αύξησης των εκπομπών υδρογονανθράκων [2].

1.3.6 Σύσταση Βενζίνης & Περιβαλλοντικοί Περιορισμοί

Η σύσταση της βενζίνης, δηλαδή οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες πρέπει να βρίσκονται εντός κάποιων συγκεκριμένων ορίων, κυρίως για περιβαλλοντικούς αλλά και για άλλους λόγους. Περιβαλλοντικοί περιορισμοί έχουν θεσπιστεί για την παραγωγή καυσαερίων οι οποίοι έχουν σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος.

Όσον αφορά τον μόλυβδο και τον φώσφορο, οι εν λόγω περιορισμοί θέτουν όρια πυκνότητας (720-775kg/m³ στους 15°C), μέγιστου περιεχόμενου μολύβδου 1.1g Pb/l για τις μολυβδωμένες και 0.005g Pb/l για τις αμόλυβδες βενζίνες, ενώ το περιεχόμενο σε φώσφορο λόγω της αρνητικής επίδρασής του στους καταλύτες εξάτμισης έχει περιοριστεί για όλες τις βενζίνες σε 0.0013g P/l.

Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες, για την μείωση των τοξικών εκπομπών μέγιστο όριο για το βενζόλιο έχει τεθεί το 1%, που περιορίζει το συνολικό ποσοστό των αρωματικών γύρω στο 27%, ενώ υπάρχουν επιπλέον περιορισμοί για αέριες εκπομπές υδρογονανθράκων, CO και οξειδίων του αζώτου NO_x [1] [5].

1.3.7 Επιμόλυνση της Βενζίνης

Μια βενζίνη παραγωγής δεν θα πρέπει να περιέχει νερό ή ίζημα διότι τα στερεά αλλά και τα υγρά υπολείμματα μπορεί να οδηγήσουν σε διάβρωση, σε πάγωμα της γραμμής του καυσίμου, σε σχηματισμό ζελατίνας (gel) και στο βούλωμα των φίλτρων. Όσον αφορά το νερό, η παρουσία ελεύθερου νερού στην βενζίνη είναι ανεπιθύμητη, επειδή μπορεί να δημιουργήσει διαβρώσεις και φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας καθώς και προβλήματα σχηματισμού πάγου στη δικλείδα του εξαερωτήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως μία βενζίνη παραγωγής πρέπει να είναι καθαρή και διαυγής όταν παρατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όμως ενώ μια βενζίνη μπορεί να είναι καθαρή κατά την παραγωγή της μπορεί να επέλθει φυσική επιμόλυνση κατά τη διάρκεια διανομής της. Γι' αυτό το λόγο και απαιτείται συνεχής έλεγχος για τυχόν επιμολύνσεις τόσο από τα διυλιστήρια όσο και από τους διανομείς αλλά και από τους βενζινοπώλες [2].

1.4 Μέθοδοι Παραγωγής Βενζίνης

Στις μέρες μας, τα διυλιστήρια για να καλύψουν τις αυξημένες απαιτήσεις για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίων, χρησιμοποιούν, εκτός της αρχικής ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, κατεργασίες αναμόρφωσης (refining processes) των κλασμάτων απόσταξης του αργού πετρελαίου. Η ανάπτυξη τέτοιων μεθόδων επεξεργασίας στοχεύει στην βελτίωση των ιδιοτήτων και την αύξηση της παραγωγής των κλασμάτων που θα αποτελέσουν την πρώτη ύλη για την σύνθεση του καυσίμου, καθώς και την οικονομική διαχείριση της συνολικής παραγωγής του διυλιστηρίου που περιλαμβάνει, εκτός της βενζίνης, αέρια καύσιμα, πετρέλαιο κίνησης και θέρμανσης, λιπαντικά και άλλα υποπροϊόντα. Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στις συνήθεις διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: πρωτογενείς, δευτερογενείς και δευτερεύουσες. Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι Βασικές Διεργασίες Διυλιστηρίου [2].

| Φυσικές Διεργασίες Διαχωρισμού | Χημικές Διεργασίες Μετατροπής |
|---|---|
| Απόσταξη <ul style="list-style-type: none">❖ ατμοσφαιρική❖ υπό κενό❖ σταθεροποιητική❖ αζεοτροπική❖ εκχυλιστική❖ μοριακή | Πυρολυτικές <ul style="list-style-type: none">▪ θερμική πυρόλυση▪ ιξωδόλυση▪ εξανθράκωση▪ καταλυτική πυρόλυση▪ υδρογονοπυρόλυση▪ μερική θερμική οξείδωση▪ μερική καταλυτική οξείδωση |
| Κρυστάλλωση <ul style="list-style-type: none">❖ αποπαραφίνωση❖ απελαίωση παραφίνης | Εποικοδομητικές <ul style="list-style-type: none">▪ πολυμερισμός (διμερισμός)▪ αλκυλίωση |
| Εκχύλιση | Μετατρεπτικές <ul style="list-style-type: none">▪ αφυδρογόνωση▪ ισομερείωση |
| Απορρόφηση | |
| Απογύμνωση | |

| | |
|-------------------|--|
| Προσρόφηση | <ul style="list-style-type: none"> ▪ κυκλίωση ▪ θερμική αναμόρφωση ▪ καταλυτική αναμόρφωση ▪ αποθείωση ▪ παραγωγή θείου |
| | Χημικής Αντίδρασης <ul style="list-style-type: none"> ▪ κατεργασία με οξύ ▪ κατεργασία με βάση ▪ εμφύσηση αέρα |

Πίνακας 2. : Βασικές Διεργασίες Διυλιστηρίου [5]

Οι βασικές διεργασίες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2, περιλαμβάνουν τόσο τις φυσικές διεργασίες - όπως ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε κλάσματα (απόσταξη)-όσο και τις χημικές διεργασίες μετατροπής κατά τις οποίες παράγονται διάφορα συστατικά από τα κλάσματα του πετρελαίου με αλλαγή της μοριακής δομής των υδρογονανθράκων τους [5]. Από αυτές εμείς θα αναφερθούμε παρακάτω στις πιο σημαντικές για την παρούσα εργασία.

Οι δευτερογενείς διεργασίες αποτελούν το στάδιο κατά το οποίο πραγματοποιείται εξευγενισμός των προϊόντων των πρωτογενών, με τις ίδιες ουσιαστικά μεθόδους, προσαρμοσμένες έτσι ώστε, το τελικό προϊόν να ικανοποιεί τις απαιτούμενες προδιαγραφές [5].

Οι δευτερεύουσες αναφέρονται σε διεργασίες παρασκευής του έτοιμου τελικού προϊόντος, όπως η μίξη κλασμάτων βενζινών και η προσθήκη των απαραίτητων προσθέτων.

Σήμερα, η βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων βενζινών οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη των χημικών μεθόδων κατεργασίας και τον εκσυγχρονισμό των εν λόγω μονάδων, οι κυριότερες από τις οποίες παρουσιάζονται παρακάτω. Πριν όμως από τις κύριες αυτές μονάδες παραγωγής των κλασμάτων μίξης της βενζίνης χρησιμοποιούνται μονάδες αποθείωσης και υδρογονοκατεργασίας νάφθας, όπου πραγματοποιείται προκατεργασία της τροφοδοσίας τους για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων [1] [2].

Λόγω της φύσης των δειγμάτων βενζίνης που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της διπλωματικής αυτής εργασίας, δεν θα προχωρήσουμε με ανάλυση των φυσικών διεργασιών τις οποίες υφίστανται το πετρέλαιο. Θα προχωρήσουμε στις χημικές διεργασίες μετατροπής, αναλύοντας αυτές που κρίνεται απαραίτητο να επεξηγηθούν ώστε να υπάρξει πλήρης αντίληψη της προέλευσης των δειγμάτων μας.

1.4.1 Διεργασίες Μετατροπής

Οι διεργασίες μετατροπή έχουν στόχο την αναδιάταξη του μορίου μέσω χημικών αντιδράσεων για την παραγωγή καυσίμων με την καλύτερη δυνατή αντικροτική συμπεριφορά. Απώτερος σκοπός των διεργασιών αυτών είναι η χρήση τους ως συστατικά ανάμειξης για την παραγωγή βενζινών [5].

1.4.1.1 Αναμόρφωση

Η αναμόρφωση (reforming) εντάσσεται στις χημικές διεργασίες μετατροπής που στο σύνολό τους στοχεύουν στην αναδιάταξη των μορίων των υδρογονανθράκων των κλασμάτων κυρίως ελαφριάς και βαριάς νάφθας για την παραγωγή προϊόντων-κλασμάτων μίξης με καλύτερη αντικροτική συμπεριφορά [6]. Πρόκειται για μία διεργασία η οποία μετατρέπει τις παραφίνες και τα ναφθένια σε αρωματικά συστατικά μέσω αντιδράσεων κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης [5]. Διακρίνονται δύο τύποι αναμόρφωσης, η **θερμική** και η **καταλυτική**, με την δεύτερη να κυριαρχεί λόγω της αυξημένης απόδοσης και καλύτερης ποιότητας του προϊόντος [2].

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στην **καταλυτική αναμόρφωση** είναι ένα υπόστρωμα (φορέας) αλουμίνας (Al_2O_3) πάνω στον οποίο έχει διασπαρεί πλατίνα (Pt), και σε σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις υπάρχουν προωθητές και σταθεροποιητές αποτεθειμένοι επί του υποστρώματος της πλατίνας, με σκοπό την βελτίωση της εκλεκτικότητας και σταθερότητας της δομής του καταλύτη. Για υψηλή απόδοση απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης 500°C σε 10-20atm. Η μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης αποτελεί επίσης και την βασική πηγή υδρογόνου για τις υπόλοιπες διωλιστηριακές διεργασίες [6].

1.4.1.2 Ισομερείωση

Η ισομερείωση (*isomerization*) αποτελεί καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής των παραφινών ευθείας αλυσίδας σε ισο-παραφίνες με σκοπό την αύξηση του Α.Ο. (80-88 RON) του κλάσματος της ελαφριάς νάφθας που δεν αναμορφώνεται. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται από 180°C (βουτάνιο) και 400°C (πεντάνιο, εξάνιο) σε πίεση περίπου 20atm. Με την διεργασία αυτή, παράγεται προϊόν υψηλής αντικροτικής συμπεριφοράς το οποίο δεν περιέχει καθόλου αρωματικές ενώσεις [5] [6].

1.4.2 Εποικοδομητικές Διεργασίες

1.4.2.1 Διμερισμός

Ο διμερισμός (dimate) αποτελεί διεργασία μέσω της οποίας αυξάνεται η παραγωγή βενζίνης από ελαφρές αέριες ολεφίνες. Εφαρμόζεται κυρίως σε μονάδες διμερισμού των προπυλενίων της καταλυτικής πυρόλυσης για την παραγωγή μίγματος εξανίων με Α.Ο. 95-97 RON. Το προπυλένιο αντιδρά εύκολα προς προϊόντα διμερισμού ως πολυμερισμού παρουσία καταλυτών, που βασίζονται σε οργανομεταλλικές ενώσεις του Al, σε θερμοκρασίες 27°-55°C. Ο **διμερισμός** και η **αλκυλίωση** αποτελούν εποικοδομητικές διεργασίες κατά τις οποίες το μεγαλύτερο μέρος των ελαφρών υδρογονανθράκων C₃ και C₄ που προέρχονται από την μονάδα FCC (Fluid Catalytic Cracking) μετατρέπονται σε συστατικά βενζινών [2] [6].

1.4.2.2 Αλκυλίωση

Ο όρος αλκυλίωση (alkylation) αναφέρεται στην αντίδραση αντικατάστασης ενός υδρογόνου μιας οργανικής ένωσης από ένα αλκύλιο και χαρακτηρίζει την διεργασία κατά την οποία ελαφρές αέριες ολεφίνες αντιδρούν με ισοβουτάνιο σε έντονα όξινες καταλυτικές συνθήκες (H₂SO₄, HF) για την παραγωγή προϊόντος που περιέχει μεγαλύτερα μόρια ισοπαραφινών. Η μονάδα χρησιμοποιείται για την αξιοποίηση ελαφρών ακόρεστων υδρογονανθράκων από την μονάδα FCC για την παραγωγή συστατικού με υψηλές αντικροτικές ιδιότητες (93-95 RON) [2] [6].

1.4.3 Πυρολυτικές Διεργασίες

Για την αξιοποίηση των βαρέων κλασμάτων της απόσταξης του αργού πετρελαίου και της μετέπειτα απόσταξης υπό κενό του υπολείμματος της πρώτης, αναπτύχθηκε η διεργασία της πυρόλυσής τους προς ελαφρύτερα υψηλότερης αξίας προϊόντα (βενζίνη υψηλού Α.Ο., diesel και υγραέρια). Αποτελεί μία από τις βασικότερες μεθόδους παραγωγής κλασμάτων μίξης βενζινών και περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος διεργασιών που κατηγοριοποιούνται σε *θερμική πυρόλυση* και *καταλυτική πυρόλυση*.

1.4.3.1 Θερμική πυρόλυση

Η θερμική πυρόλυση (*thermal cracking*) πραγματοποιείται θερμική διάσπαση (425 – 650 °C σε 15atm) μορίων ανώτερων υδρογονανθράκων απουσία αέρος, προς μικρότερα μόρια αλκανίων και αλκενίων που οδηγεί σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αερίων και βενζίνης χαμηλού αριθμού οκτανίων. Κατά την θερμική πυρόλυση παράγεται χαμηλής ποιότητας προϊόν λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε ασταθείς και εύκολα πολυμεριζόμενες ολεφίνες, γι’

αυτό και σταδιακά αντικαθίσταται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης [5] [2]. Οι κυριότερες αντιδράσεις είναι:

- ✚ Διάσπαση παραφινών προς μικρότερα μόρια παραφινών και ολεφινών
- ✚ Αφυδρογόνωση παραφινών προς ολεφίνες και ναφθενίων προς αρωματικά
- ✚ Ισομερισμός ολεφινών
- ✚ Πολυμερισμός ολεφινών
- ✚ Περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών προς διολεφίνες

1.4.3.2 Καταλυτική πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση (*catalytic cracking*) αποτελεί μεταγενέστερο στάδιο της θερμικής πυρόλυσης [5]. Είναι μία διεργασία κατά την οποία πραγματοποιείται σπάσιμο (*cracking*) της ανθρακικής αλυσίδας των μορίων της τροφοδοσίας σε μικρότερα μόρια. Λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις καταλυτικής διάσπασης βαρέων κλασμάτων πετρελαίου που περιέχουν C₁₅₊ υδρογονάνθρακες με υψηλό σημείο βρασμού, π.χ. αεριέλαιο, προς κλάσματα βενζίνης που περιέχουν 30% αρωματικά και 20-30% ολεφίνες σε αντιδραστήρες καταλυτικής κλίνης. Η διεργασία αυτή, που υλοποιείται σε ρευστοποιημένη (*fluidized, bed FCC*) ή σταθερή κλίνη, χρησιμοποιεί ως καταλύτη μίγμα αργιλοπυριτικών ενώσεων Al₂O₃, SiO₂ σε όξινο περιβάλλον. Η καταλυτική πυρόλυση δεν διαφέρει ουσιαστικά από την θερμική, επιτελείται όμως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (650-750°C σε 2-3atm) και περιλαμβάνει επιπλέον αντιδράσεις υδρογόνωσης των παραγόμενων ολεφινών και αφυδρογονωτικής κυκλίωσης παραφινών προς σταθερότερα και υψηλότερης αντικροτικής αξίας προϊόντα μίξης βενζινών (92-94RON) [1] [6].

1.5 Καύση της Βενζίνης & Αριθμός Οκτανίου

Η καύση στον κινητήρα είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο, που η ομαλή εξέλιξή του επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του κινητήρα, την κατανάλωση καυσίμου, το χρόνο ζωής της μηχανής και τις δυνατότητες του οχήματος κατά την οδήγηση. Οι μεταβολές της πίεσης κατά την διάρκεια της καύσης εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, που αφορούν το **σχεδιασμό της μηχανής** (διάταξη κινητήρα, μορφή θαλάμου καύσης, θέση και αρχή λειτουργίας σπινθηριστή, χρονισμός έναυσης, αναλογία συμπίεσης, αναλογία μίγματος αέρα-καυσίμου), τις **συνθήκες λειτουργίας** (θερμοκρασία, φορτίο, ταχύτητα περιστροφής) και προφανώς την **ποιότητα του καυσίμου** (πτητικότητα, αριθμός οκτανίων, χημική δομή των συστατικών του) [1].




Όσον αφορά την καύση, πρωτίστως πρέπει να γίνει αναφορά στην *Μηχανή Εσωτερικής Καύσης* (MEK) και συγκεκριμένα στην λειτουργία των τετράχρονων βενζινοκινητήρων.

1.5.1 Μηχανή Εσωτερικής Καύσης

Μηχανή Εσωτερικής Καύσης ή *κινητήρας εσωτερικής καύσης* είναι η κινητήρια θερμική μηχανή στην οποία η καύση του καυσίμου γίνεται στο εσωτερικό σώμα της ίδιας της μηχανής, απ' όπου παίρνει και την ονομασία της. Οι Μηχανές Εσωτερικής Καύσης συνήθως αναφέρονται με το αρκτικόλεξο *ΜΕΚ*.

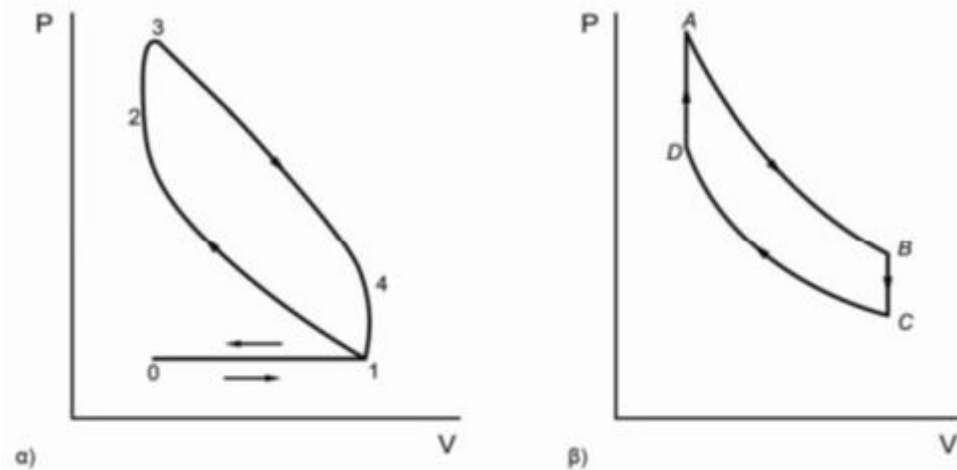
Ο βενζινοκινητήρας, ή αλλιώς ο κινητήρας Otto, ανήκει στην κατηγορία των εμβολοφόρων μηχανών εσωτερικής καύσης δηλαδή στους κινητήρες στους οποίους η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται σε μηχανικό έργο με τη βοήθεια ενός εμβόλου. Πιο αναλυτικά, στις εμβολοφόρες μηχανές εσωτερικής καύσης η ενέργεια κίνησης παράγεται στον κινητήρα με μετατροπή της ενέργειας των θερμών καυσαερίων που δημιουργούνται, κατά την καύση του καυσίμου (μίγμα βενζίνης και αέρα) εντός κλειστών κυλίνδρων, σε μηχανική ενέργεια. Μετά την ανάμιξη του στον εξαερωτήρα (καρμπρατέρ), το καύσιμο αναρροφάται από τον θάλαμο καύσης στο άνω τμήμα κάθε κυλίνδρου, στο εσωτερικό του οποίου συμπιέζεται και στην συνέχεια αναφλέγεται από τον σπινθηριστή (μπουζί). Η αύξηση του όγκου του μίγματος από την δημιουργία των προϊόντων της καύσης, ωθεί το έμβολο σε προς τα κάτω κίνηση. Η παλινδρομική κίνηση του εμβόλου μετατρέπεται μέσω του διωστήρα (μπιέλα) σε περιστροφική του στροφαλοφόρου άξονα.

Ο κύκλος λειτουργίας στους βενζινοκινητήρες είναι ο τετράχρονος ή κύκλος του Otto που αποτελείται από τέσσερα στάδια που αντιστοιχούν σε τέσσερις διαδρομές του εμβόλου (*Εικόνα 2*).

-  **1^ο στάδιο** : η βαλβίδα εισαγωγής του καυσίμου είναι ανοιχτή και η βαλβίδα εξαγωγής κλειστή, το έμβολο κινείται προς τα κάτω, υπό σταθερή πίεση, αναρροφώντας το μίγμα αέρα-καυσίμου στο εσωτερικό του κυλίνδρου. Η κίνηση αυτή αντιπροσωπεύεται από την μεταβολή $0 \rightarrow 1$ του θερμοδυναμικού διαγράμματος.
-  **2^ο στάδιο** (μεταβολή $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$): και οι δύο βαλβίδες είναι κλειστές, το μίγμα με άνοδο του εμβόλου συμπιέζεται σχεδόν αδιαβατικά κατά μήκος της γραμμής $1 \rightarrow 2$ και εξαερώνεται λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Κατόπιν το συμπιεσμένο μίγμα αναφλέγεται, με έναυση από το σπινθηριστή, με ταχεία καύση που δεν αφήνει περιθώρια μεταβολής του όγκου, ενώ η πίεση εξακολουθεί να αυξάνεται (μεταβολή $2 \rightarrow 3$).
-  **3^ο στάδιο**: είναι και το μοναδικό του κύκλου με παραγωγή έργου, τα προϊόντα της καύσης εκτονώνονται σχεδόν αδιαβατικά κατά μήκος της γραμμής $3 \rightarrow 4$, ωθώντας το

έμβολο προς τα έξω. Η βαλβίδα εξόδου ανοίγει και η πίεση ελαττώνεται ταχύτατα (μεταβολή 4→1).

4ο στάδιο: το έμβολο ανέρχεται για την απαγωγή των εναπομεινάντων καυσαερίων δια της ανοιχτής βαλβίδας εξαγωγής κατά την ισοβαρή 1→0. [1] [9]

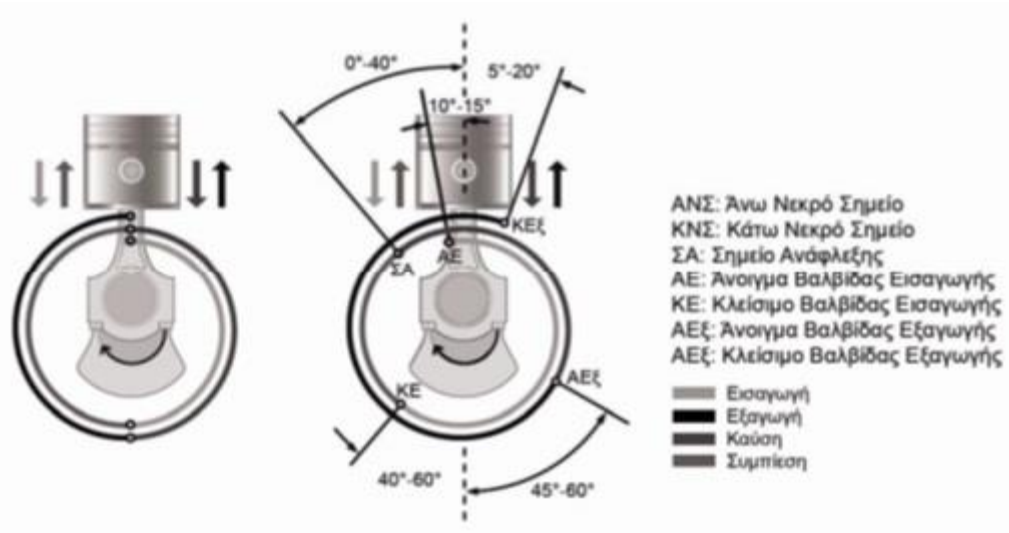


Εικόνα 2: Τα 4 στάδια του κύκλου λειτουργίας βενζινοκινητήρα σε διάγραμμα Πίεσης-Όγκου: α) Διεργασίες της μηχανής Otto, β) Πρότυπος κύκλος Otto [1]

Για έναν πλήρη κύκλο λειτουργίας (συμπίεση, καύση, εκτόνωση και εναλλαγή των αερίων), απαιτούνται δύο πλήρεις περιστροφές του στροφαλοφόρου άξονα (720° περιστροφής) ή αλλιώς δύο πλήρεις κινήσεις του συστήματος εμβόλου-διωστήρα με αρχή την ανώτερη θέση του εμβόλου που καλείται Άνω Νεκρό Σημείο (Α.Ν.Σ.) της διαδρομής του. Ο συνολικός κύκλος μπορεί αποδοθεί με κυκλικό *διάγραμμα χρόνων* των τεσσάρων φάσεων λειτουργίας, όπως αυτό της *Εικόνας 3* που ακολουθεί, όπου απεικονίζονται οι χρονισμοί ανοίγματος και κλεισίματος των βαλβίδων εισαγωγής-εξαγωγής που αποτελούν τα όρια κάθε φάσης. Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημάνουμε το γεγονός ότι ο όρος *κυκλικό διάγραμμα χρόνων* που προαναφέρθηκε, στην πραγματικότητα αφορά διάγραμμα μεταβολής της γωνίας περιστροφής του στροφάλου από το Α.Ν.Σ., η οποία αντιστοιχεί σε χρονική στιγμή (για $t_0=0\text{sec}$ ο στρόφαλος βρίσκεται στο Α.Ν.Σ.). Για γνωστή ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα n (rpm), η γωνιακή ταχύτητα ω (rad / sec) δίνεται από την εξίσωση :

$$\omega = 2\pi \cdot n = \frac{2\pi}{60} \cdot n = \frac{\delta\varphi}{\delta t} \Rightarrow \delta\varphi(\text{rad}) = \frac{2\pi}{60} n \cdot \delta t(\text{sec}) \quad \text{Εξίσωση 1.1}$$

$$\text{ή} \quad \delta\varphi(^{\circ}) = \frac{2\pi}{60} \cdot \frac{360}{2\pi} \cdot n \cdot \delta t = 6 \cdot n \cdot \delta t(\text{sec})$$



Εικόνα 3 : Διάγραμμα χρόνων – φάσεων τετράχρονου κινητήρα [1]

Η απόδοση του κινητήρα εξαρτάται από την ποσότητα της θερμικής ενέργειας που μετατρέπεται σε έργο. Για το υπολογισμό του συντελεστή θερμικής απόδοσης γίνεται υπόθεση κυκλικής μηχανής (Εικόνα 3), που λειτουργεί με ιδανικό αέριο (αέρα) και έχει την ίδια απόδοση με την Μ.Ε.Κ. του Otto. Η απόδοση δίνεται από την σχέση: Q_{DA}

$$\eta = \frac{-W_s}{Q_{DA}} \quad \text{Εξίσωση 1.2}$$

όπου W_s είναι το έργο που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον μέσω του εκκεντροφόρου και Q_{DA} η θερμότητα που απορροφά το σύστημα από το περιβάλλον κατά την θεωρητική ισοβαρή μεταβολή $D \rightarrow A$, που αντιστοιχεί στην ταχεία καύση του μίγματος καυσίμου εντός του κυλίνδρου. Η εξίσωση 1.3 μετασχηματίζεται με την χρήση των καταστατικών εξισώσεων ιδανικού αερίου στην ακόλουθη μορφή:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad \text{Εξίσωση 1.3}$$

όπου $r = \frac{V_c}{V_D}$ η αναλογία συμπίεσης (compression ratio) που αντιστοιχεί στον λόγο των όγκων του μίγματος πριν και μετά το στάδιο της συμπίεσης, και $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων του ρευστού υπό σταθερή πίεση και όγκο αντιστοίχως.

Η τελευταία σχέση καταδεικνύει την άμεση εξάρτηση της απόδοσης του θεωρητικού κύκλου για κλειστό σύστημα, και επομένως του παραγόμενου έργου της Μ.Ε.Κ. ανά μονάδα μάζας του καυσίμου, από την αναλογία συμπίεσης. Έλεγχοι πάνω σε πραγματικές μηχανές Otto επιβεβαιώνουν ότι για χαμηλές τιμές της αναλογίας συμπίεσης, ο συντελεστής θερμικής απόδοσης αυξάνεται ταχύτατα με το r , ενώ για μεγαλύτερες τιμές της ο ρυθμός αύξησης της

απόδοσης ελαττώνεται. Τυπική τιμή αναλογίας συμπίεσης είναι 9:1, ενώ η μέγιστη απόδοση μίας Μ.Ε.Κ. επιτυγχάνεται για αναλογία συμπίεσης 17:1 [1].

1.5.2 Αριθμός Οκτανίων και Αντικροτική Ικανότητα

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να επικεντρωθούμε σε δύο έννοιες οι οποίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με τη βενζίνη. Αυτές είναι ο **αριθμός οκτανίων** της βενζίνης καθώς και η **αντικροτική της ικανότητα**.

1.5.2.1 Αντικροτική Ικανότητα

Αντικροτική ικανότητα της βενζίνης ονομάζεται η ικανότητά της να αντιστέκεται στην πρόωρη αυτανάφλεξη που δημιουργεί το χτύπημα του κινητήρα [7]. Η βενζίνη μπαίνει στους κυλίνδρους σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης μαζί με αέρα. Μέσα στους κυλίνδρους το μείγμα καυσίμου-αέρα βρίσκεται υπό πίεση και αναφλέγεται με τη βοήθεια των σπινθηριστών (μπουζί). Όταν όμως η πίεση ξεπεράσει κάποιο όριο, το οποίο εξαρτάται από την ποιότητα του καυσίμου, τότε η ανάφλεξη δεν γίνεται κανονικά αλλά αντίθετα προκαλείται αυτανάφλεξη του καυσίμου [8]. Στο τέλος της καύσης παρατηρείται το χτύπημα του κινητήρα, ότι όταν το άκαυστο μίγμα, πριν φτάσει στο μέτωπο της φλόγας, αυτανάφλεγεται λόγω της θερμοκρασίας και της πίεσης που επικρατούν. Σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η εμφάνιση ταλαντώσεων πίεσης στον κύλινδρο, οι οποίες και δημιουργούν το χαρακτηριστικό ήχο-χτύπημα του κινητήρα. Τέλος σημειώνεται ότι η αντικροτικής της ικανότητα αφορά και την επιφανειακή αυτανάφλεξη η οποία εμφανίζεται σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του θαλάμου καύσης, εξαιτίας στερεών αποθέσεων που όταν καίγονται δημιουργούν θόρυβο [7].

Μέχρι το 1912 η αναλογία συμπίεσης στις μηχανές εσωτερικής καύσης ήταν περιορισμένη λόγω του ανεπιθύμητου “κτύπου” που οδηγούσε σε γρήγορη φθορά της μηχανής. Αρχικά υπεύθυνο για την ανώμαλη καύση θεωρήθηκε το ηλεκτρικό σύστημα ανάφλεξης που προστέθηκε στα αυτοκίνητα παράλληλα με την μίζα (αυτόματη ηλεκτρική εκκίνηση). Στην προσπάθεια προσδιορισμού των αιτιών του “κτύπου”, διεξήχθησαν μελέτες της μεταβολής της πίεσης κατά το στάδιο της καύσης σε πρότυπο κινητήρα, που έδειξαν ότι το φαινόμενο δεν οφειλόταν σε προανάφλεξη, όπως θεωρήθηκε αρχικά, αλλά σε απότομη άνοδο της πίεσης μετά την ανάφλεξη. Η χρήση μιας φωτογραφικής μηχανής υψηλής ταχύτητας παράλληλα με την εισαγωγή ενός δείκτη “αναπήδησης βελόνας” για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό του “κτύπου”, συνέβαλλε σημαντικά στην ερμηνεία του φαινομένου. Αργότερα εισήχθη η έννοια της μέγιστης ωφέλιμης αναλογίας συμπίεσης, για τον προσδιορισμό της οποίας χρησιμοποιήθηκε μια μηχανή μεταβλητής συμπίεσης [1].


1.5.2.2 Αριθμός Οκτανίων


Η έννοια του **αριθμού οκτανίων** εισήχθη από τον Graham Edgar το 1926, ο οποίος πρότεινε μία κλίμακα μέτρησης της αντικροτικής συμπεριφοράς της βενζίνης σε σχέση με αυτή που εμφανίζει δυαδικό μίγμα υδρογονανθράκων σε διάφορες αναλογίες. Για το πρότυπο αυτό μίγμα προτάθηκαν δύο υδρογονάνθρακες που μπορούσαν να παραχθούν σε ικανοποιητική καθαρότητα και ποσότητα, το “κανονικό επτάνιο”, που παράγεται με απόσταξη ελαίου πεύκων Jeffrey, και ένα συνθετικό οκτάνιο, το “**ισοοκτάνιο**” ή “**2, 4, 4-τριμεθυλοπεντάνιο**”. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί θεωρήθηκαν ιδανικοί λόγω της τεράστιας διαφοράς στην αντικροτική συμπεριφορά τους (δόθηκαν οι αυθαίρετες τιμές 0 και 100 για τα καθαρά τους μίγματα αντίστοιχα), αλλά και των παρόμοιων πτητικών ιδιοτήτων τους, όπως αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί, που διασφαλίζουν την σταθερή πτητική συμπεριφορά των μιγμάτων τους στις διάφορες αναλογίες από 0:100 ως 100:0 [7] [5] [1] .

| | Σημείο τήξης (°C) | Σημείο βρασμού (°C) | Πυκνότητα (g/ml) | Θερμότητα ατμοποίησης (MJ/kg σε 25 °C) |
|------------------|----------------------|------------------------|---------------------|--|
| Κανονικό επτάνιο | -90,7 | 98,4 | 0,684 | 0,365 |
| Ισοοκτάνιο | -107,45 | 99,3 | 0,6919 | 0,308 |

Πίνακας 3: Πτητικές ιδιότητες κανονικού επτανίου & ισοοκτανίου

Με πρότυπο το παραπάνω μίγμα αναφοράς αναπτύχθηκε μία ολόκληρη σειρά μηχανών και συνθηκών δοκιμής. Σήμερα χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά οι εξής μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού οκτανίων, οι οποίες χρησιμοποιούν την ίδια πρότυπη μηχανή η οποία είναι μονοκύλινδρη και μπορεί να αλλάζει λόγο συμπίεσης:

 **RON** (Research Octane Number) : Ερευνητικός Αριθμός Οκτανίων

 **MON** (Motor Octane Number) : Αριθμός Οκτανίων Κινητήρα

Η ανάγκη διεθνούς τυποποίησης για τον χαρακτηρισμό των καυσίμων καθιέρωσε για αρκετές δεκαετίες την πρότυπη μέθοδο ερευνητικής δοκιμής (Research Test Method) κατά ASTM (American Society for Testing and Materials). Οι συνθήκες λειτουργίας της δοκιμής (οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα 4) ήταν αντιπροσωπευτικές για τις απαιτήσεις των οχημάτων σε καύσιμα μέχρι τα μέσα του '60, οπότε η ανάπτυξη της τεχνολογίας των κινητήρων (μεγαλύτερες ταχύτητες και επιταχύνσεις, αυξημένο φορτίο) οδήγησε σε αποκλίσεις της

συμπεριφοράς των καυσίμων από τον προδιαγραφόμενο ερευνητικό αριθμό οκτανίων τους. Για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκε η πρότυπη μέθοδος δοκιμής κινητήρα (Motor Test Method) που χρησιμοποιεί εντονότερες συνθήκες κατά την δοκιμή καυσίμου σε πρότυπο κινητήρα.

| Συνθήκες Λειτουργίας | RON | MON |
|---------------------------------------|--|---|
| Μέθοδος Δοκιμής | ASTM D2699-92 | ASTM D2700-92 |
| Μηχανή | Cooperative Fuels Research (CFR) | Cooperative Fuels Research (CFR) |
| Ταχύτητα μηχανής | 600 RPM | 900 RPM |
| Θερμοκρασία αέρα εισαγωγής | Ποικίλει με την βαρομετρική πίεση: <ul style="list-style-type: none"> 88 kPa στους 19.4 °C 101.6 kPa στους 52.2 °C | 38 °C |
| Υγρασία αέρα εισαγωγής | 3.56-7.12g H ₂ O/ kg ξηρού αέρα | 3.56-7.12g H ₂ O/ kg ξηρού αέρα |
| Θερμοκρασία μίγματος εισαγωγής | Δεν καθορίζεται | 149 °C |
| Θερμοκρασία ψύξης | 100 °C | 100 °C |
| Θερμοκρασία λιπαντικού | 57 °C | 57 °C |
| Έναυση σπινθηριστή | 13° BTDC* | Ποικίλει με την αναλογία συμπίεσης: 14-26° BTDC |
| Χοάνη εξαερωτήρα | Ποικίλει με το υψόμετρο: <ul style="list-style-type: none"> 14.3 mm στα 0-500 m 15.1 mm στα 500-1000 m | 14.3 mm |

Πίνακας 4: Συνθήκες δοκιμής των μεθόδων προσδιορισμού του αριθμού οκτανίων

Και οι δύο μέθοδοι χρησιμοποιούν μία ειδική μονοκύλινδρη μηχανή μεταβλητής συμπίεσης (4:1- 18:1), γνωστή ως μηχανή CFR (Cooperative Fuel Research), με κύλινδρο διαμέτρου 82.5mm και διαδρομή εμβόλου 114.3mm. Η κεφαλή και ο κύλινδρος αποτελούν ενιαίο τμήμα που έχει την δυνατότητα να μετακινείται για ρύθμιση της αναλογίας συμπίεσης, ενώ ο εξαερωτήρας είναι τεσσάρων χοάνων με δυνατότητα ρύθμισης διαφορετικής αναλογίας αέρα-

καυσίμου σε καθεμία απ' αυτές. Ένας αισθητήρας στο θάλαμο συμπίεσης μετρά τις ταχείες μεταβολές της πίεσης που προκαλεί ο κτύπος και το ενισχυμένο σήμα μετράται σε μετρητή κτύπου με κλίμακα 0-100. Για τον προσδιορισμό του Α.Ο. ενός καυσίμου η μηχανή ρυθμίζεται σε αναλογία συμπίεσης, τέτοια ώστε, για αναλογία αέρα-καυσίμου στον εξαερωτήρα που να παράγει το μέγιστο δυνατό κτύπο, να λαμβάνεται για δείγμα του καυσίμου τιμή 50 ± 2 στο μετρητή κτύπου (knockmeter). Παρασκευάζονται δύο μίγματα επτανίου-ισοοκτανίου με τιμές Α.Ο. μικρότερη και μεγαλύτερη αντίστοιχα από την αναμενόμενη τιμή του Α.Ο. του εξεταζόμενου δείγματος και τοποθετούνται σε διαφορετικές χοάνες του εξαερωτήρα, οι οποίες επίσης ρυθμίζονται σε αναλογίες αέρα καυσίμου μέγιστου κτύπου. Ο Α.Ο. του καυσίμου υπολογίζεται με γραμμική παρεμβολή των μετρήσεων του μετρητή κτύπου για το εξεταζόμενο δείγμα και για τα δείγματα αναφοράς (περίπου 60-70 για αυτό με μικρότερο Α.Ο. και 30-40 για εκείνο με μεγαλύτερο Α.Ο.).

Ο σχεδιασμός της μηχανής και του οχήματος επηρεάζει τις απαιτήσεις τόσο σε RON, όσο και σε MON του καυσίμου, με τις περισσότερες μηχανές σήμερα να εμφανίζουν τον λεγόμενο περιορισμό του ενός βαθμού οκτανίων, που σημαίνει μία μεταβολή ενός βαθμού RON είναι ασφαλής αν συνοδεύεται από ίση και αντίθετη μεταβολή του MON. Επομένως, για τον πλήρη χαρακτηρισμό μίας βενζίνης, δεν αρκεί ο προσδιορισμός ενός μόνο από τους δύο αριθμούς, διότι πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από τον **δείκτη αντικορτυκτικής συμπεριφοράς** $(RON+MON) / 2$, χρησιμοποιείται και η **ευαισθησία καυσίμου** (*fuel sensitivity*) η οποία υπολογίζεται ως διαφορά των δύο αριθμών οκτανίων, $RON-MON$, που για τις συνήθεις βενζίνες έχει τιμή περίπου 10. Πρόκειται για δείκτη συμπεριφοράς ενός καυσίμου σε μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας κινητήρα, αφού οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού του Α.Ο. διαφέρουν ουσιαστικά στην θερμοκρασία εισαγωγής του μίγματος και την ταχύτητα της μηχανής [1].

1.5.2.3 Πρότυπη Μέθοδος Προσδιορισμού Οκτανίων ASTM D2699-92

Η μέθοδος αυτή καλύπτει τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών κτυπήματος για βενζίνες κινητήρων. Προορίζεται για μηχανές που η ανάφλεξη γίνεται με σπινθήρα και αφορά τον ερευνητικό αριθμό οκτανίων (*Research Octane Number*, RON).

Η ευαισθησία κτυπήματος αποτελεί μέτρο του επιπέδου καύσης. Σχετίζεται με τον κτύπο που παράγεται από το καύσιμο και αξιολογείται με βάση το τεστ κτυπημάτων.

Μία ένδειξη από το 0 έως το 100 είναι η μέτρηση του κτυπήματος η οποία και εκφράζει την ένταση των κτύπων.

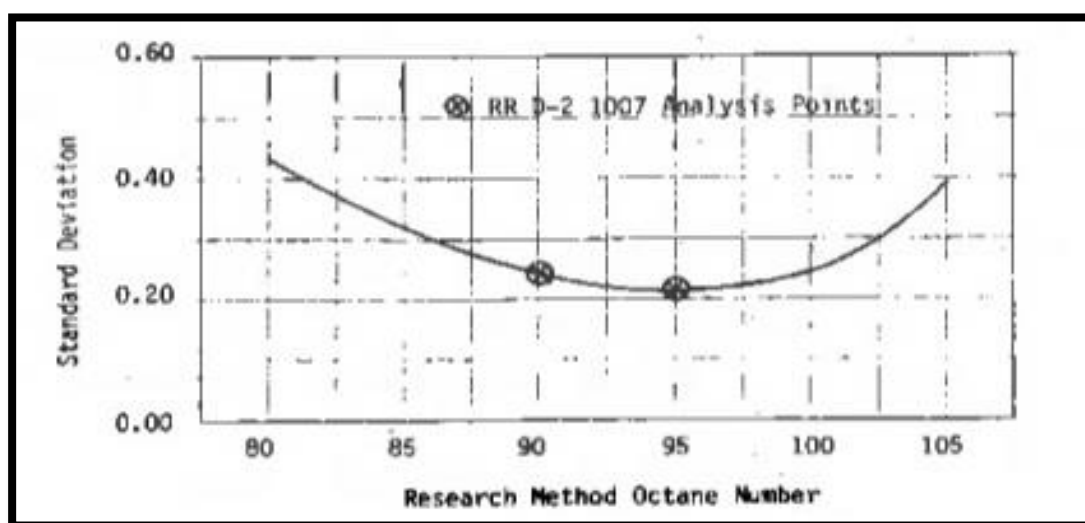
Ακρίβεια

Η ακρίβεια της μεθόδου καθορίζεται από την στατιστική εξέταση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από επαναλαμβανόμενες εργαστηριακές δοκιμές στα δύο συνηθέστερα επίπεδα αριθμού οκτανίων. Τα επίπεδα αυτά είναι των 90 και των 95 οκτανίων.

Τυπική απόκλιση

Στο πέρασμα των ετών μία εκτενής συγκέντρωση δεδομένων έδειξε ότι η επαναλαμβανόμενη αξιολόγηση των καυσίμων ποικίλει μεταξύ των διαφόρων εργαστηρίων ανάλογα με το επίπεδο του αριθμού οκτανίων. Πραγματοποιούνται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μέσα σε ένα εργαστήριο υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες κάθε φορά. Οι μετρήσεις αυτές αναπαράγονται και σε άλλα εργαστήρια όπου οι συνθήκες δεν είναι ακριβώς ίδιες.

Στην *Εικόνα 4* παρουσιάζεται η διακύμανση της τυπικής απόκλισης από τα 80 έως και τα 105 RON όπως αυτή προέκυψε - με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D2699-92 - μετά από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις σε διάφορα εργαστήρια. Χαρακτηριστικά σημειωμένες φαίνονται οι τιμές της τυπικής απόκλισης για Α.Ο 90 και 95.



Εικόνα 4: Διακύμανση Τυπικής Απόκλισης RON [26]



Κεφάλαιο 2°

Φασματοσκοπία Υπερύθρου

2.1 Γενικά

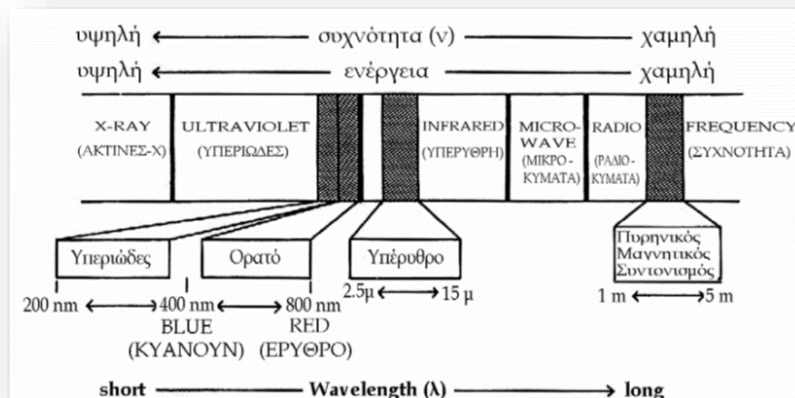
Η φασματοσκοπία υπέρυθρου IR (Infrared Spectroscopy) αποτελεί μία αναλυτική τεχνική διερεύνησης της μοριακής συντάξεως (δομής) και ταυτοποίησης των οργανικών, κυρίως, ενώσεων. Κύρια πεδία εφαρμογής της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι οι τομείς της οργανικής και της φαρμακευτικής χημείας. Σήμερα, το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου αποτελεί ένα αναπόσπαστο όργανο μέτρησης κάθε εργαστηρίου ανάλυσης και κάθε εργαστηρίου βιομηχανίας, που δραστηριοποιείται σε εφαρμογές της οργανικής χημείας [11].

Ο όρος φάσμα χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία για την περιγραφή της γραφικής απεικόνισης της μέτρησης της έντασης του φωτός ως συνάρτηση του μήκους κύματος [23].

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία IR (Infrared Spectroscopy) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους. Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις τάσης ή σε δονήσεις κάμψης των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπέρυθρου [10].

Πιο αναλυτικά, όταν τα μόρια των ενώσεων εκτίθενται σε ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος βρίσκεται εντός της περιοχής του υπέρυθρου φάσματος, τότε στο μόριο απορροφάται ένα μέρος της ακτινοβολίας και κατά συνέπεια της ενέργειας που αυτή φέρει. Κατά την προαναφερθείσα διαδικασία προκαλούνται διεγέρσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών σταθμών του μορίου. Οι διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν δονήσεις και περιστροφές των δεσμών των ατόμων του μορίου. Το μόριο όμως, παρ' όλες τις διεγέρσεις που υπέστη, εξακολουθεί να παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση.

Η περιοχή του φάσματος (Εικόνα 5) στο οποίο εκτείνεται η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι η περιοχή ανάμεσα στο ορατό έως τα μικροκύματα, δηλαδή από τα 0,75μm έως τα 1000μm, ή σε κυματαριθμούς είναι από 13300cm⁻¹ έως 10cm⁻¹ [11].



Εικόνα 5 : Περιοχές ακτινοβολιών

Αυτή η περιοχή της ακτινοβολίας υποδιαιρείται στις τρεις παρακάτω περιοχές:

🌈 **NIR** (Near Infrared Spectroscopy)

Είναι η περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος η οποία εκτείνεται από 0,75μm έως 0,25μm του μήκους κύματος, ή σε κυματαριθμούς εκτείνεται από 13300cm^{-1} έως 4000cm^{-1} .

🌈 **IR** (Mid – Infrared Spectroscopy)

Είναι η *θεμελιώδης περιοχή* του υπέρυθρου φάσματος και βρίσκεται ανάμεσα στα εξής μήκη κύματος, από 2,5μm έως 1000μm, ή σε κυματαριθμούς από 4000cm^{-1} έως 400cm^{-1} .

🌈 **FIR** (Far Infrared Spectroscopy)

Είναι η περιοχή του άπω υπέρυθρου φάσματος η οποία αφορά την περιοχή μηκών κύματος από 25μm έως 1000μm, ή σε κυματαριθμούς αφορά τιμές από 400cm^{-1} έως 10cm^{-1} [11] [12].

Η περιοχή του υπέρυθρου είναι μία περιοχή στην οποία κυρίως παρατηρούνται δονήσεις ή στρέψεις της δομής των μορίων. Η συνήθως χρησιμοποιούμενη περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά την φασματοσκοπία είναι η θεμελιώδης περιοχή (MIR) διότι η περιοχή αυτή φέρει την κατάλληλη ενέργεια η οποία χρειάζεται για να ενεργοποιήσει τα μόρια ώστε να προκληθούν δονήσεις στα άτομα τους.

Για να φανούν οι υπέρυθρες απορροφήσεις σε ένα μόριο, πρέπει αυτό να διαθέτει ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, όπως διπολική ροπή η οποία μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της

δόνησης. Αυτός είναι ο κανόνας επιλογής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Δηλαδή, εάν δεν έχουμε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου, τότε δεν απορροφάται υπέρυθρη ακτινοβολία και η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο φάσμα.

Οι αλληλεπιδράσεις της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη μπορούν να κατανοηθούν καλύτερα σε συνδυασμό με τις αλλαγές που υφίσταται το μοριακό δίπολο που συσχετίζονται με δονήσεις και περιστροφές [12].

Στα πολυατομικά μόρια το φάσμα IR γίνεται πιο πολύπλοκο λόγω της επίδρασης των συχνοτήτων δόνησης και περιστροφής του μορίου στις διάφορες περιοχές απορρόφησης. Ωστόσο, η μελέτη των φασμάτων τους είναι η προέκταση των θεωρητικών συμπερασμάτων των φασμάτων των απλών μορίων.

Οι δονήσεις των μορίων χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες αναλόγως με το αν επηρεάζεται το μήκος του δεσμού (*stretching vibrations*), η γωνία κάμψης (*bending vibrations*) τους.

Stretching vibrations (Δονήσεις Τάσης)

Κατά τις δονήσεις τάσης τα μεταξύ τους συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταβάλλοντας έτσι την μεταξύ τους απόσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα και τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται στις:

- **Μεμονωμένες δονήσεις** (δεσμός O-H) -απορρόφηση $\sim 2853\text{cm}^{-1}$
- **Συζευγμένες δονήσεις** (ομάδα μεθυλενίου) οι οποίες διακρίνονται στις συμμετρικές (απορρόφηση στα $\sim 2853\text{cm}^{-1}$) και στις ασύμμετρες (απορρόφηση στα $\sim 2926\text{cm}^{-1}$)

Στην *Εικόνα 6* παρουσιάζονται οι Δονήσεις Τάσης (Stretching vibrations)



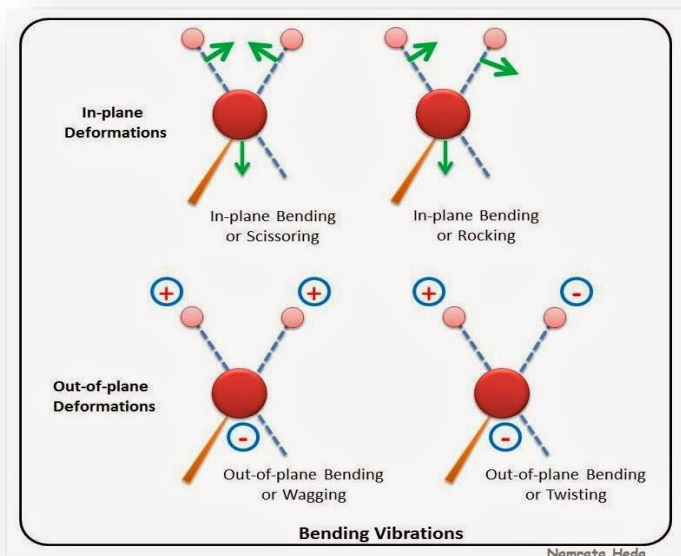
Εικόνα 6: Stretching Vibrations [30]

✚ **Bending vibrations (Δονήσεις Κάμψης)**

Οι δονήσεις αυτές (Εικόνα 7) χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.

Διάφοροι τύποι των δονήσεων κάμψης είναι οι παρακάτω.

- **Wagging vibrations (Δονήσεις σείσης)** – απορρόφηση $\sim 1250\text{cm}^{-1}$
Δονήσεις οι οποίες παράγονται όταν μία ομάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας ατόμων και δεσμών.
- **Rocking vibrations (Δονήσεις αιώρησης)** απορρόφηση $\sim 720\text{cm}^{-1}$
Συμβαίνουν όταν η ίδια η δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
- **Twisting vibrations (Δονήσεις στρέβλωσης)** απορρόφηση $\sim 1250\text{cm}^{-1}$
Συμβαίνουν όταν η ίδια η δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
- **Scissoring vibrations (Δονήσεις ψαλιδισμού)** απορρόφηση $\sim 1450\text{cm}^{-1}$
Δονήσεις που προκύπτουν όταν δύο μη συνδεδεμένα μεταξύ τους μόρια κινούνται μπρος-πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση [10].



Εικόνα 7 : Bending Vibrations [31]

Οι απορροφήσεις των οργανικών ενώσεων στο IR προέρχονται από δύο βασικές τάξεις δονήσεων (ή ταλαντώσεων): τις δονήσεις των *χαρακτηριστικών* ή *δραστικών ομάδων* (characteristic or functional group vibrations) και τις δονήσεις σκελετού (skeletal vibrations).

Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου είναι ανεξάρτητες της υπόλοιπης δομής του και συνήθως εμφανίζονται σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου δεν απορροφούν οι δονήσεις σκελετού.

Όσον αφορά τα πετρελαϊκά προϊόντα, οι πιο συνήθεις χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων που συναντώνται παρουσιάζονται στον *Πίνακα 6*, μαζί με τις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος στις οποίες απορροφούν.

| Ομάδα συστατικών | Περιοχή υπέρυθρου φάσματος |
|----------------------------|---|
| Ναφθένια | 1650 - 1740 |
| Ολεφίνες | 1620, 1630, 2110 |
| Αρωματικά | 1140 - 1153, 1142 - 1143, 1148, 1143 - 1152, 1695, 1685, 1143 |
| Παραφίνες και Ισοπαραφίνες | 840 - 970, 1200, 1150 - 1250, 1320 - 1550, 1600 - 1850, 1940 - 2150, 1143 - 1211, 1152, 1190(μεθύλιο), 1361 και 1212 (μεθυλένιο), 1225(μεθύνιο) |

Πίνακας 5 : Χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων [22, 13]

Γνωρίζουμε ότι τα πετρελαϊκά προϊόντα αποτελούν μίγματα ενώσεων των παραπάνω οργανικών ομάδων. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζουν απορρόφηση σε διάφορες περιοχές του υπέρυθρου φάσματος .

2.2 Οργανολογία Υπερύθρου

2.2.1 Αρχή λειτουργίας φασματομέτρου

Η υπέρυθρη 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 φασματόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιούν την διπλή δέσμη μηδενισμού. Αυτό γίνεται γιατί με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η παρεμποδιστική δράση την υγρασίας και του CO₂ της ατμόσφαιρας [11].

Ένα φασματόμετρο υπέρυθρου αποτελείται από τα εξής μέρη:

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 οξείδια σπάνιων γαιών (ZrO₂+Y₂O₃), σε σχήμα κοίλης ράβδου, που θερμαίνεται ηλεκτρικά στους 1500°C -2000°C ενώ λυχνία πυρακτώσεως Globar αποτελείται από ράβδο φρυγμένου πυριτιοκαρβιδίου (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 είναι ένα σύστημα λεπτών σχισμών (slits) καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης που αναλύει την ακτινοβολία σε ξεχωριστές λουρίδες φωτός με διαφορετικό μήκος κύματος. Υπάρχουν τουλάχιστον δύο σχισμές στο όλο σύστημα του μονοχρωμάτορα. Οι σχισμές εισαγωγής και εξαγωγής, των οποίων το άνοιγμα μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Αυτό επιτυγχάνεται είτε μηχανικά (με μια έκκεντρη μηχανική χτένα), είτε ηλεκτρικά (ποτενσιόμετρο). Η μείωση της σχισμής αυξάνει τη διακριτική ικανότητα ή βαθμό διαχωρισμού του φασματομέτρου, αλλά συγχρόνως μειώνει την ένταση του φωτός και απαιτείται σημαντική ενίσχυση του σήματος μέσα στον ανιχνευτή[10].

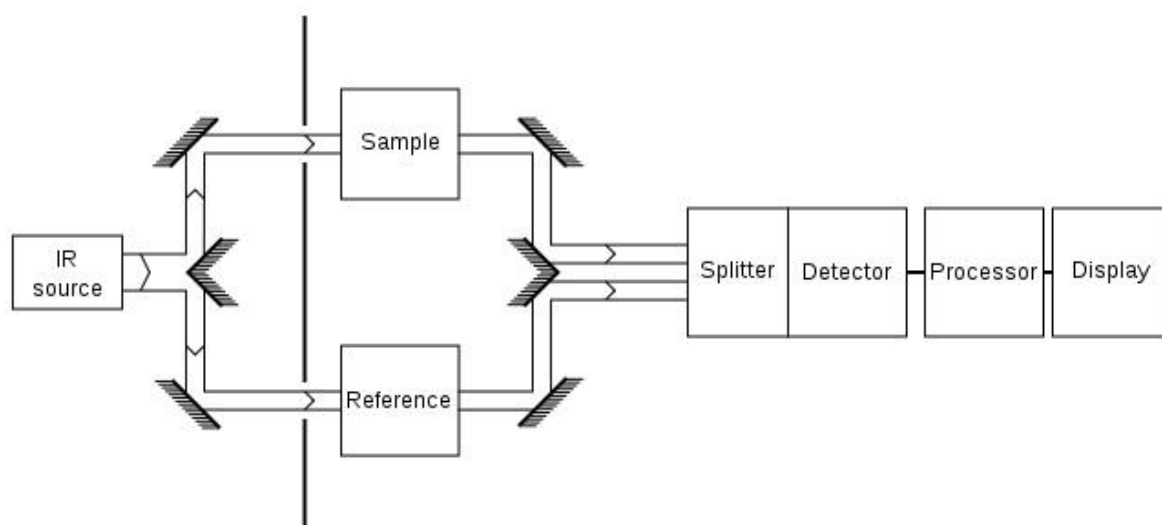
Είναι αυτοί που επιλέγουν το μήκος κύματος, είναι κατασκευασμένοι από υλικά πέρατα στην υπέρυθρη ακτινοβολία, όπως NaCl ή CsBr. Αντί των δαπανηρών και εύθραυστων πρισμάτων στα σύγχρονα φασματόμετρα χρησιμοποιούνται ανακλαστικά οπτικά φράγματα και κοίλα κάτοπτρα[11].

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

Ο ανιχνευτής (*detector*) είναι το τμήμα του φασματόμετρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και ‘‘ανιχνεύει’’ ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Τα σημερινά φασματόμετρα IR χρησιμοποιούν θερμικούς ανιχνευτές, δηλαδή η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετριέται με ένα θερμοστοιχείο ή με το στοιχείο Golay. Επίσης, χρησιμοποιούνται φωτοκύτταρα που μετρούν τη φωτοαγωγιμότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας[10]. Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς οι δύο δέσμες φωτός (μία του δείγματος και μία του δείγματος αναφοράς, που στην περίπτωση του IR είναι η δέσμη φωτός που περνάει μέσα από τον αέρα) πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέπτη κοπήτρα (*chopper or rotating sector mirror*), το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός. Η περίοδος της αυξομείωσης του δυναμικού είναι ίση με το χρόνο για το δίσκο-καθρέπτη να εκτελέσει μια πλήρη περιστροφή. Το θερμοστοιχείο βρίσκεται κλεισμένο ερμητικά σε κενό και επικοινωνεί με τη δέσμη μέσω ενός παραθύρου NaCl [10].



Εικόνα 8: Διάταξη φασματογράφου υπέρυθρης φασματοσκοπίας [27]

2.3 Φασματοσκοπία FT-IR

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο ‘‘θόρυβος’’ να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης.

Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform IR Spectroscopy, F.T.-IR*) [10].

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος [12].

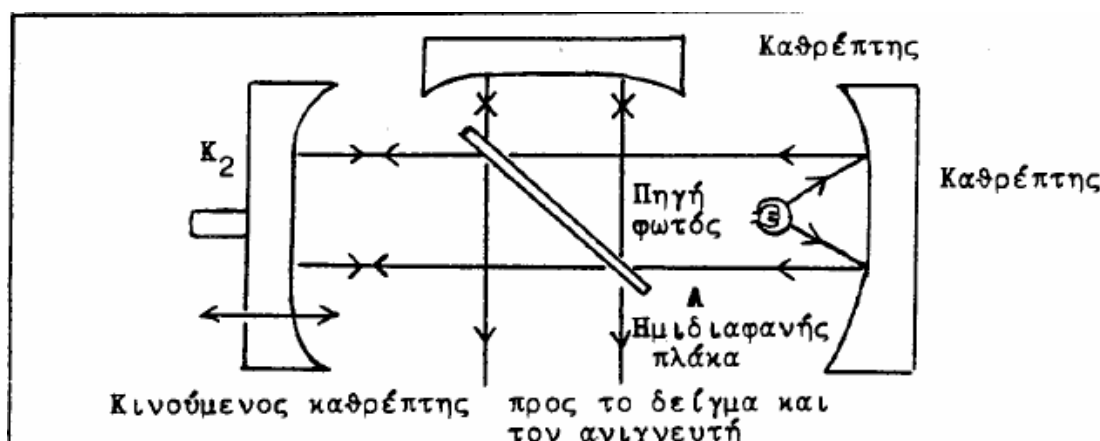
Πιο συγκεκριμένα η δυνατότητα μετατροπής των πληροφοριών από σχέση χρόνου σε σχέση συχνότητας επιτυγχάνεται με ένα μαθηματικό μετασχηματισμό που καλείται μετασχηματισμός Fourier (FT). Η εξίσωση μεταξύ της σχέσης χρόνου και συχνότητας εκφράζεται ως εξής:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\nu t} dt \quad \text{Εξίσωση 2.1}$$

όπου $F(\nu)$ είναι η σχέση συχνότητας και $f(t)$ είναι η αντίστοιχη σχέση χρόνου για το σήμα (δηλαδή η FID).

Στα νεότερα φασματόμετρα FT-NMR, ο μετασχηματισμός Fourier γίνεται ταχύτατα από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που συσσωρεύει και αποθηκεύει τις πληροφορίες των σημάτων. Η ολοκλήρωση της εξίσωσης 2.1 με αριθμητικά δεδομένα δίνει τελικά το πραγματικό φάσμα [10].

Η μέθοδος FT-IR βασίζεται σε συμβολομετρικές μετρήσεις οι οποίες υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης των φασμάτων IR. Πιο αναλυτικά, η ακτινοβολία, που εκπέμπεται απ' την πηγή, περνάει μέσα από το δείγμα πριν φθάσει στον ανιχνευτή. Μετά την ενίσχυση του σήματος – όπου οι υψηλής συχνότητας συμβολές έχουν εξαλειφθεί από ένα φίλτρο – τα δεδομένα μετατρέπονται από αναλογικά σε ψηφιακά μέσω μετατροπέα και μεταφέρονται στον υπολογιστή για τον μετασχηματισμό Fourier.



Εικόνα 9 : Απεικόνιση συμβολόμετρου μέσα στο φασματόμετρο FTIR [11]

Το πιο συνηθισμένο συμβολόμετρο που χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία FTIR είναι το συμβολόμετρο Michelson (Michelson Interferometer). Αποτελεί 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 (ν_1 , ν_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 [11].

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 CO₂ 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).

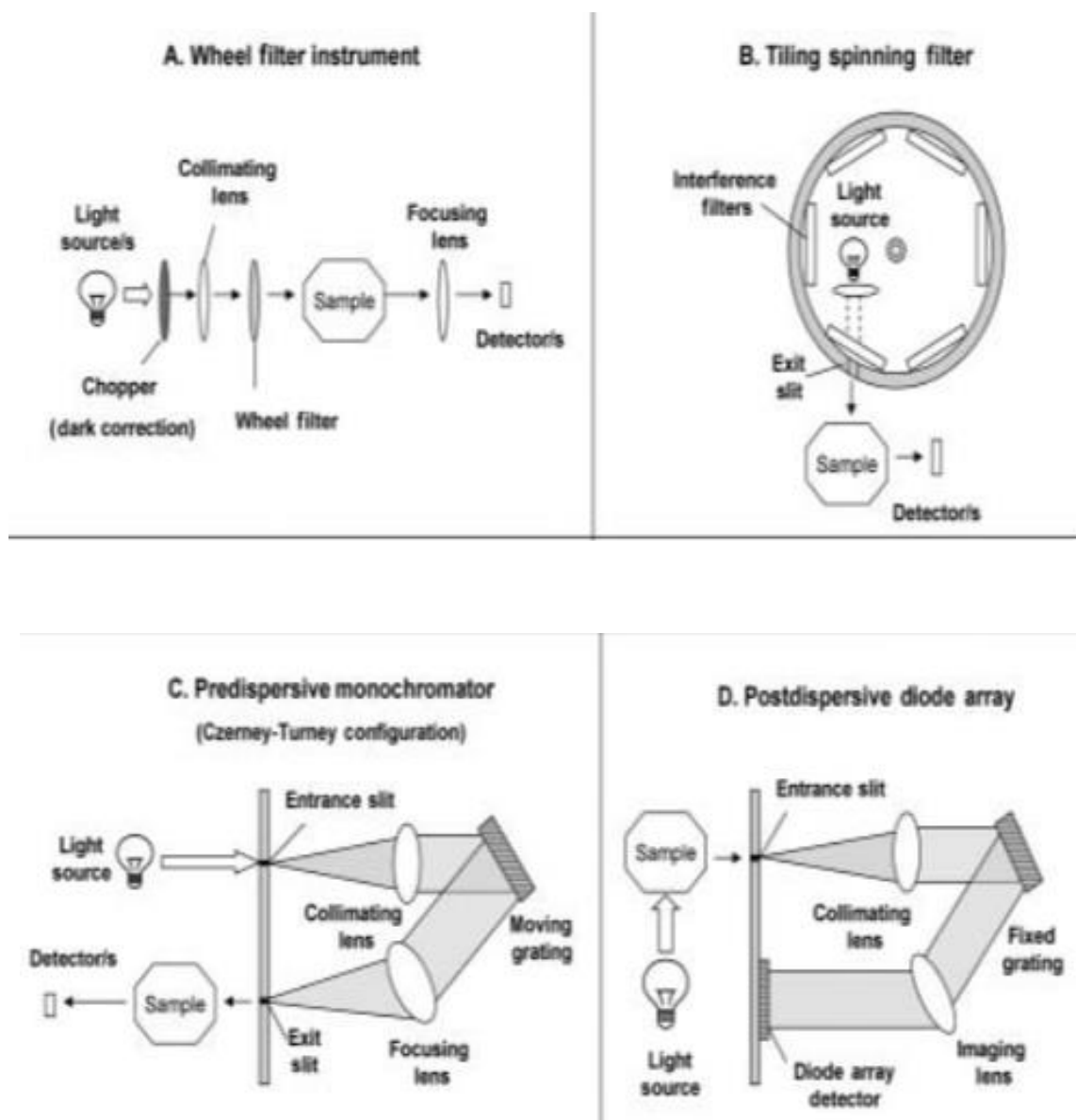
Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα του οργάνου είναι η ταχεία σάρωση και καταγραφή που επιτυγχάνει. Ενώ στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου μετράται η φασματική απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος, στο FTIR σαρώνεται ταυτόχρονα όλη φασματική περιοχή [11].

2.4 Φασματοσκοπία NIR

Η περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος (Near Infrared Region) βρίσκεται κοντά στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Πριν την ανακάλυψή της από τον Herschel το 1800, στην περιοχή αυτή του φάσματος δεν μπορούσε να δοθεί άμεση ερμηνεία, όπως γινόταν στην MIR, λόγω των επικαλύψεων [23].

Η ιστορία της περιοχής αυτής ξεκίνησε το 1800, όπως προαναφέρθηκε, από τον Herschel κατά τη διάρκεια μίας διαδικασίας δοκιμής φίλτρων με σκοπό την παρατήρηση κηλίδων ηλίου. Κατά τη δοκιμή κόκκινου φίλτρου παρατήρησε μία παραγωγή θερμότητας μεγαλύτερη από αυτήν στο ορατό φάσμα [24].

Τα φάσματα του εγγύς υπέρυθρου αποτελούνται από απορροφήσεις θεμελιωδών και υπερτονικών δονήσεων καθώς και συνδυασμό αυτών. Οι δονήσεις υπερτονισμού αφορούν συχνότητες υπερτονικές, δηλαδή μεγαλύτερες της θεμελιώδους. Οι ζώνες υπερτονισμού αποτελούν ζώνες του φάσματος στις οποίες τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση σε διεγερμένη [23] [24]. Στην *εικόνα 10* παρουσιάζονται σχηματικά τις τέσσερις πιο συνηθισμένες διατάξεις των οργάνων NIR φασματοσκοπίας [23].



Εικόνα 10: Διατάξεις οργάνων Φασματοσκοπίας NIR [23]

Τα όργανα της φασματοσκοπίας NIR καλύπτουν τις ανάγκες για μεγάλη ταχύτητα ανάλυσης, ευελιξία και προσαρμογή σε διαφορετικούς τύπους δείγματος. Τα φασματόμετρα NIR που διατίθενται στις μέρες μας παρέχουν γρήγορα μεγάλο όγκο πληροφοριών που απαιτούν ταχεία και αποτελεσματική επεξεργασία ώστε να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες. Για το λόγο αυτό η φασματοσκοπία του εγγύς υπέρυθρου απαιτεί χημειομετρία ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν περισσότερα στοιχεία ανάλυσης [25].

Σημαντικό πλεονέκτημα της NIR φασματοσκοπίας είναι ότι το φως που χρησιμοποιεί είναι δυνατόν να διαπερνά τις ίνες του οπτικού γυαλιού, διατηρώντας το μεγαλύτερο μέρος του σήματος ακέραιο, ακόμη και αν η ένταση εξόδου είναι χαμηλή [23].

Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της NIR φασματοσκοπίας είναι τα εξής:

- Μέθοδος μη καταστρεπτική και μη παρεμβατική
- Απαιτεί ελάχιστη ή και καθόλου προετοιμασία των δειγμάτων
- Η μέτρηση και η απόδοση του αποτελέσματος είναι ταχεία [25]
- Μπορεί η συσκευή να είναι φορητή για μετρήσεις πεδίου
- Ανάλυση πολλών συστατικών συγχρόνως [24]

Τέλος, τα πιο βασικά της μειονεκτήματα είναι τα ακόλουθα:

- Οι μετρήσεις είναι ελάχιστα επιλεκτικές επομένως είναι απαραίτητες οι τεχνικές μοντελοποίησης των δεδομένων για την διεξαγωγή της πληροφορίας.
- Δεν υπάρχουν ακριβή μοντέλα να λαμβάνουν υπόψιν την αλληλεπίδραση της ύλης με το φως που εκπέμπει το φασματόμετρο NIR. Επομένως, η βαθμονόμηση είναι καθαρά εμπειρική στις περισσότερες περιπτώσεις.
- Δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη τεχνική με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο για χαρακτηριστικά συστατικά.

Κεφάλαιο 3°

Χημειομετρία

3.1 Εισαγωγή

Η χημειομετρία αποτελεί διεπιστημονικό κλάδο της στατιστικής και της χημείας. Στην χημειομετρία εκτελούνται υπολογισμοί σε μετρήσεις χημικών στοιχείων. Για παράδειγμα, υπολογισμός του pH με βάση την μέτρηση της δραστηριότητας των ιόντων του υδρογόνου, ή τον υπολογισμό του μετασχηματισμού Fourier σε φάσμα [28].

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο FT-IR και NIR, αναλύθηκαν σε πολυπαραμετρικές μεθόδους ανάλυσης με σκοπό την δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης του αριθμού οκτανίων. Στην χημειομετρία υπάρχει μεγάλος αριθμός μεθόδων πολυμεταβλητής (ή πολυπαραμετρικής) στατιστικής ανάλυσης. Οι μέθοδοι αυτές αναφέρονται σε διαδικασίες και μεθοδολογίες όπου γίνεται προσπάθεια κατάληξης σε στατιστική συμπερασματολογία με χρήση πολλών μεταβλητών [29]. Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών (PCR) και η Παλινδρόμηση με την μέθοδο των Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS).

Με σκοπό την καλύτερη η κατανόηση της πολυμεταβλητής ανάλυσης πρέπει να δοθεί η έννοια του *πολυμεταβλητού δείγματος*.

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

$$\mathbf{X} = [x_1, x_2, \dots, x_m]$$

Όπου κάθε τιμή x_i είναι η τιμή μιας μεταβλητής του δείγματος.

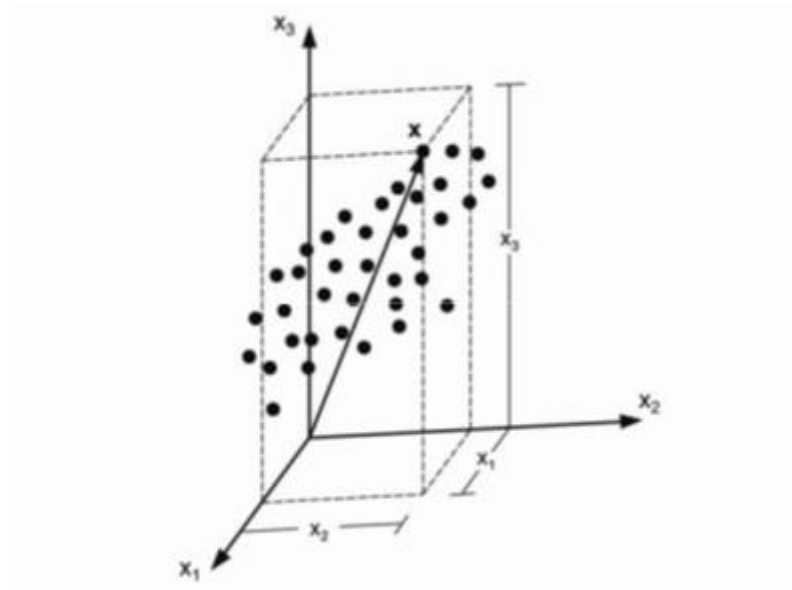
Ο πίνακας \mathbf{X} (πίνακας γραμμής) αποτελεί ένα πολυμεταβλητό δείγμα κάθε στοιχείο του οποίου είναι η τιμή μιας μεταβλητής του. Θεωρείται ένας m -διάστατο χώρος, κάθε διάσταση του οποίου αντιπροσωπεύει και μία μεταβλητή. Το πολυμεταβλητό δείγμα μπορεί να παρασταθεί γραφικά ως ένα σημείο του οποίου οι συντεταγμένες του ως προς κάθε άξονα του συστήματος συντεταγμένων του χώρου, δίνονται από την τιμή της μεταβλητής που εκφράζει ο άξονας αυτός [11].

Στην περίπτωση που αντί του ενός δείγματος πρόκειται για n πλήθος δειγμάτων, για τα οποία είναι γνωστές οι τιμές των m μεταβλητών τους, τότε οι τιμές των μεταβλητών μπορούν να οργανωθούν σε ένα πίνακα X διαστάσεων $(n \times m)$.

$$X = \begin{bmatrix} x_{1,1} & x_{1,2} & x_{1,j} & \dots & x_{1,m} \\ x_{2,1} & x_{2,2} & x_{2,j} & \dots & x_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n,1} & x_{n,2} & x_{n,j} & \dots & x_{n,m} \end{bmatrix}$$

Γραφική αναπαράσταση 3.1

Στην γραφική αναπαράσταση 3.1 κάθε γραμμή του πίνακα X αντιπροσωπεύει ένα δείγμα και κάθε στήλη μία μεταβλητή. Κάθε γραμμή του πίνακα X αποτελεί και ένα πολυμεταβλητό δείγμα, ενώ κάθε στήλη του πίνακα X αποτελεί και μία διάσταση του m -διάστατου χώρου.



Εικόνα 11: Γραφική απεικόνιση συνόλου πολυμεταβλητών δειγμάτων σε χώρο 3 διαστάσεων .

Στην Εικόνα 11 απεικονίζεται σε χώρο τριών διαστάσεων ο πίνακας X ως ένα σύνολο σημείων.

Για κάθε δείγμα που προστίθεται στον πίνακα X αυξάνουν οι γραμμές του, ενώ 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 πολυμεταβλητή ανάλυση ο όγκος αυτός των δεδομένων είναι δυνατόν να αναλυθεί και αναδειχθεί η πληροφορία που περιέχει [11].

3.2 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA)

Η PCA, είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος στην ανάλυση και εξαγωγή χρήσιμων πληροφοριών από ένα σύνολο δεδομένων και αποτελεί τα θεμέλια για την μετέπειτα εφαρμογή των μεθόδων PCR και PLS [14] [15]. Η μέθοδος αυτή παρέχει τον τρόπο με τον οποίο είναι δυνατή η μείωση των διαστάσεων ενός σύνθετου συνόλου δεδομένων με σκοπό να αποκαλυφθεί, η ενίοτε κρυμμένη απλοποιημένη δομή που βρίσκεται από κάτω. Ο στόχος της μεθόδου αυτής είναι η έκφραση του συνόλου των δεδομένων σε μία καινούρια βάση ώστε να έχει φιλτραριστεί ο θόρυβος και να έχει αποκαλυφθεί η πληροφορία [16].

Δηλαδή, συμπιέζει τα δεδομένα μειώνοντας τις αρχικές τους διαστάσεις τόσο ώστε να μην υπάρξει μεγάλη απώλεια πληροφορίας [17].

Πιο συγκεκριμένα η PCA έχει τη δυνατότητα να εκφράσει τα δεδομένα ως γραμμικό συνδυασμό των βασικών της διανυσμάτων. Ας θεωρήσουμε ότι τα πραγματικά μας δεδομένα είναι ένας πίνακας $X (n * m)$ όπου n οι γραμμές που αντιπροσωπεύουν τα δείγματα και m οι στήλες που αντιπροσωπεύουν τις μεταβλητές. Εν συνεχεία, ας θεωρήσουμε έναν ακόμη πίνακα $Y (n * m)$ ο οποίος σχετίζεται με τον πίνακα X μέσω ενός πίνακα μετασχηματισμού P . Ο πίνακας X αποτελεί τα αρχικά μας δεδομένα, ενώ ο πίνακας Y αποτελεί την αναπαράστασή τους εφόσον όμως έχουν υποστεί γραμμικό μετασχηματισμό από τον P .

$$PX = Y \quad \text{Εξίσωση: 3.1}$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να ορίσουμε ότι όπου p_i είναι οι γραμμές του πίνακα P , όπου x_i είναι οι στήλες του πίνακα X , και όπου y_i είναι οι στήλες του πίνακα Y . Η Εξίσωση 3.1 δείχνει πως τοποθετούνται τα αρχικά δεδομένα σε νέα βάση χρησιμοποιώντας τον πίνακα P , ο οποίος μετασχηματίζει τον X σε Y . Η νέα αυτή βάση συνήθως προκύπτει από τη μεσοστάθμιση (ή διόρθωση ως προς τη μέση τιμή) που υποβάλλονται τα αρχικά δεδομένα (*mean centering*). Οι γραμμές του $P \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ είναι τα νέα βασικά διανύσματα που αναπαριστούν τις στήλες του X . Ακολουθεί η Γραφική αναπαράσταση 3.2 & 3.3 όσων προέκυψαν ώστε να γίνουν πιο εύκολα αντιληπτά.

$$PX = \begin{bmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{bmatrix} [x_1 \dots x_m] \quad \text{Γραφική αναπαράσταση 3.2}$$

$$Y = \begin{bmatrix} p_1 \cdot x_1 & \cdots & p_1 \cdot x_m \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ p_n \cdot x_1 & \cdots & p_n \cdot x_m \end{bmatrix} \quad \text{Γραφική αναπαράσταση 3.3}$$

Στο σημείο αυτό παρατηρούμε ότι κάθε στήλη y_i του πίνακα Y είναι της μορφής:

$$y_i = \begin{bmatrix} p_1 \cdot x_i \\ \vdots \\ p_n \cdot x_i \end{bmatrix}$$

Γραφική αναπαράσταση 3.4

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι κάθε μεταβλητή y_i αποτελεί ένα προϊόν του αντίστοιχου x_i . Δηλαδή, οι συντελεστές του y αποτελούν προβολές στις γραμμές του P . Για το λόγο αυτό συνεπάγεται ότι οι γραμμές του P αποτελούν τα καινούρια κύρια διανύσματα που αναπαριστούν τις στήλες του X . Επιπροσθέτως, τα διανύσματα γραμμής του P , $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$, αποτελούν τις αρχικές συνιστώσες του X . Όμως, με σκοπό την εύρεση των διανυσμάτων αυτών θα πρέπει πρωτίστως να βρεθούν τα κριτήρια με τα οποία θα προκύψει ο πίνακας μετασχηματισμού P [16] [15].

3.2.1 Πίνακας Συνδιακύμανσης (Covariance Matrix)

Για την κατανόηση της συνδιακύμανσης αναφέρονται τα παρακάτω

Είναι γνωστό ότι η τυπική απόκλιση και η διακύμανση εφαρμόζονται μόνο στην περίπτωση της μίας διάστασης (ή μίας μεταβλητής). Δηλαδή, όπως στην προκειμένη περίπτωση που διαστάσεις/μεταβλητές είναι πολλές, μπορούν να υπολογιστούν για την κάθε μία ξεχωριστά και ανεξάρτητα από την ύπαρξη των υπολοίπων. Την αδυναμία αυτή καλύπτει η **συνδιακύμανση** (*covariance*), η οποία αποτελεί τον τρόπο με τον οποίο είναι δυνατό να βρεθεί η διακύμανση των διαστάσεων μεταξύ τους, δηλαδή η διακύμανσή τους σε σχέση με τις υπόλοιπες διαστάσεις [17].

Επί του πρακτέου, εξετάζονται δύο σύνολα δεδομένων τα οποία έχουν μηδενικό μέσο όρο, όπως φαίνεται παρακάτω, στην απλή περίπτωση των δύο μεταβλητών.

$$A = [a_1, a_2, \dots, a_m] \quad \text{και} \quad B = [b_1, b_2, \dots, b_m]$$

Όπου A και B οι δύο προαναφερθείσες μεταβλητές και a_i , b_i οι αντίστοιχες τιμές τους. Επιπροσθέτως, η **διακύμανση** των A και B ξεχωριστά ορίζονται ως εξής στην *Εξίσωση 3.2*:

$$\sigma_A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}{n-1}, \quad \sigma_B^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2}{n-1}, \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$

όπου \bar{a} , \bar{b} αποτελούν τις μέσες τιμές των πινάκων A και B αντιστοίχως. Η **συνδιακύμανση** μεταξύ των A και B ορίζεται ως εξής:

$$\sigma_{AB}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})(b_i - \bar{b})}{n-1} \quad \text{Εξίσωση 3.3}$$

Η *συνδιακύμανση* μετρά το βαθμό της γραμμικής συσχέτισης μεταξύ δύο μεταβλητών. Όταν η τιμή της συνδιακύμανσης μεταξύ δύο πινάκων είναι μεγάλη τότε είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν οι τιμές του ενός μόνο πίνακα. Η επανάληψη αυτή των τιμών αναφέρεται ως *redundancy*. Για τη συνδιακύμανση των A και B παρατηρείται το εξής:

- $\sigma_{AB}^2 = \sigma_A^2$ όταν $A = B$
- $\sigma_{AB}^2 \geq 0$, Το $\sigma_{AB} = 0$, μόνο στην περίπτωση που οι A και B είναι πλήρως ανεξάρτητοι.

Στη συνέχεια, αναδιαμορφώνουμε τους A και B στα αντίστοιχα διανύσματα γραμμής:

$$a = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n] \quad b = [b_1, b_2, \dots, b_n]$$

Έτσι μπορούμε να εκφράσουμε την συνδιακύμανση ως αποτέλεσμα πράξης πινάκων:

$$\sigma_{AB}^2 = \frac{1}{n-1} ab^T \quad \text{Εξίσωση 3.4}$$

όπου $\frac{1}{n-1}$ είναι μία σταθερά η οποία χρησιμοποιείται για την κανονικοποίηση.

Εν τέλει είναι εφικτή η γενίκευση των παραπάνω για περισσότερα σύνολα μεταβλητών. Είμαστε σε θέση να θέσουμε τα διανύσματα γραμμής ως $\mathbf{x}_1 \equiv \mathbf{a}$ και $\mathbf{x}_2 \equiv \mathbf{b}$ και επιπλέον διανύσματα γραμμής $\mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n$. Επομένως έχουμε έναν πίνακα $\mathbf{X}(n \times m)$:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad \text{Γραφική Αναπαράσταση 3.5}$$

Ο πίνακας \mathbf{X} ερμηνεύεται ως ακολούθως:

- Κάθε *γραμμή* του πίνακα \mathbf{X} αντιστοιχεί σε ένα σύνολο μετρήσεων από μία συγκεκριμένη δοκιμή .
- Κάθε *στήλη* του πίνακα \mathbf{X} αντιστοιχεί στις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για έναν συγκεκριμένο τύπο \mathbf{x}_i .

Με τον προσδιορίζει όλων των παραπάνω μπορεί τώρα να δοθεί ένα ορισμός για τον *πίνακα συνδιακύμανσης* \mathbf{C}_X :

$$\mathbf{C}_X = \frac{1}{n-1} \mathbf{X} \mathbf{X}^T$$

Εξίσωση 3.5

Δηλαδή, οι πιο σημαντικές ιδιότητες του πίνακα \mathbf{C}_X είναι οι παρακάτω:

- Είναι τετραγωνικός ($n \times n$)
- Τα στοιχεία της διαγώνιου του \mathbf{C}_X είναι η διακύμανση των μεταβλητών.

- Τα στοιχεία του πίνακα C_X που δεν βρίσκονται πάνω στη διαγώνιο αποτελούν τη συνδιακύμανση των μεταβλητών μεταξύ τους.

Ο πίνακας συνδιακύμανσης καλύπτει όλες τις συσχετίσεις ανάμεσα σε όλα τα πιθανά ζευγάρια μεταβλητών. Οι τιμές συσχέτισης αντικατοπτρίζουν τον θόρυβο αλλά και το redundancy των μετρήσεων. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθούν τα εξής δύο:

- Όσον αφορά τα στοιχεία της διαγώνιου του πίνακα αυτού, όταν οι τιμές του είναι μεγάλες (ή μικρές αντίστοιχα) τότε ανταποκρίνονται σε ενδιαφέρουσα δυναμική μεταξύ των δύο σετ δεδομένων (ή θόρυβο αντίστοιχα).
- Όσον αφορά τα στοιχεία του πίνακα που είναι εκτός διαγώνιου, οι μεγάλες τιμές (ή μικρές αντίστοιχα) αντιστοιχούν σε υψηλό redundancy [16].

3.2.2 Διαγωνοποίηση του Πίνακα Συνδιακύμανσης

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι στόχοι είναι οι εξής δύο:

- Ελαχιστοποίηση του redundancy που μετρήθηκε κατά τη συνδιακύμανση
- Μεγιστοποίηση του σήματος που μετρήθηκε κατά τη διακύμανση

Εξ ορισμού οι συνδιακυμάνσεις δεν πρέπει να είναι αρνητικές, ενώ η μικρότερη έχει μηδενική τιμή. Επομένως για να οπτικοποιηθεί πρέπει ο πίνακας συνδιακύμανσης να έχει όλους τους όρους που βρίσκονται εκτός της διαγώνιου μηδενικούς, δηλαδή τις τιμές συνδιακύμανσης των μεταβλητών, κάνοντας έτσι τον πίνακα συνδιακύμανσης έναν διαγώνιο πίνακα.

Η *διαγωνοποίηση* του πίνακα συνδιακύμανσης πραγματοποιείται ώστε στο τέλος της διαδικασίας επιλογής των κυρίων συνιστωσών (*Principal Components, PCs*) να είναι δυνατή η δημιουργία του αρχικού πίνακα δεδομένων X , ώστε να ελεγχθεί το μέγεθος της απώλειας πληροφορίας. Στόχος είναι η ελάχιστη απώλεια. Η διαγωνοποίηση του C_X πραγματοποιείται μέσω ενός διαγώνιου πίνακα D που περιέχει τις ιδιοτιμές του X όπως θα παρουσιασθεί αναλυτικά στη συνέχεια του παρόντος υποκεφαλαίου.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι διαγωνοποίησης ενός πίνακα. Η PCA χρησιμοποιεί την ευκολότερη εξ' αυτών. Θεωρεί πως όλα τα κύρια διανύσματα $[p_1, \dots, p_m]$ είναι ορθοκανονικά, δηλαδή $(p_i \cdot p_j) = \delta_{ij}$, επομένως ο πίνακας P είναι ένας ορθοκανονικός πίνακας. Επίσης η μέθοδος αυτή παίρνει τις κατευθύνσεις με τη μεγαλύτερη διακύμανση σήματος ως τις πιο σημαντικές δηλαδή ως *κύριες συνιστώσες*.

Η PCA επιλέγει τις κύριες συνιστώσες ως ακολούθως. Επιλέγει μία κανονικοποιημένη κατεύθυνση σε έναν m -διάστατο χώρο η οποία έχει την μεγαλύτερη διακύμανση. Το διάνυσμα

αυτής το κρατάμε και το ονομάζουμε p_1 . Στη συνέχεια βρίσκουμε μία άλλη κατεύθυνση με την αμέσως επόμενη μεγαλύτερη διακύμανση και ονομάζουμε το διάνυσμα κατεύθυνσης αυτής p_i . Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου να έχουν επιλεγθεί m διανύσματα [16].

3.2.3 Διαγωνοποίηση του Πίνακα Συνδιακύμανσης με τη Μέθοδο των Ιδιοδιανυσμάτων

Τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα συνδιακύμανσης χρησιμοποιούνται ώστε να καταλήξουμε στις κύριες συνιστώσες, στην περίπτωση που ο αρχικός πίνακας δεδομένων είναι τετραγωνικός και συμμετρικός.

Τα ιδιοδιανύσματα που βρίσκονται μέσω του πίνακα συνδιακύμανσης και διακρίνονται κατά φθίνουσα σειρά με βάση την ιδιοτιμή τους. Με τον τρόπο αυτό επιλέγονται οι συνιστώσες με την μεγαλύτερη σημασία και είναι δυνατό να αγνοηθούν κάποιες συνιστώσες των οποίων οι ιδιοτιμές είναι χαμηλές. Έτσι κάποια πληροφορία χάνεται, η οποία βέβαια είναι μικρής σημασίας, γεγονός που φαίνεται από την χαμηλή ιδιοτιμή των αντίστοιχων συνιστωσών [17].

Η λογική που βρίσκεται πίσω από τη μέθοδο PCA εξηγείται ως εξής: πρέπει να υπολογιστεί ένας τετραγωνικός πίνακας P ώστε $Y = PX$ και ο πίνακας $C_Y = \frac{1}{n-1}YY^T$ είναι διαγώνιος. Οι σειρές του P είναι οι κύριες συνιστώσες του X . Κατά συνέπεια, αντικαθιστώντας όπου $Y = PX$, ο C_Y προκύπτει ως εξής:

$$C_Y = \frac{1}{n-1}YY^T \quad \text{Εξίσωση 3.6}$$

$$= \frac{1}{n-1}(PX)(PX)^T$$

$$= \frac{1}{n-1}PXX^TP^T$$

$$= \frac{1}{n-1}P(XX^T)P^T$$

$$C_Y = \frac{1}{n-1}PAP^T \quad \text{Εξίσωση 3.7}$$

Όπου $A = XX^T$ είναι ένας συμμετρικός πίνακας. Σημειώνεται ότι ένας συμμετρικός πίνακας μπορεί να διαγωνοποιηθεί από τον ορθογώνιο πίνακα των ιδιοδιανυσμάτων του. Έτσι, για τον συμμετρικό πίνακα A εφαρμόζεται το εξής:

$$A = EDE^T \quad \text{Εξίσωση 3.8}$$

Όπου D είναι ένας διαγώνιος πίνακας και E ο πίνακας του οποίου οι στήλες είναι τα ιδιοδιανύσματα του A .

Στο σημείο αυτό πρέπει να επιλεγθεί ένας πίνακας P τέτοιος ώστε κάθε γραμμή του, p_i , να αποτελεί ένα ιδιοδιάνυσμα του XX^T . Επομένως, αντικαθιστώντας όπου $P = E^T$ η Εξίσωση 3.8 γίνεται ως ακολούθως:

$$A = P^T D P$$

Με βάση την σχέση αυτή, αλλά και το γεγονός ότι ο αντίστροφος ενός πίνακα ισούται με τον ανάστροφό του όταν αυτός είναι τετραγωνικός ($P^{-1} = P^T$), είναι δυνατόν να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός του πίνακα συνδιακύμανσης C_Y

$$\begin{aligned} C_Y &= \frac{1}{n-1} P A P^T \\ &= \frac{1}{n-1} P (P^T D P) P^T \\ &= \frac{1}{n-1} (P P^T) D (P P^T) \\ &= \frac{1}{n-1} (P P^{-1}) D (P P^{-1}) \\ C_Y &= \frac{1}{n-1} D \end{aligned} \quad \text{Εξίσωση 3.9}$$

Με τον τρόπο αυτό αποδεικνύεται ότι ο πίνακας P διαγωνοποιεί τον C_Y . Αυτός ήταν και ο στόχος της PCA [16].

Καταλήγοντας λοιπόν, συμπεραίνεται τα εξής :

- 🚦 Οι κύριες συνιστώσες του αρχικού πίνακα δεδομένων X είναι τα ιδιοδιανύσματα του XX^T ή των γραμμών του πίνακα μετασχηματισμού P .
- 🚦 Οι όροι της διαγώνιου του πίνακα συνδιακύμανσης C_Y αποτελούν την διακύμανση του X κατά μήκος των σειρών p_i του πίνακα P .

Με βάση σε όλα όσα μέχρι τώρα έχουν αναφέρει, για την εφαρμογή της PCA πρέπει να ακολουθηθούν τα παρακάτω βήματα:

1. Υπολογισμός του πίνακα συνδιακύμανσης C_X ($n * n$) του αρχικού πίνακα δεδομένων X .

$$C_X = \frac{1}{n-1} X X^T$$

Ο πίνακας αυτός καλύπτει όλες τις πιθανές τιμές συνδιακύμανσης μεταξύ των διαφορετικών διευθύνσεων του πίνακα X . Εν συνεχεία, πρέπει να βρεθούν τα ιδιοδιανύσματα και κατά συνέπεια οι ιδιοτιμές του πίνακα συνδιακύμανσης. Δηλαδή οι παρακάτω πίνακες:

V : πίνακας ιδιοδιανυσμάτων του X

D : πίνακας ιδιοτιμών του X

Ο πίνακας V περιέχει τα ιδιοδιανύσματα του C_Y καλύπτοντας έτσι όλη την πληροφορία για τις συνδιακυμάνσεις μεταξύ όλων των διαφορετικών διευθύνσεων. Είναι διαστάσεων $(n * n)$.

Ο πίνακας D περιέχει τις αντίστοιχες ιδιοτιμές. Είναι ένας διαγώνιος πίνακας $(n * n)$.

2. Με τους δύο παραπάνω πίνακες είναι εφικτό να βρεθούν οι κύριες συνιστώσες, κατατάσσοντας τις ιδιοτιμές της διαγώνιου του πίνακα D σε φθίνουσα σειρά.

Οι κύριες συνιστώσες (*Principal Components*) είναι τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα V , ενώ το ποσοστό της διακύμανσης των αντικατοπτρίζεται από τις ιδιοτιμές που βρίσκονται στον πίνακα D . Οι ιδιοτιμές που αντιστοιχούν στα ιδιοδιανύσματα δίνουν έναν γραμμικό συνδυασμό των πραγματικών διαστάσεων/διευθύνσεων.

3. Εν τέλει αυτό που πρέπει να κάνουμε για την επιλογή των κυρίων συνιστωσών με φθίνουσα σειρά, είναι να καταταχθεί ο πίνακας V έτσι ώστε το πρώτο του διάνυσμα να ανταποκρίνεται στην μεγαλύτερη ιδιοτιμή του D , αποτελώντας έτσι την πρώτη κύρια συνιστώσα (PC_1). Στην συνιστώσα αυτή συγκεντρώνεται η περισσότερη πληροφορία. Με την κατάταξη αυτή, το δεύτερο διάνυσμα του πίνακα αποτελεί την δεύτερη κύρια συνιστώσα και ούτω καθεξής.

Οι καινούριοι άξονες που προέκυψαν με την παραπάνω διαδικασία, αντιπροσωπεύουν τις διευθύνσεις κατά τις οποίες παρατηρείται μείωση της διακύμανσης στο σύνολο των δεδομένων. Ο πρώτος άξονας εξ' αυτών, οποίος βρίσκεται πάνω στην διεύθυνση με την μεγαλύτερη διακύμανση του πίνακα των δεδομένων X , ονομάζεται **Πρώτη Κύρια Συνιστώσα** ή PC_1 (*First Principal Component*) [15].

3.2.4 Εφαρμογή της PCA με Singular Value Decomposition (SVD)

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται μία άλλη αλγεβρική λύση η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί για την διεξαγωγή της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών (PCA). Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στην περίπτωση που ο αρχικός πίνακας δεδομένων δεν είναι τετραγωνικός, όταν δηλαδή έχουμε έναν ορθογώνιο πίνακα.

Η λύση αυτή αποτελεί μία αλγεβρική μέθοδο η οποία διασπά τον αρχικό πίνακα δεδομένων X και ονομάζεται Singular Value Decomposition (SVD). Είναι πολύ στενά συνδεδεμένη με την PCA και γι' αυτό πολύ συχνά τα ονόματα τους χρησιμοποιούνται εναλλακτικά το ένα αντί του άλλου [16] [15].

3.2.4.1 Singular Value Decomposition (SVD)

Όπως και παραπάνω, αποδεικνύεται μαθηματικά στη συνέχεια ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί η SVD, όπως αυτός περιγράφεται στο [16].

Έστω ότι ο πίνακας των δεδομένων μας είναι ο $X(n * m)$ και ο $X^T X$ τετραγωνικός και συμμετρικός πίνακας $(n * n)$. Στο σημείο αυτό ορίζονται κάποιες ποσότητες απαραίτητες για την συνέχεια. Δηλαδή όπου:

- $\{\widehat{v}_1, \widehat{v}_2, \dots, \widehat{v}_r\}$ σύνολο ορθογώνιων διανυσμάτων μεγέθους $(m*1)$, και $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r\}$ οι αντίστοιχες ιδιοτιμές τους για τον συμμετρικό πίνακα $X^T X$.

$$(X^T X) \widehat{v}_i = \lambda_i \widehat{v}_i \quad \text{Εξίσωση 3.10}$$

- $\sigma_i = \sqrt{\lambda_i}$ είναι οι θετικές, πραγματικές και ορισμένες μοναδιαίες τιμές
- $\{\widehat{u}_1, \widehat{u}_2, \dots, \widehat{u}_r\}$ είναι το σύνολο των ορθοκανονικών διανυσμάτων, διαστάσεων $(n*1)$ τα οποία ορίζονται από την σχέση :

$$\widehat{u}_i = \frac{1}{\sigma_i} X \widehat{v}_i \quad \text{Εξίσωση 3.11}$$

- $\{X \widehat{v}_1, X \widehat{v}_2, \dots, X \widehat{v}_r\}$ το σύνολο αυτό των διανυσμάτων διαμορφώνει μία ορθοκανονική βάση πάνω στην οποία κάθε διάνυσμα $X \widehat{v}_i$ έχει μήκος ίσο με $\sqrt{\lambda_i}$

Έχοντας όλα τα απαραίτητα στοιχεία, εφαρμόζεται η Singular Value Decomposition.

Γράφεται ξανά η Εξίσωση 3.11 ώστε να εμφανιστεί πιο ξεκάθαρα αυτή τη φορά η singular value:

$$X \widehat{v}_1 = \sigma_1 \widehat{u}_1 \quad \text{Εξίσωση 3.12}$$

Για την καλύτερη κατανόηση της Εξίσωσης 3.12, αναπαρίσταται γραφικά παρακάτω:

$$\begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \widehat{v}_1 \\ \vdots \\ \widehat{v}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \widehat{u}_1 \\ \vdots \\ \widehat{u}_n \end{bmatrix} \quad \text{Γραφική Αναπαράσταση 3.6}$$

Από την παραπάνω εξίσωση διαπιστώνεται ότι ο πολλαπλασιασμός του πίνακα X με ένα ιδιοδιάνυσμα του πίνακα $X^T X$ ισοδυναμεί με τον πολλαπλασιασμό ενός βαθμωτού μεγέθους

με ένα άλλο διάνυσμα. Το σύνολο των ιδιοδιανυσμάτων $\{\widehat{v}_1, \widehat{v}_2, \dots, \widehat{v}_r\}$ και το σύνολο των διανυσμάτων $\{\widehat{u}_1, \widehat{u}_2, \dots, \widehat{u}_r\}$ είναι και τα δύο ορθογώνια σύνολα της βάσης σε ενός r -διάστατου χώρου. Συνοψίζοντας, το αποτέλεσμα αυτού του πολλαπλασιασμού σε έναν πίνακα πολλαπλασιασμού, τον πίνακα Σ ο οποίος περιέχει όλες τις *Singular Values*:

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_r & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Γραφική αναπαράσταση 3.7}$$

Όπου $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_r$ η διάταξη των *Singular Values*.

Με βάση τις σχέσεις που παρατέθηκαν παραπάνω, δημιουργούνται οι εξής δύο πίνακες:

$$V = [\widehat{v}_1, \widehat{v}_2, \dots, \widehat{v}_m] \quad \text{και} \quad U = [\widehat{u}_1, \widehat{u}_2, \dots, \widehat{u}_n]$$

Οι πίνακες αυτοί αποτελούν ορθοκανονικά διανύσματα.

Όπως αναφέρθηκε οι *Singular Values* του πίνακα Σ είναι ταξινομημένες πάνω στη διαγώνιο του πίνακα με βάση τη σειρά του αρχικού πίνακα δεδομένων \mathbf{X} , γεγονός που συνεπάγεται ότι και οι πίνακες \mathbf{U} και \mathbf{V} είναι ταξινομημένοι με την ίδια διάταξη. Από τους πίνακες λοιπόν \mathbf{V} , \mathbf{U} και Σ που δημιουργήσαμε, καθώς και από τον αρχικό πίνακα \mathbf{X} , δημιουργείται η *Εξίσωση 3.13*:

$$\mathbf{XV} = \mathbf{U}\Sigma \quad \text{Εξίσωση 3.13}$$

Όπου οι πίνακες \mathbf{V} , \mathbf{U} είναι διαστάσεων $(m \cdot m)$ και $(n \cdot m)$ αντιστοίχως. Ο πίνακας Σ είναι διαγώνιος πίνακας. Για περεταίρω κατανόηση, ακολουθεί η γραφική αναπαράσταση της *Εξίσωσης 3.13*.

$$\begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{1,1} & \cdots & v_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{m,1} & \cdots & v_{m,m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{1,1} & \cdots & u_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{n,1} & \cdots & u_{n,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0_{1,m} \\ 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_r & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0_{n,1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0_{n,m} \end{bmatrix}$$

Γραφική αναπαράσταση 3.8

Εν συνεχεία, δεδομένου ότι ο πίνακας \mathbf{V} είναι τετράγωνος, μπορούν να πολλαπλασιαστούν και τα δύο μέρη της *Εξίσωσης 3.13* με τον αντίστροφο του πίνακα \mathbf{V} , τον \mathbf{V}^{-1} για τον οποίο

ισχύει $V^{-1} = V^T$. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι και η τελική μορφή της εξίσωσης η οποία αντιπροσωπεύει την SVD.

$$X = U\Sigma V^T \quad \text{Εξίσωση 3.14}$$

Η Εξίσωση 3.14 υποδεικνύει ότι κάθε πίνακας X μπορεί να μετατραπεί σε ορθογώνιο, σε διαγώνιο και ξανά σε ορθογώνιο πίνακα.

Στο σημείο αυτό θα δούμε πως η Εξίσωση 3.14 μπορεί να μετατραπεί ως ακολούθως:

$$\begin{aligned} X &= U\Sigma V^T \\ U^T X &= \Sigma V^T \\ U^T X &= Z \end{aligned} \quad \text{Εξίσωση 3.15}$$

όπου $Z = \Sigma V^T$

Σημειώνεται ότι οι στήλες $\{\widehat{u}_1, \widehat{u}_2, \dots, \widehat{u}_r\}$ που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι πλέον σειρές του πίνακα U^T . Συγκρίνοντας την Εξίσωση 3.1 με την εξίσωση 3.15 παρατηρείται ότι τα διανύσματα $\{\widehat{u}_1, \widehat{u}_2, \dots, \widehat{u}_r\}$ έχουν τον ίδιο ρόλο με τα διανύσματα $\{p_1, p_2, \dots, p_m\}$. Επομένως αποδεικνύεται ότι ο πίνακας U^T αλλάζει τη βάση των δεδομένων μας, από τον X στον Z .

Συμπερασματικά, το γεγονός ότι η ορθοκανονική βάση U^T (ή P) μετατρέπει τα διανύσματα στήλης σημαίνει ότι ο U^T είναι η νέα βάση η οποία συνδέεται με τις στήλες του αρχικού πίνακα δεδομένων X . Οι βάσεις αυτές που συνδέονται με τις στήλες ορίζονται ως *χώρος στηλών* (*column space*) του X .

Ομοίως προκύπτει ότι ο αντίστοιχος *χώρος γραμμών* (*row space*) προκύπτει μέσω της SVD:

$$\begin{aligned} XV &= U\Sigma \\ (XV)^T &= (U\Sigma)^T \\ V^T X^T &= \Sigma U^T \\ V^T X^T &= Z \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\text{Εξίσωση 3.16} \\ & \\ & \\ &\text{Εξίσωση 3.17} \end{aligned}$$

Όπου $Z = \Sigma U^T$.

Όπως προηγουμένως παρατηρείται ότι οι γραμμές του V^T (ή αλλιώς οι στήλες του V) είναι η ορθοκανονική βάση που μετασχηματίζει τον ανάστροφο πίνακα των αρχικών δεδομένων X^T σε πίνακα Z λόγω της αναστροφής του X , συνεπάγεται ότι ο πίνακας V είναι η ορθοκανονική βάση η οποία συνδέεται με τις γραμμές του αρχικού πίνακα X .

Εν κατακλείδι, με δεδομένο ότι η εξίσωση $XV = U\Sigma$ αποτελεί τον γενικό τύπο της σχέσης $Xa = kb$, τότε έχουμε όπου $a = \{\widehat{v}_1, \widehat{v}_2, \dots, \widehat{v}_m\}$ και $b = \{\widehat{u}_1, \widehat{u}_2, \dots, \widehat{u}_r\}$. Το a ερμηνεύεται ως

«input» δηλαδή ως δεδομένα εισαγωγής, ενώ το **b** ως «output» δηλαδή ως αποτέλεσμα. Επομένως ο χώρος στηλών επιβεβαιώνει τα πιθανά αποτελέσματα για οποιονδήποτε πίνακα. Αντίστοιχα ο χώρος των γραμμών επιβεβαιώνει τα πιθανά δεδομένα εισόδου του κάθε πίνακα.

Καταλήγοντας, η SVD είναι μία πολύ χρήσιμη μέθοδος σε αριθμητικές εφαρμογές.

3.2.5 Αλγόριθμος NIPALS

Ο αλγόριθμος NIPALS, δηλαδή *Non Linear Partial Least Squares*, είναι μία μέθοδος διάσπασης πίνακα σε δύο πίνακες:

- Πίνακας loadings P' : έχει τον ρόλο των διευθύνσεων
- Πίνακας scores T : scores είναι οι προβολές των δεδομένων πάνω στις κύριες συνιστώσες.

Ο αλγόριθμος αυτός αποτελεί μία πιο γενικευμένη μέθοδο από την PCA. Χρησιμοποιείται επίσης κατά την εφαρμογή σε μεθόδων παλινδρόμησης. Η μαθηματική απόδειξη που ακολουθεί λαμβάνει υπόψιν της μόνο τον πίνακα δεδομένων X , εν αντιθέσει με αυτήν που θα παραθέσουμε στην παράγραφο (3.3.3. PLS). Με βάση την διάσπαση που αναφέραμε ακολουθεί η εξίσωση με την αντίστοιχη γραφική αναπαράσταση:

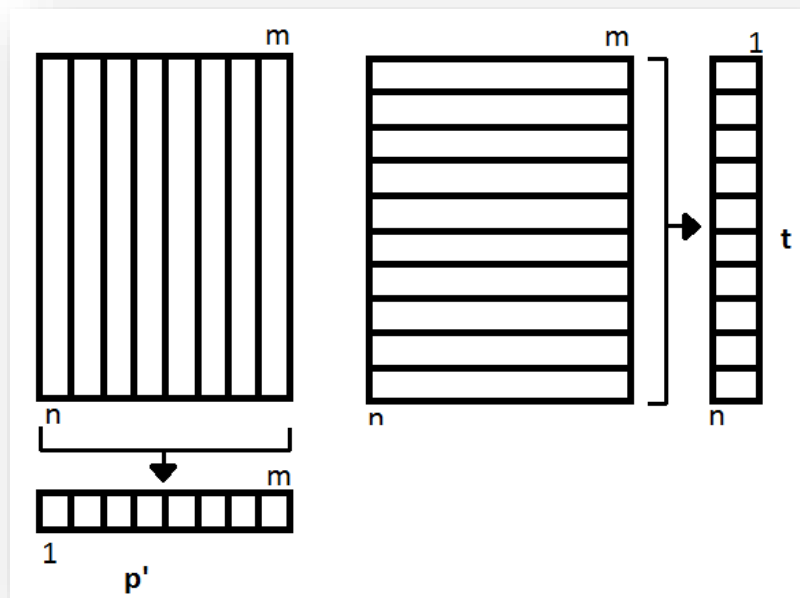
$$X = TP' \quad \text{Εξίσωση 3.18}$$

$$\begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{1,1} \\ \vdots \\ t_{1,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_{1,1} & \cdots & p'_{1,m} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} t_{2,1} \\ \vdots \\ t_{2,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_{2,1} & \cdots & p'_{2,m} \end{bmatrix} + \cdots +$$

$$\begin{bmatrix} t_{r,1} \\ \vdots \\ t_{r,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p'_{r,1} & \cdots & p'_{r,m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{1,1} & \cdots & T_{1,r} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{n,1} & \cdots & T_{n,r} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P'_{1,1} & \cdots & P'_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ P'_{r,1} & \cdots & P'_{r,m} \end{bmatrix}$$

Γραφική αναπαράσταση 3.9

Τα *scores* και τα *loadings* δημιουργήθηκαν προβάλλοντας τα στοιχεία του πίνακα **X** πάνω σε διανύσματα.



Εικόνα 12

Όσον αφορά τα **loadings**, κάθε στήλη του X είναι ένα διάνυσμα, επομένως προβάλλεται σε ένα στοιχείο του διανύσματος p' .

Όσον αφορά τα **scores**, κάθε γραμμή του X προβάλλεται σε ένα στοιχείο του διανύσματος στήλης t .

Ο αλγόριθμος αυτός, των Μη-γραμμικών Επαναλαμβανόμενων Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων, δεν υπολογίζει τα διανύσματα p' , t όλα μαζί. Δηλαδή, αρχικά από τον πίνακα X υπολογίζει τα t_1 και p'_1 . Εν συνεχεία υπολογίζει το υπόλοιπο E_1 αφαιρώντας το εσωτερικό γινόμενο $t_1 p'_1$ από τον X . Το υπόλοιπο αυτό χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των t_2 και p'_2 . [15]

3.3 Μέθοδοι Παλινδρόμησης

Η **Πολυπαραμετρική Παλινδρόμηση** (*Multivariate Regression*) χρησιμοποιείται ευρέως τόσο για πρόβλεψη όσο και για πρόγνωση, και σημειώνεται ότι αποτελεί σημαντική μέθοδο με του τομέα της μηχανικής μάθησης³.

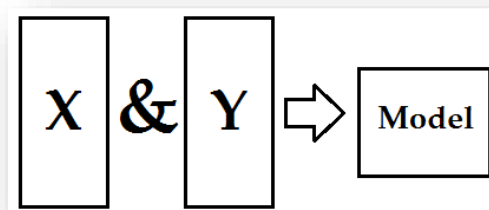
³Η **μηχανική μάθηση** (*machine learning*) αποτελεί ένα υποπεδίο της επιστήμης των υπολογιστών. Διερευνά την κατασκευή και μελέτη αλγορίθμων οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν μοντέλα πρόβλεψης με βάση τα δεδομένα.

Η ανάλυση της παλινδρόμησης χρησιμοποιείται ώστε να γίνει κατανοητή η σχέση μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών και της εξαρτημένης, καθώς και οι διάφορες μορφές της σχέσης αυτής [18].

Υπάρχουν πολλοί τρόποι μοντελοποίησης δεδομένων με πολλές μεταβλητές. Αναφέρθηκε ήδη στο προηγούμενο υποκεφάλαιο (3.2) η μέθοδος PCA η οποία περιλαμβάνει την μοντελοποίηση ενός μόνο πίνακα, του πίνακα δεδομένων X . Εν αντιθέσει με την PCA, οι μέθοδοι παλινδρόμησης αφορούν δύο πίνακες, τους X και Y . Ο πίνακας Y περιλαμβάνει την εξαρτημένη(ες) μεταβλητή, ενώ ο πίνακας X περιλαμβάνει τις αντίστοιχες ανεξάρτητες μεταβλητές. Αναφέρεται το γεγονός ότι δεν παίζει ρόλο το αν ο πίνακας Y περιλαμβάνει μία ή περισσότερες εξαρτημένες μεταβλητές.

Το πολυπαραμετρικό μοντέλο για (X, Y) είναι μία απλή παλινδρόμηση μεταξύ των εμπειρικών σχέσεων (X, Y) . Ο πιο σωστός τρόπος για να περιγραφεί η σχέση αυτή είναι να υπολογιστούν οι παράμετροι του μοντέλου παλινδρόμησης.

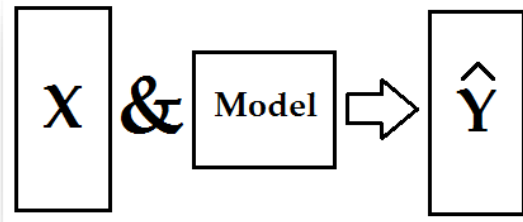
Στην *Εικόνα 13* που ακολουθεί παρουσιάζεται ως πρώτο βήμα της παλινδρόμησης η πολυπαραμετρική βαθμονόμηση.



Εικόνα 13. : Η βαθμονόμηση δημιουργεί το μοντέλο παλινδρόμησης από τους πίνακες X & Y .

Η βαθμονόμηση όμως δεν πραγματοποιείται μόνο για τη δημιουργία ενός μοντέλου που περιγράφει τη σχέση μεταξύ των X και Y . Συνήθως τέτοιου είδους μοντέλα δημιουργούνται με σκοπό την εφαρμογή τους σε μελλοντικές προβλέψεις. Η πρόβλεψη αποτελεί το δεύτερο βήμα της πολυπαραμετρικής παλινδρόμησης.

Στην *Εικόνα 12* που ακολουθεί παρουσιάζεται το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη νέων τιμών Y . Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο παλινδρόμησης χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ένα καινούριο σύνολο δεδομένων X με σκοπό την πρόβλεψη των αντίστοιχων τιμών Y [19].



Εικόνα 14 : Χρήση μοντέλου παλινδρόμησης για την πρόβλεψη νέων τιμών Y

Γενικά, σημειώνεται ότι στην αρχή της διαδικασίας της παλινδρόμησης πρέπει να έχουμε γνωστά τα σύνολα των δεδομένων X και των αντίστοιχων Y , διότι πάνω σε αυτά χτίζεται και αναπτύσσεται η όλη διαδικασία δημιουργίας του μοντέλου παλινδρόμησης.

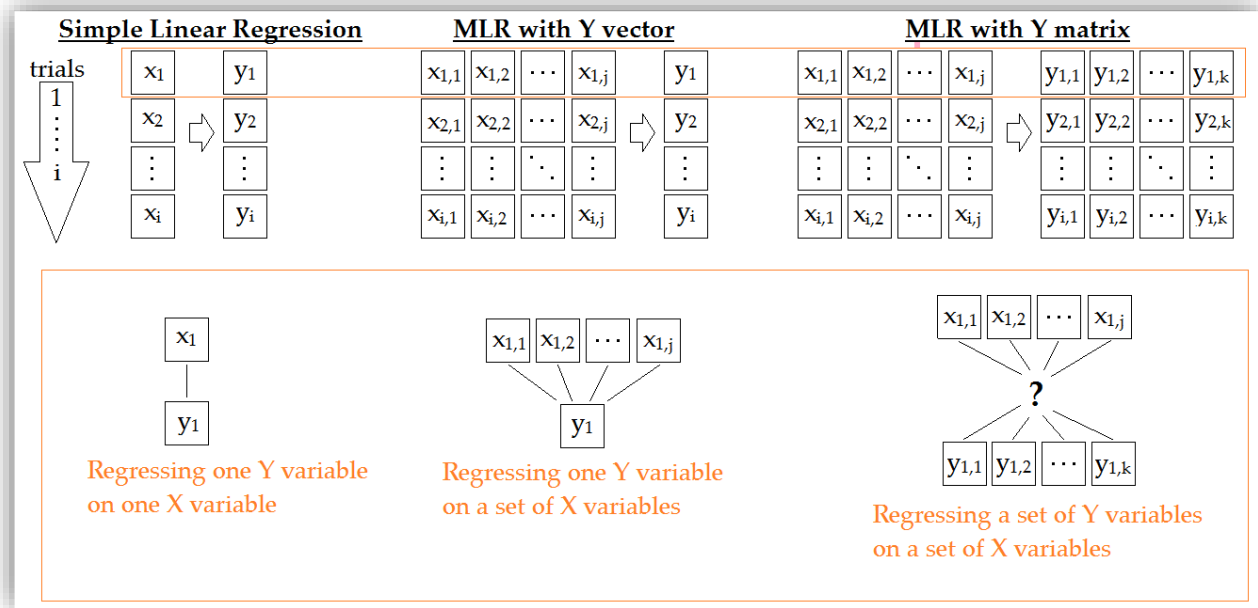
Στην παράγραφο αυτή αναπτύσσονται οι δύο μέθοδοι πολυπαραμετρικής παλινδρόμησης που επιλέχθηκαν, **PCR** (*Principal Component Regression*) & **PLS** (*Partial Least Squares*). Προηγείται δε η περιγραφή της Πολλαπλής Γραμμικής Παλινδρόμησης (**MLR**) ώστε να κατανοηθεί πλήρως το κριτήριο επιλογής των προαναφερθέντων μεθόδων παλινδρόμησης.

3.3.1 Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση (MLR)

Η γραμμική παλινδρόμηση αποτελεί μια μέθοδο μοντελοποίησης της σχέσης μεταξύ μίας εξαρτημένης μεταβλητής Y (βαθμωτό μέγεθος) και μίας ανεξάρτητης μεταβλητής X τότε πρόκειται για την Απλή Γραμμική Παλινδρόμηση (*Simple Linear Regression*). Στην περίπτωση αυτή και οι δύο μεταβλητές αποτελούν βαθμωτά μεγέθη. Αντιθέτως στην περίπτωση που πρόκειται για περισσότερες από μία ανεξάρτητες μεταβλητές τότε γίνεται λόγος για την Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση (*Multiple Linear Regression* ή **MLR**), κατά την οποία οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι πολλές και συμβολίζονται με X . Σε πραγματικές συνθήκες τα μοντέλα παλινδρόμησης περιλαμβάνουν πολλές προβλέψεις, στις περισσότερες όμως των περιπτώσεων η αναμενόμενη μεταβλητή Y παραμένει ένα βαθμωτό μέγεθος [20].

Στόχος της μεθόδου είναι η πρόβλεψη των μεταβολών της εξαρτημένης μεταβλητής ως αποτέλεσμα των μεταβολών των ανεξάρτητων μεταβλητών [11].

Στην Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση (MLR) η αναμενόμενη εξαρτημένη μεταβλητή μπορεί να είναι είτε ένα διάνυσμα στήλης Y , δηλαδή γίνεται λόγος για μόνο μία μεταβλητή, είτε περισσότερα από ένα διανύσματα στήλης επομένως γίνεται λόγος πλέον για έναν πίνακα Y . Στην Εικόνα 15 που ακολουθεί παρίστανται γραφικά η Απλή και η Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση και στις δύο περιπτώσεις της.



Εικόνα 15 [15]

Η μαθηματική εξίσωση η οποία αντιπροσωπεύει την MLR είναι η ακόλουθη:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m + f \quad \text{Εξίσωση 3.19}$$

3.19

Η μαθηματική αυτή εξίσωση μπορεί να γραφεί και σε πιο απλή μορφή (Εξίσωση 3.20) με χρήση πινάκων αλλά και να αναπαρασταθεί γραφικά ως ακολούθως [19].

$$y = Xb + f \quad \text{Εξίσωση 3.20}$$

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & X_{1,1} & X_{1,2} & \dots & X_{1,m} \\ 1 & X_{2,1} & X_{2,2} & \dots & X_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & X_{n,1} & X_{n,2} & \dots & X_{n,m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix}$$

Γραφική Αναπαράσταση 3.10

Στην παραπάνω γραφική αναπαράσταση παρουσιάζονται τα εξής:

- Y_i : οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής
- X_i : τα διανύσματα γραμμής για τις m μεταβλητές n δειγμάτων
- b_i : οι παράμετροι της παλινδρόμησης οι οποίοι ονομάζονται συντελεστές παλινδρόμησης (*regression coefficients*)
- f_i : το τυχαίο σφάλμα συμπεριλαμβανομένου του μέσου όρου και της συνδιακύμανσης [15].

Σκοπός είναι να υπολογιστεί ο συντελεστής παλινδρόμησης b τέτοιος ώστε το σφάλμα f να λαμβάνει την ελάχιστη δυνατή τιμή. Για να γίνει αυτό χρησιμοποιείται το κριτήριο των

Ελαχίστων Τετραγώνων στο τετραγωνικό σφάλμα. Με άλλα λόγια υπολογίζεται το b τέτοιο ώστε η σχέση $f^T f$ να έχει την ελάχιστη τιμή. Έτσι προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\hat{b} = (X^T X)^{-1} X^T y \quad \text{Εξίσωση 3.21}$$

Όπως παρατηρείται, ο υπολογισμός του συντελεστή b εμπεριέχει τον αντίστροφο του πίνακα $(X^T X)$, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα κατά την εφαρμογή της MLR. Εάν στον X υπάρχουν συγγραμμικότητες⁴, εάν δηλαδή οι μεταβλητές του πίνακα X σχετίζονται μεταξύ τους, τότε η αντιστροφή του πίνακα γίνεται πολύ δύσκολη έως και ακατόρθωτη. Η διάσπαση του πίνακα $(X^T X)^{-1}$ μπορεί να είναι εξαιρετικά ασταθής διότι στην πραγματικότητα θα διαιρείται με το μηδέν. Επομένως, επειδή το ενδεχόμενο συγγραμμικότητας υπερισχύει, καθίσταται αδύνατο για την MLR να εφαρμοσθεί και να δουλέψει. Για τον λόγο αυτό, για να αποφευχθεί αυτή η αριθμητική αστάθεια, μία κλασσική στατιστική πρακτική είναι η διαγραφή κάποιων μεταβλητών του X . Με τον τρόπο αυτό χάνεται ένα μέρος της πληροφορίας. Επιπροσθέτως πρέπει να σημειωθεί ότι είναι πολύ δύσκολη η επιλογή των μεταβλητών εκείνων που θα αφαιρεθούν δεδομένου ότι δεν είναι εύκολα γνωστό αν αυτές αντιπροσωπεύουν χρήσιμη πληροφορία ή θόρυβο. Τέλος, στην χειρότερη των περιπτώσεων μπορεί να μην είναι δυνατό να αντιμετωπισθεί η συγγραμμικότητα.

Εν ολίγοις, η *Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση (MLR)* μπορεί να αποτύχει όταν υπάρχουν:

- Συγγραμμικότητα στον X
- Θόρυβος, ή σφάλματα
- Περισσότερες μεταβλητές από δείγματα
- Παρεμβολές μεταξύ των μεταβλητών στον Y [19]

Εν κατακλείδι, αναφέρεται ότι με σκοπό την επίλυση των προβλημάτων της MLR που προαναφέρθηκαν, αναπτύχθηκαν κάποιες άλλες μέθοδοι οι οποίες βασίζονται σε αυτήν. Οι μέθοδοι αυτές έχουν τη δυνατότητα να αντιμετωπίσουν τέτοιου είδους προβλήματα που εμφανίζονται συχνά στα εκάστοτε σύνολα δεδομένων. Οι εν λόγω μέθοδοι είναι η PCR & PLS οι οποίες αναφέρονται αναλυτικά στη συνέχεια και οι οποίες χρησιμοποιούν εποικοδομητικά το χαρακτηριστικό της συγγραμμικότητας.

⁴ **Συγγραμμικότητα:** ο όρος αυτός σημαίνει ότι οι μεταβλητές ενός πίνακα X συσχετίζονται μεταξύ τους σε σημαντικό βαθμό, καθώς επίσης είναι σε έναν βαθμό γραμμικά εξαρτημένες.

3.3.2 Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών (PCR)

Η Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών (*Principal Component Regression* ή *PCR*) είναι μία μέθοδος παλινδρόμησης η οποία αποτελεί συνδυασμό των μεθόδων PCA & MLR. 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 [11].

Είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος όσον αφορά τα πολυμεταβλητά σύνολα δεδομένων. Τόσο η PCR όσο και η PLS που εξετάζεται στην επόμενη παράγραφο (3.3.3) είναι τεχνικές οι οποίες αποτελούν πολύ σημαντικό εργαλείο όταν πρόκειται για ανάλυση πολυμεταβλητών δεδομένων. Έχουν εφαρμοσθεί επιτυχώς -σε παγκόσμιο επίπεδο- στην ποσοτική ανάλυση φασματικών δεδομένων, δεδομένης της ικανότητας τους να ξεπερνούν προβλήματα όπως αυτά που αναφέρθηκαν στην μέθοδο MLR.

Στόχος της PCR είναι να υπολογίσει τους παράγοντες που καλύπτουν όσο το δυνατόν περισσότερο τη διακύμανση των δεδομένων πριν την παλινδρόμηση, πάνω στις μεταβλητές απόκρισης. Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι να χρησιμοποιεί ορθογώνιες μεταβλητές με αποτέλεσμα οι Κύριες Συνιστώσες (PCs) να αποτελούν γραμμικούς συνδυασμούς των πραγματικών μεταβλητών πρόβλεψης. Εν συνεχεία, προβάλλει τις μεταβλητές απόκρισης πάνω στις ορθογώνιες Κύριες Συνιστώσες (*οι PCs είναι μεταξύ τους κάθετες*) αντί να τις προβάλλει στο αρχικό σύνολο δεδομένων \mathbf{X} [21].

Η PCR μπορεί να περιγραφεί σαν μία διαδικασία που ολοκληρώνεται σε δύο βήματα:

1. Χρήση της PCA για τον μετασχηματισμό των αρχικών δεδομένων \mathbf{X} σε ένα σε ένα σύνολο ορθογώνιων και μη συσχετισμένων μεταξύ τους μεταβλητών, και ταυτόχρονα διατηρούν τη διακύμανση των αρχικών δεδομένων σε φθίνουσα σειρά.
2. Το μετασχηματισμένο σύνολο δεδομένων είναι αυτό που υπόκειται σε παλινδρόμηση.

Επομένως, το μετασχηματισμένο σύνολο δεδομένων, δηλαδή οι μεταβλητές του πίνακα \mathbf{X} έχουν αντικατασταθεί από νέες οι οποίες έχουν καλύτερες ιδιότητες (είναι μεταξύ τους κάθετες (ορθογώνιες) και καλύπτουν τον πολυδιάστατο χώρο \mathbf{X}), συμβολίζονται $\tilde{\mathbf{X}}$. Επιπροσθέτως, η αντιστρεψιμότητα του πίνακα ($\tilde{\mathbf{X}}^T \tilde{\mathbf{X}}$) δεν αποτελεί πλέον πρόβλημα εφόσον οι κύριες συνιστώσες είναι μεταξύ τους κάθετες. Επομένως η Εξίσωση 3.19 γίνεται ως εξής:

$$\mathbf{Y} = \tilde{\mathbf{X}}\mathbf{b} \quad \text{Εξίσωση 3.22}$$

Αντιστοίχως, ο συντελεστής παλινδρόμησης \mathbf{b} υπολογίζεται με βάση την Εξίσωση 3.23 [15]:

$$\hat{b} = (\hat{X}^T \hat{X})^{-1} \hat{X}^T y$$

Εξίσωση 3.23

3.3.3 Μέθοδος Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS)

Η μέθοδος των Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (*Partial Least Squares Method* ή *PLS*) είναι μία τεχνική επεξεργασίας δεδομένων η οποία μοιάζει πολύ με την Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών (PCR). Κατά τη μέθοδο αυτή, τα δεδομένα τα οποία περιέχουν την περισσότερη πληροφορία τονίζονται περισσότερο από τα δεδομένα εκείνα που είναι φτωχά σε πληροφορία.

Πρόκειται για μία τεχνική πιο αποτελεσματική από την PCR, διότι είναι εφικτό να αποκτηθούν τα ίδια αποτελέσματα πρόβλεψης χρησιμοποιώντας όμως λιγότερες συνιστώσες. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εάν ληφθούν υπόψιν και τα δεδομένα του y κατά την διάσπαση του πίνακα X [19].

Με την μέθοδο PLS δημιουργούνται μοντέλα που εξασφαλίζουν γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ εξαρτημένων- Y και ανεξαρτήτων- X 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 [11].

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 Εξίσωση 3.19:

$$Y = Xb + f$$

Εξίσωση 3.24

Κατά την μέθοδο PLS παράγεται ένας πίνακας συντελεστών που ονομάζονται *scores*, και αποτελούν τις προβολές των αρχικών δεδομένων X πάνω στις κύριες συνιστώσες. Όπως ήδη αναφέραμε, ο αρχικός πίνακας δεδομένων X είναι δυνατόν να διασπαστεί σε *loadings* και *scores* ως εξής: $X = TP' + E$, άρα $T = XP' + E$, όπου E είναι το σφάλμα. Αντιστοίχως ο πίνακας Y μπορεί να διασπαστεί ως ακολούθως:

$$Y = UQ' + E$$

Εξίσωση 3.25

όπου:

- Q' : το διάνυσμα των συντελεστών παλινδρόμησης οι οποίοι αποτελούν loadings για τον πίνακα Y .
- U : ο πίνακας των scores για τον Y
- E : σφάλμα

Επομένως ο πίνακας των scores για τον Y είναι: $U = YQ + E$

Η ανταλλαγή πληροφοριών μεταξύ των πινάκων X και Y πραγματοποιείται μέσω των πινάκων scores. Με άλλα λόγια, ο T παίρνει την θέση του U στον Y ως εξής:

$$Y = TQ' + E = XPQ' + E \quad \text{Εξίσωση 3.26}$$

Πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι η διάσπαση των X και Y γίνεται μόνο αν οι πίνακες των scores και των loadings είναι ορθογώνιοι. Η ανταλλαγή της πληροφορίας από τον έναν πίνακα στον άλλο, οδηγεί σε ένα μοντέλο του η οποίου η συνδιακύμανση μεταξύ των τιμών απόκρισης και των scores μεγιστοποιείται ενώ παράλληλα οι πίνακες των scores έχουν τροποποιηθεί, η ορθογωνιότητα των loadings P έχει χαθεί. Για το λόγο αυτό, σκοπός είναι να βρεθεί ένας άλλος πίνακας scores για τον πίνακα X ώστε να μεγιστοποιείται η συνδιακύμανση μεταξύ των X και Y ενώ παράλληλα να διατηρείται η ορθογωνιότητα των loadings.

Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιείται ένας πίνακας συντελεστών βάρους W αντικαθιστώντας τον αρχικό πίνακα P , με στόχο τη διατήρηση της ορθογωνιότητας της διάσπασης όταν νέες πληροφορίες μεταφέρονται από τον πίνακα scores του Y στον πίνακα scores του X .

Επομένως έχουμε τα εξής:

- U : ο αρχικός πίνακας scores του Y
- T : ο αρχικός πίνακας scores του X
- P : ο αρχικός πίνακας loadings του X
- W : ο καινούριος πίνακας των τροποποιημένων loadings

Η μέθοδος παλινδρόμησης με PLS υπολογίζει έναν πίνακα συντελεστών βάρους W τέτοιον ώστε να ισχύει η παρακάτω σχέση για τον πίνακα των scores T :

$$T = XW + E \quad \text{Εξίσωση 3.27}$$

Στη συνέχεια, για να μεταφερθεί η πληροφορία, στην Εξίσωση 3.25 αντικαθιστούμε το U με το T και έχουμε:

$$Y = TQ' + E \Rightarrow Y = XWQ' + E \quad \text{Εξίσωση 3.28}$$

Εφόσον όμως τα loadings Q' είναι υπολογισμένα, η Εξίσωση 3.28 γίνεται:

$$Y = XB + E \quad \text{Εξίσωση 3.29}$$

Όπου :

$$B = WQ' \quad \text{Εξίσωση 3.30}$$

Ο πίνακας B μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μοντέλο παλινδρόμησης για την πρόβλεψη [15].

Συνοψίζοντας την μέθοδο PLS, δημιουργείται ένας πίνακας συντελεστών βάρους W για τον πίνακα X : $T = XW$. Οι στήλες του πίνακα W είναι τα διανύσματα στήλης των συντελεστών βάρους των οποίων το γινόμενο τους με τις στήλες του πίνακα X παράγουν τον πίνακα των *scores* 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.

Η μέθοδος PLS αποτελεί και αυτή μία πολυμεταβλητή 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 [11].

Κεφάλαιο 4°

Δείγματα και Ποιοτικός Έλεγχος

4.1 Περιγραφή δειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκαν 96 δείγματα εμπορικής βενζίνης και συστατικών της, στο χρονικό διάστημα 15-07-2013 με 15-08-2013. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο χημείο της MOTOR OIL (HELLAS) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε. .

Ελήφθησαν :

- 29 δείγματα από την Μονάδα Καταλυτικής Αναμόρφωσης (reformate, ref)
- 11 δείγματα από την Μονάδα Ισομερείωσης (isomerase, iso)
- 32 δείγματα που αποτελούν τελικά προϊόντα βενζινών (gasoline, gas)
- 13 δείγματα από την Μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking, fcc)
- 10 δείγματα από τη Μονάδα Διμερισμού (dimerate, dim)
- 1 δείγμα από τη Μονάδα Αλκυλίωσης (alkylate, alk)

Στον Πίνακα 6 που ακολουθεί παρουσιάζονται όλα τα δείγματα εκφρασμένα με τη συντομογραφία της μονάδας από την οποία προέρχονται καθώς και ενός αριθμού που τα χαρακτηρίζει.

| Όνομα δείγματος | Ιδιότητες | | | | | |
|--------------------|-----------|------|---------|---------|------|------|
| | RON | MON | BENZENE | DENSITY | DVPE | MTBE |
| ref3 | 99,4 | 88,7 | 2,47 | 0,7960 | 42,1 | 0,0 |
| ref16 | 99,4 | 87,8 | 2,78 | 0,7977 | | |
| ref21 | 99,3 | 88,7 | 2,73 | 0,8010 | 35,9 | 0,0 |
| ref25 | 100,1 | | | | | 0,0 |
| ref28 | 99,3 | | 2,72 | 0,7972 | | 0,0 |
| ref29 | 99,3 | | 2,68 | | 36,0 | 0,0 |
| ref37 | 99,9 | | | | | 0,0 |
| ref38 | 99,3 | | 5,08 | | | 0,0 |
| ref39 | 99,0 | | 2,87 | | 36,0 | 0,0 |
| ref47 | 99,5 | | 4,99 | | | 0,0 |
| ref48 | 101,7 | | 3,15 | | | 0,0 |
| ref54 | 85,1 | | | | 95,1 | 0,0 |
| ref59 | 102,2 | | 3,29 | | 38,0 | 0,0 |
| ref60 | 102,4 | | 3,25 | | 39,4 | 0,0 |
| ref61 | 99,6 | | 5,01 | | | 0,0 |
| ref62 | 100,6 | | 2,99 | 0,7963 | 53,1 | 0,0 |

| | | | | | | |
|-------|-------|------|------|--------|-------|------|
| ref64 | 99,6 | | 4,74 | | | 0,0 |
| ref65 | 102,4 | | 3,25 | | 39,4 | 0,0 |
| ref76 | 99,5 | | 5,35 | | | 0,0 |
| ref84 | 100 | | 5,11 | | | |
| ref85 | 100 | | 5,57 | | | 0,0 |
| ref86 | 100,8 | | 7,8 | | | 0,0 |
| ref87 | 99,3 | | 4,4 | | | 0,0 |
| ref88 | 99,2 | | 4,76 | | | 0,0 |
| ref89 | 99,4 | | 4,56 | | | 0,0 |
| ref90 | 99,5 | | 4,52 | | | 0,0 |
| ref91 | 99 | | | | 36,69 | 0,0 |
| ref92 | 99,4 | | 5,75 | 0,8079 | | 0,0 |
| ref93 | | | 2,84 | | | 0,0 |
| iso22 | 85,6 | 83,5 | 0,00 | 0,6495 | 96,8 | 0,0 |
| iso41 | 85,6 | | | | 88,3 | 0,0 |
| iso46 | 85,0 | 83,0 | | | 91,0 | 0,0 |
| iso53 | 85,3 | | | | 92,4 | 0,0 |
| iso78 | 85,4 | | | | 92,4 | 0,0 |
| iso79 | 85,4 | | | | 91,0 | 0,0 |
| iso81 | 85,2 | 82,6 | | | 93,8 | 0,0 |
| iso83 | 85,0 | 82,5 | | | 91,0 | 0,0 |
| iso97 | 86,3 | | 0,00 | | 89 | 0,0 |
| iso98 | 86,3 | | 0,00 | | 92,4 | 0,0 |
| iso99 | | | 3,2 | | | 0,0 |
| gas1 | 97,0 | 85,9 | 0,92 | 0,7357 | 58,5 | 7,8 |
| gas2 | 95,0 | 84,9 | 0,93 | 0,7290 | 58,8 | 3,7 |
| gas4 | 95,0 | 85,0 | 0,83 | 0,7287 | 59,0 | 2,1 |
| gas5 | 95,0 | 85,0 | 0,79 | 0,7275 | 60,0 | 2,6 |
| gas6 | 96,6 | 86,0 | 0,81 | 0,7334 | 58,7 | 9,2 |
| gas8 | 94,5 | 85,0 | 0,81 | 0,7272 | 59,8 | 3,6 |
| gas10 | 99,9 | 87,4 | 0,92 | 0,7451 | 58,0 | 14,5 |
| gas13 | 94,8 | 84,8 | 0,78 | 0,7297 | 58,6 | 3,1 |
| gas14 | 97,0 | | | 0,7355 | | |
| gas17 | 95,0 | 85,0 | 0,68 | 0,7214 | 60,8 | 4,3 |
| gas19 | 95,1 | 85,0 | 0,86 | 0,7277 | 60,0 | 6,0 |
| gas20 | 95,1 | 85,0 | 0,93 | 0,7305 | 60,0 | 2,7 |
| gas26 | 95,0 | 85,0 | 0,68 | 0,7214 | 60,8 | 4,3 |
| gas30 | 95,1 | 85,0 | 0,93 | 0,7305 | 60,0 | 2,7 |
| gas31 | 95,1 | 85,0 | 0,87 | 0,7287 | 60,0 | 4,7 |
| gas32 | 95,1 | 85,0 | 0,86 | 0,7277 | 60,0 | 6,0 |
| gas33 | 95,1 | 85,0 | 0,86 | 0,7277 | 60,0 | 6,0 |
| gas36 | 95,1 | 85,0 | 0,93 | 0,7305 | 60,0 | 2,7 |
| gas42 | 94,5 | | 1,21 | 0,7250 | | |
| gas43 | 97,1 | 86,0 | 1,05 | 0,7428 | 56,6 | 6,7 |
| gas44 | 95,1 | 85,0 | 0,87 | 0,7287 | 60,0 | 4,7 |
| gas52 | 95,0 | 85,0 | 0,91 | 0,7299 | 58,0 | 2,3 |
| gas56 | 95,0 | | | 0,7260 | | |
| gas57 | 95,1 | 85,1 | 0,97 | 0,7274 | 62,0 | 9,0 |

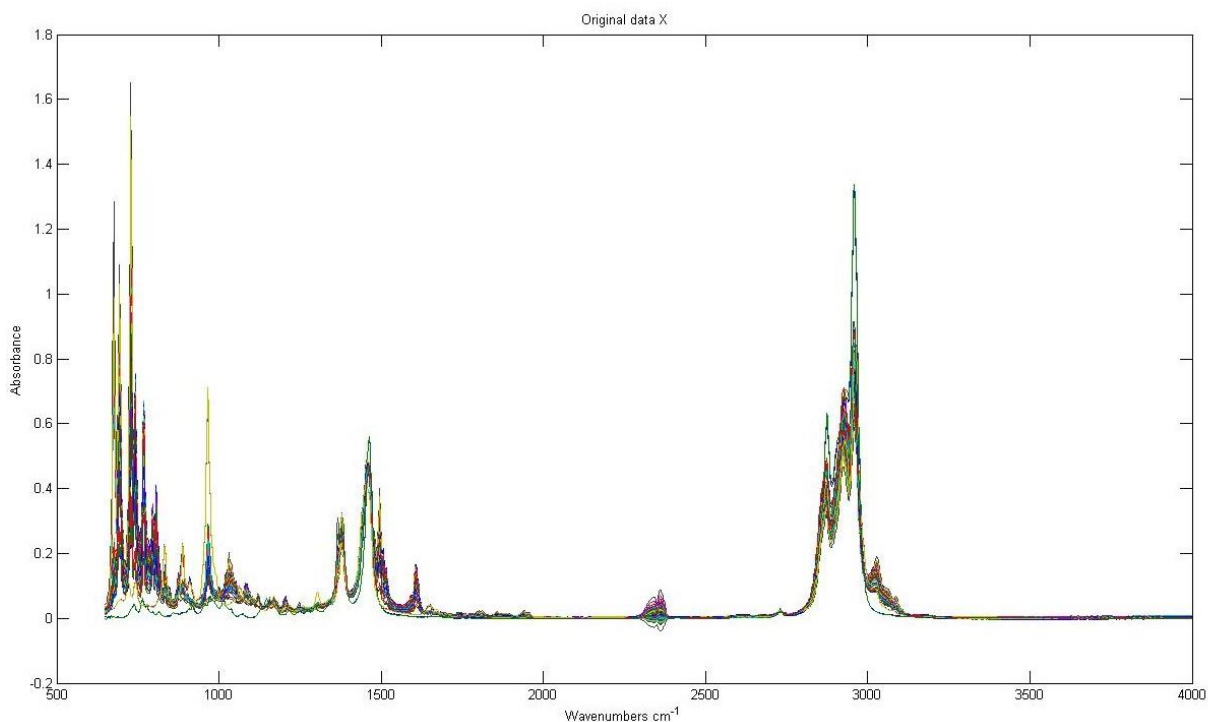
| | | | | | | |
|--------|------|------|------|--------|-------|-----|
| gas58 | 97,1 | 86,0 | 0,95 | 0,7324 | 61,5 | 7,9 |
| gas66 | 95,1 | 85,0 | 0,84 | 0,7316 | 61,8 | 2,7 |
| gas67 | 97,1 | 85,8 | 0,76 | 0,7386 | 59,6 | |
| gas68 | 96,2 | 85,5 | 1,00 | 0,7339 | 62,0 | 3,1 |
| gas69 | 95,1 | 85,0 | | 0,7304 | | |
| gas72 | 95,0 | | 1,81 | 0,7289 | 66,3 | |
| gas73 | 97,0 | 86,0 | | 0,7399 | 59,0 | |
| gas80 | 95,2 | | | 0,7296 | 69,0 | |
| fcc24 | 91,8 | 79,0 | | 0,7199 | 49,6 | 0,0 |
| fcc35 | 91,7 | 79,8 | | 0,7246 | 53,0 | 0,0 |
| fcc40 | 91,7 | | | 0,7176 | 54,0 | 0,0 |
| fcc49 | 92,0 | | | 0,7204 | 52,3 | 0,0 |
| fcc50 | 92,2 | 79,3 | | 0,7194 | 51,0 | 0,0 |
| fcc51 | | | | 0,7212 | 52,3 | 0,0 |
| fcc63 | 92,5 | | | 0,7211 | 50,3 | 0,0 |
| fcc74 | 93,9 | | | 0,7727 | 54,4 | 0,0 |
| fcc82 | 94,0 | | | 0,7249 | 48,2 | 0,0 |
| fcc100 | 93 | 81 | 0,00 | 0,7139 | 58,43 | 0,0 |
| fcc101 | | 80,5 | 0,00 | | 57,07 | 0,0 |
| fcc102 | 92 | 80,1 | 0,00 | 0,7191 | 51,63 | 0,0 |
| fcc103 | 91,8 | | | 0,7222 | 52,9 | 0,0 |
| dim11 | 95,8 | | 0,00 | | 44,2 | 0,0 |
| dim18 | 95,5 | | 0,00 | | 48,9 | 0,0 |
| dim23 | 95,4 | | 0,00 | | 44,2 | 0,0 |
| dim45 | 95,5 | | 0,00 | | 37,4 | 0,0 |
| dim55 | 95,4 | | 0,00 | | 59,8 | 0,0 |
| dim70 | 95,8 | | 0,00 | | 48,9 | 0,0 |
| dim75 | 95,6 | | | | 51,6 | 0,0 |
| dim77 | 95,5 | | | | 53,0 | 0,0 |
| dim94 | 95,3 | | 0,00 | | 59,1 | 0,0 |
| dim95 | 95,5 | | 0,00 | | 38,05 | 0,0 |
| alk9 | 95,0 | | 0,00 | | 39,4 | 0,0 |

Πίνακας 6: Δείγματα και ιδιότητες

4.2 Ποιοτικός Έλεγχος (quality control)

4.2.1 Ποιοτικός έλεγχος φασμάτων FT-IR

Θεωρείται απαραίτητος ο ποιοτικός έλεγχος στα φάσματα των δειγμάτων όπως αυτά οπτικοποιήθηκαν μέσω της ανάλυσης τους στον φασματογράφο FT-IR. Στην *Εικόνα 16* απεικονίζονται τα φάσματα όλων των δειγμάτων.



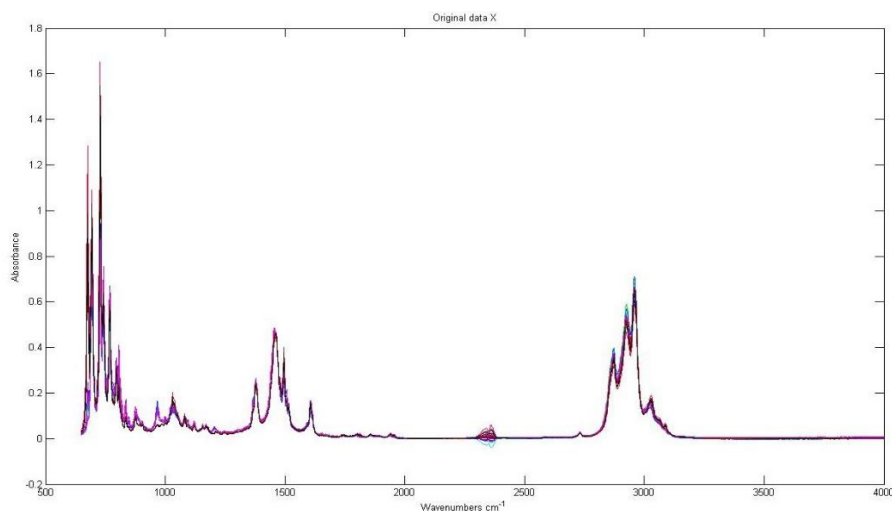
Εικόνα 16 : Φάσματα όλων των δειγμάτων από FT-IR

Στην Εικόνα 16 παρατηρήθηκε ότι κάποια φάσματα διαφοροποιούνται έντονα από τα υπόλοιπα, και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή από τα 650cm^{-1} έως τα 1200cm^{-1} . Υπάρχει επίσης και μία διαφοροποίηση $\sim 3000\text{cm}^{-1}$.

Με στόχο τον έλεγχο των φασμάτων παρουσιάζονται παρακάτω οι απεικονίσεις τους κατά ομάδες.

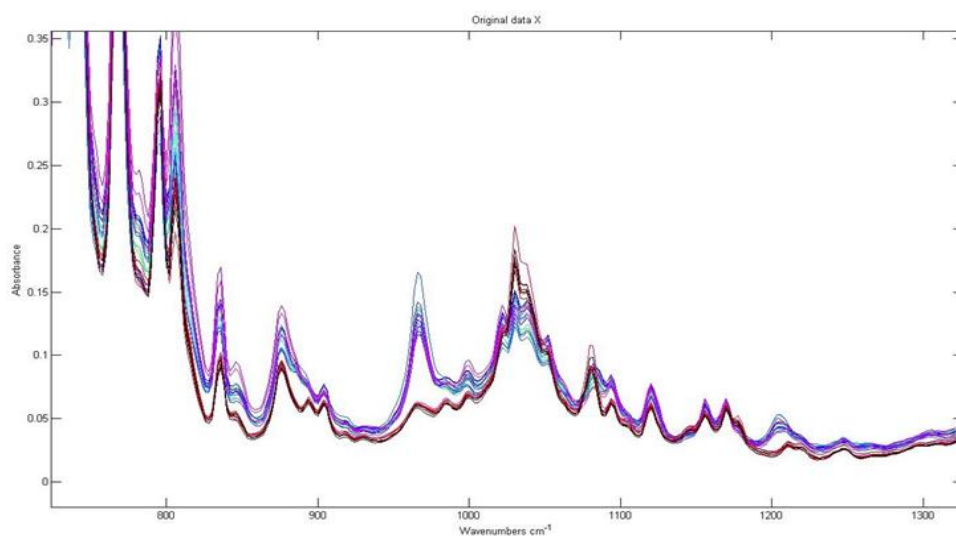
Δείγματα ref

Στην Εικόνα 17 που ακολουθεί παρουσιάζονται όλα τα φάσματα των δειγμάτων ref



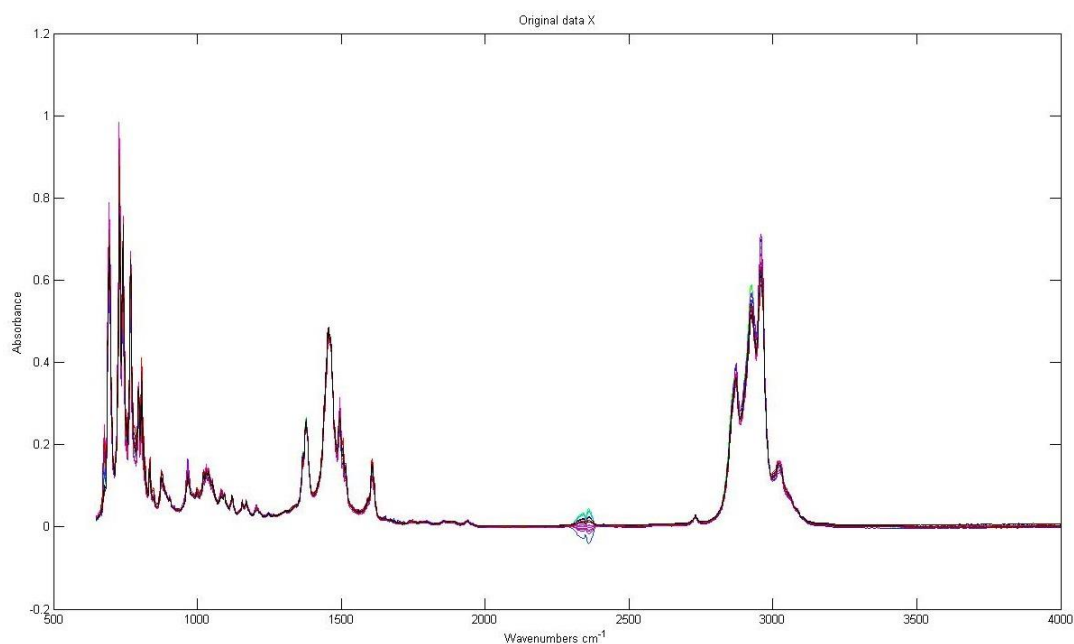
Εικόνα 17 : Τα φάσματα όλων των δειγμάτων reformate

Εστιάστηκε η περιοχή 800cm^{-1} έως 1100cm^{-1} , όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 16*.



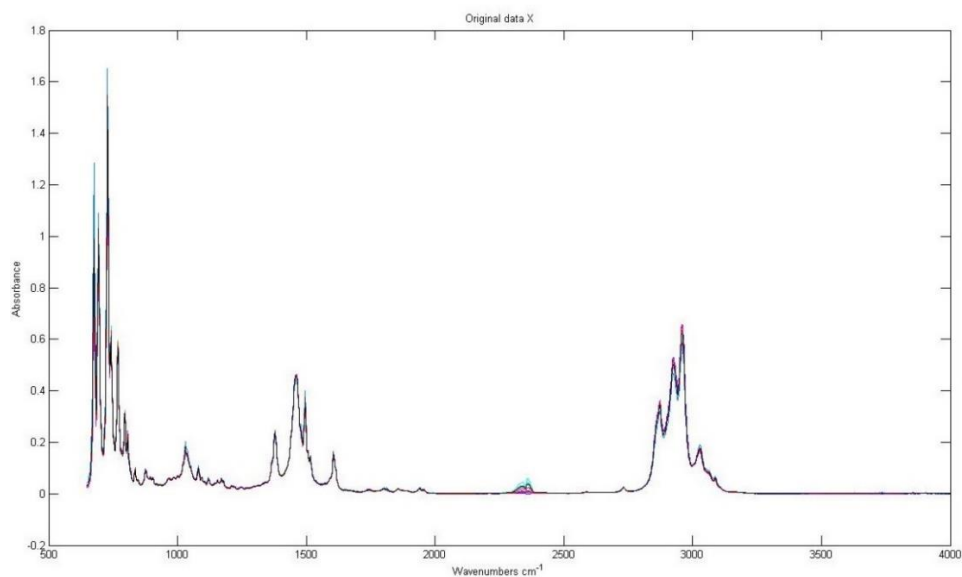
Εικόνα 18: Εστίαση στην περιοχή 800cm^{-1} έως 1100cm^{-1} , των φασμάτων των δειγμάτων ref.

Παρατηρήθηκε ότι κάποια εξ αυτών παρουσιάζουν μία διαφοροποίηση. Σε τμηματική απεικόνιση των φασμάτων ref προέκυψαν οι *Εικόνες 19 & 21*.



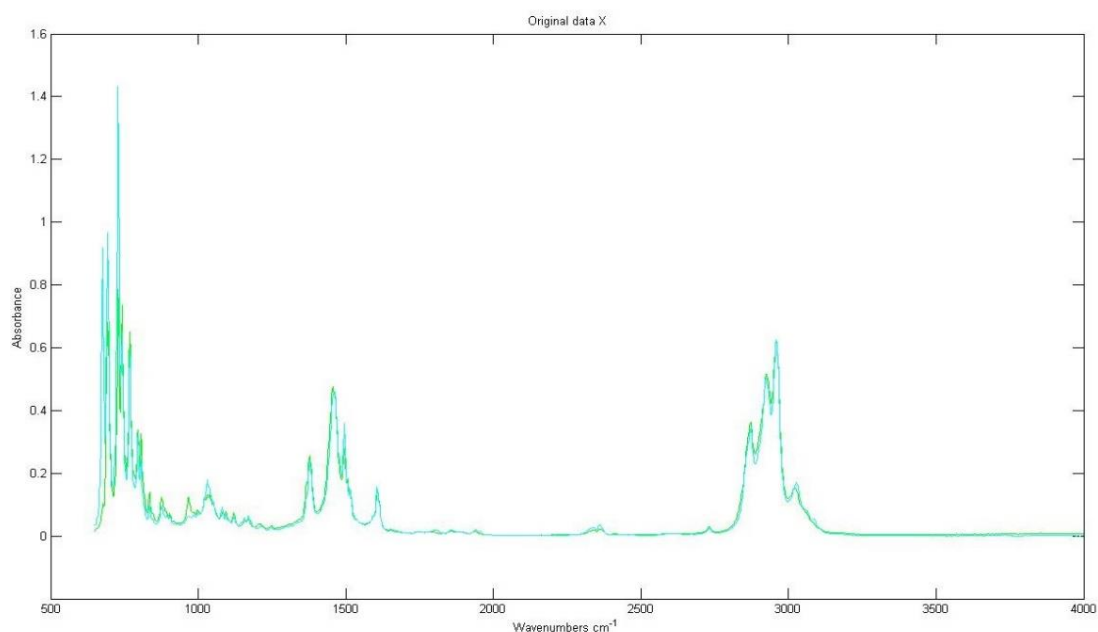
Εικόνα 19: Φάσματα των δειγμάτων ref 3 έως ref 76

Στην *Εικόνα 19* παρατηρούμε ότι τα φάσματα από το **ref 3** έως το **ref 76** παρουσιάζουν μία σχετική ταύτιση.



Εικόνα 20: Φάσματα των δειγμάτων από το ref 84 έως το ref 92

Στην Εικόνα 20, παρατηρήθηκε ότι τα φάσματα από το **ref84** έως το **ref92** παρουσιάζουν και αυτά μία αντίστοιχη ταύτιση.

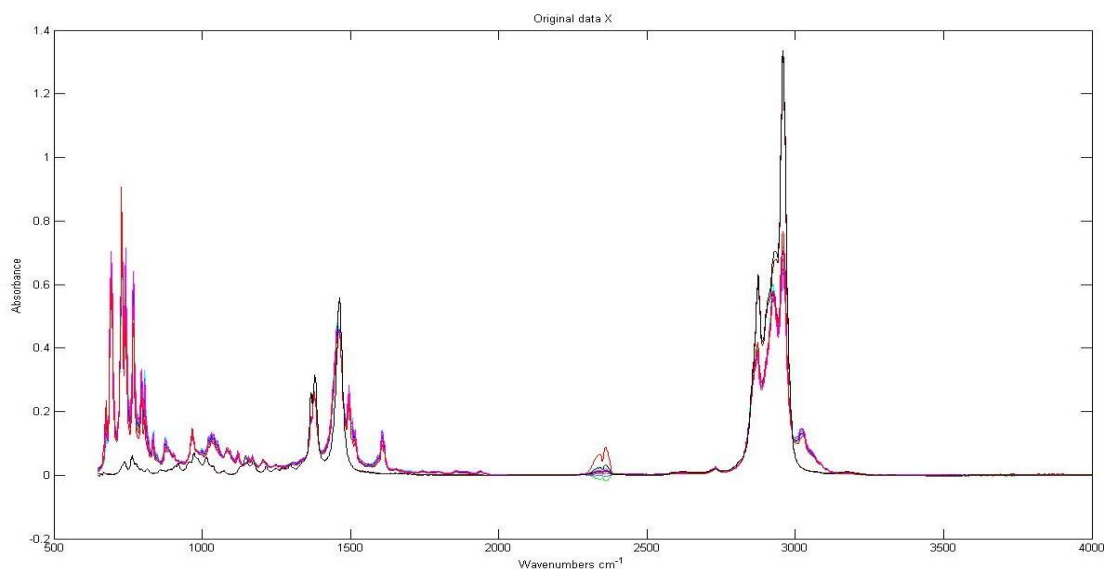


Εικόνα 21: Φάσματα των δειγμάτων ref 76 & ref 84

Στην Εικόνα 21 απεικονίζονται τα φάσματα των **ref76** και **ref84** των δύο υποομάδων. Φαίνεται ότι είναι ότι η μόνη διαφορά τους, είναι ότι το μεν **ref76** στα $\sim 700\text{cm}^{-1}$ απορροφά στο 0,8-1. Αντίστοιχα το **ref84** στα $\sim 700\text{cm}^{-1}$ απορροφά στο 1,45.

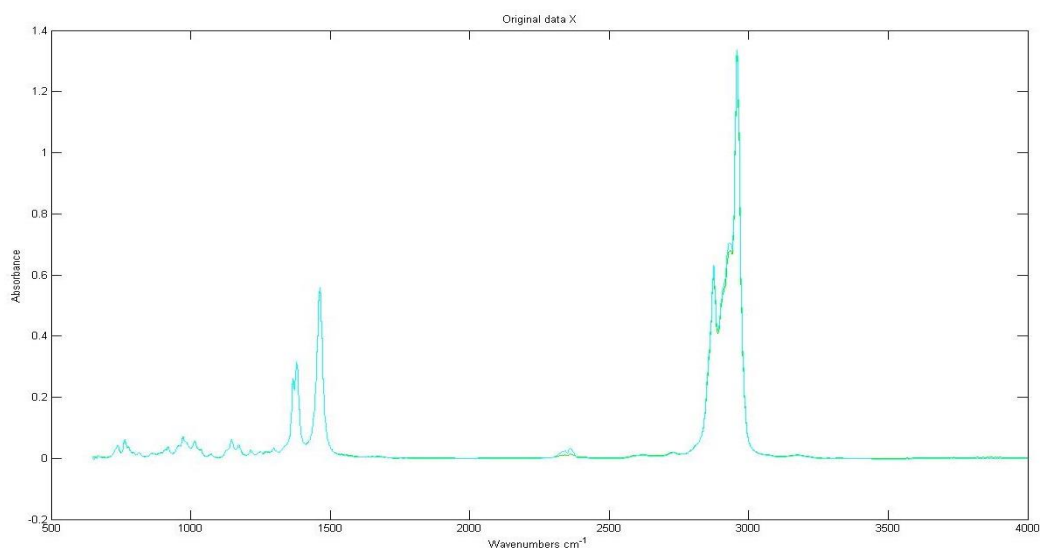
Δείγματα iso

Στην Εικόνα 22, παρουσιάζονται τα φάσματα των δειγμάτων iso.



Εικόνα 22: Φάσματα όλων των δειγμάτων reformat

Παρατηρήθηκε ότι δύο φάσματα ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα. Έπειτα από έλεγχο, απεικονίζονται στην Εικόνα 23 **iso97** και **iso98** που ξεχωρίζουν.

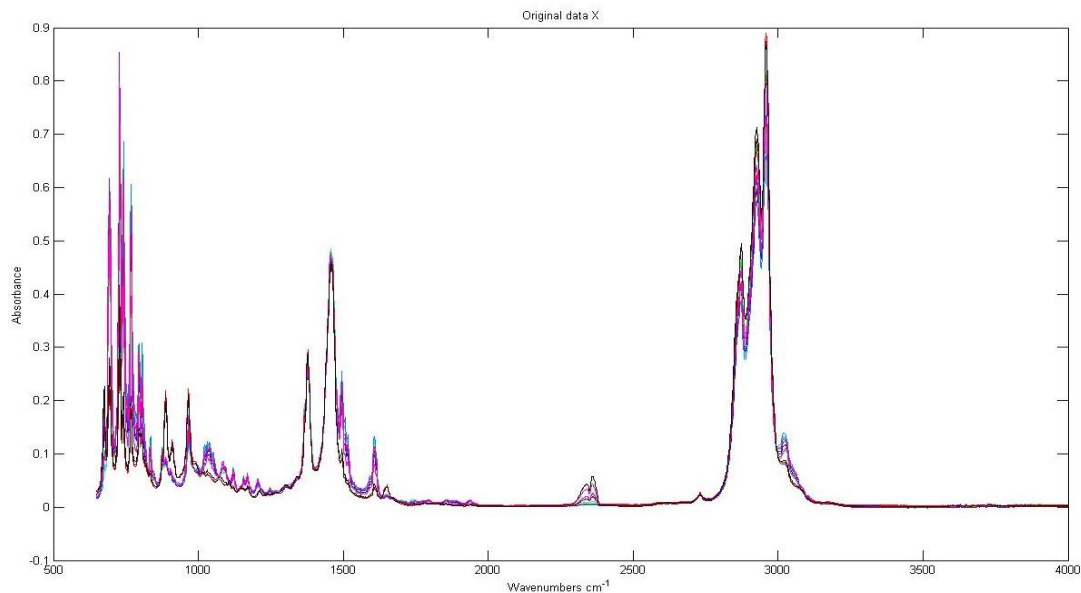


Εικόνα 23: Φάσματα iso97 & iso98

Τα φάσματα αυτά δεν παρουσιάζουν απορρόφηση στα 1600cm^{-1} , καθώς επίσης στην περιοχή από 650 cm^{-1} έως τα 1300cm^{-1} παρουσιάζουν ελάχιστη απορρόφηση (γύρω στο 0.06) εν αντιθέσει με τα υπόλοιπα δείγματα iso τα οποία στην περιοχή αυτή παρουσιάζουν απορρόφηση στο 0,9. Τέλος, στα 1600cm^{-1} δεν έχουν το χαρακτηριστικό peak απορρόφησης που παρουσιάζουν τα υπόλοιπα iso.

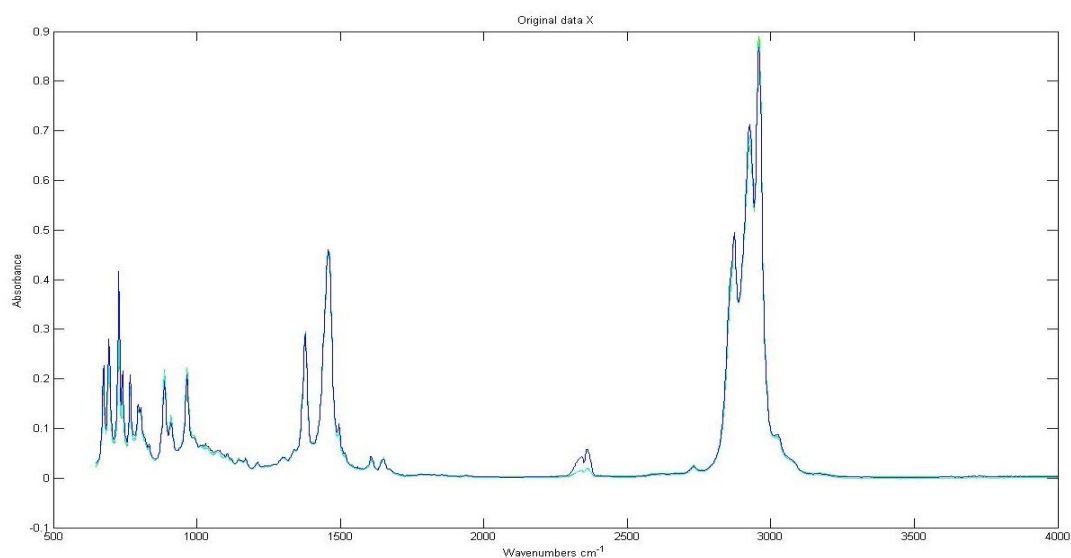
Δείγματα fcc

Στην *Εικόνα 24* οπτικοποιούνται τα φάσματα των δειγμάτων fcc. Παρατηρείται ότι κάποια απορροφούν με διαφορετική ένταση από τα υπόλοιπα.



Εικόνα 24: Φάσματα των δειγμάτων fcc

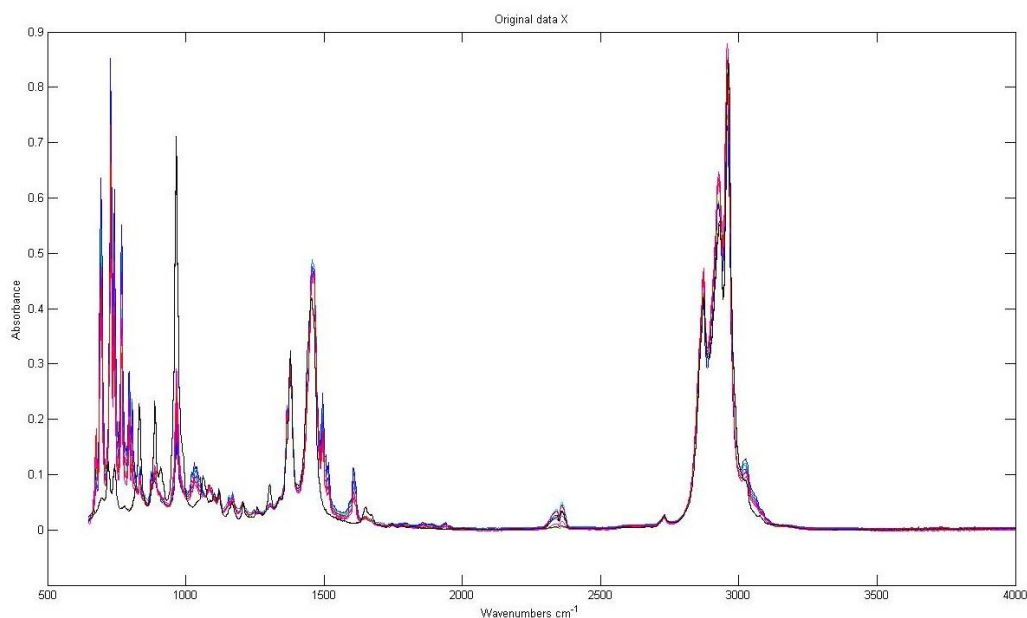
Έπειτα από έλεγχο διαπιστώθηκε ότι τα φάσματα των **fcc100**, **fcc102** & **fcc103** έχουν αισθητά μικρότερη απορρόφηση στην περιοχή 650cm^{-1} έως 1100cm^{-1} . Στην *Εικόνα 25* εικονίζονται τα τρία δείγματα με το peak τους να φτάνει στο 0,4. Εν αντιθέσει τα υπόλοιπα φάσματα των fcc έχουν peak στο 0,85.



Εικόνα 25: Φάσματα των δειγμάτων fcc100, fcc102 & fcc103

Δείγματα dim

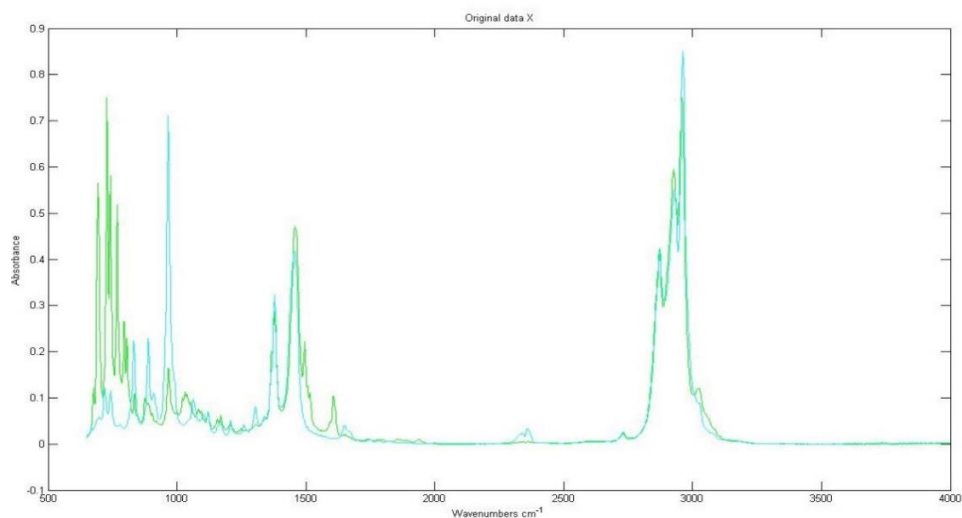
Στην *Εικόνα 26* που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα όλων δειγμάτων της ομάδας dimate.



Εικόνα 26: Φάσματα όλων δειγμάτων της ομάδας dimate

Φαίνεται η διαφορετική απορρόφηση κάποιων στην περιοχή 650cm^{-1} έως 1100cm^{-1} καθώς και στα 1600cm^{-1} . Μέσα από δοκιμές παρατηρήθηκε ότι αυτά που διαφοροποιούνται είναι τα **dim94** & **dim95**.

Στην *Εικόνα 27* παρατίθενται τα φάσματα των δειγμάτων **dim11** **dim95** ώστε να φανούν καθαρά οι διαφορές μεταξύ τους.

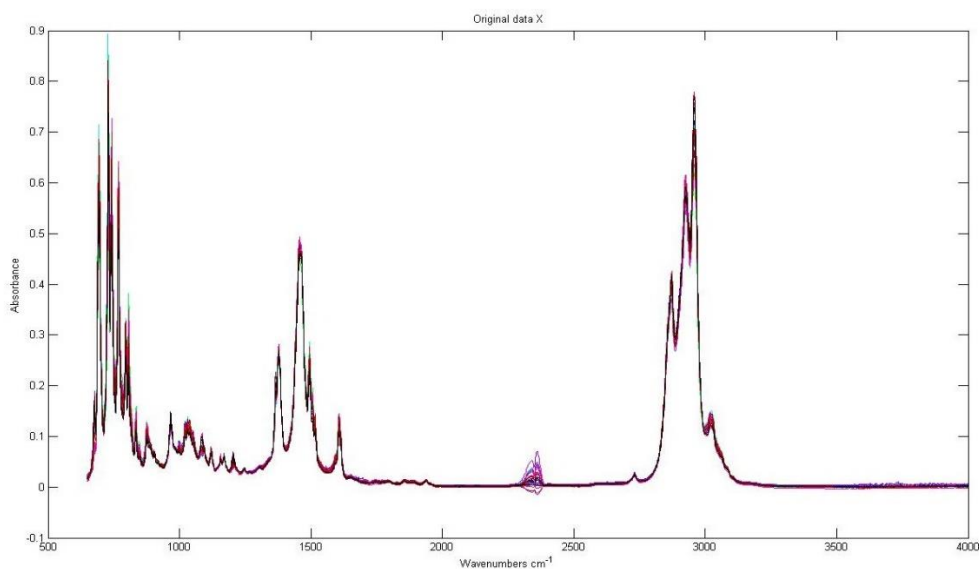


Εικόνα 27: Πράσινο φάσμα : dim 11, Γαλάζιο φάσμα: dim 95

Φαίνεται ότι το **dim11** παρουσιάζει υψηλή απορρόφηση στα 750 cm^{-1} , της τάξεως του 0,75 ενώ το **dim95** έχει αισθητά πιο χαμηλή απορρόφηση, στο 0,1. Αντίστοιχα, στα 960 cm^{-1} γίνεται το ακριβώς ανάποδο, δηλαδή το **dim95** απορροφά στο 0,75, ενώ το **dim11** απορροφά στο 0,1.

Δείγματα gas

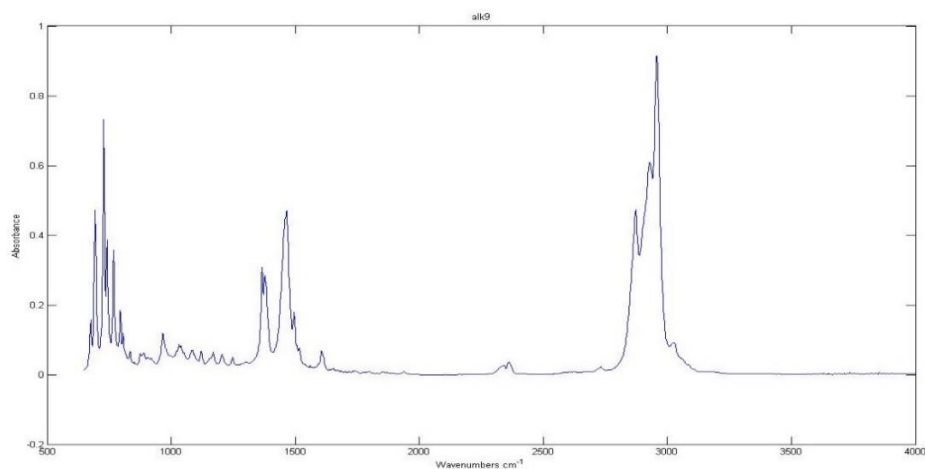
Στην ομάδα αυτή των δειγμάτων, τα φάσματα της οποίας φαίνονται στην Εικόνα 28, παρατηρείται ταύτιση μεταξύ τους.



Εικόνα 28: Φάσματα των δειγμάτων gas

Δείγμα Alk

Στην Εικόνα 29 παρουσιάζεται το φάσμα του **alk9**.

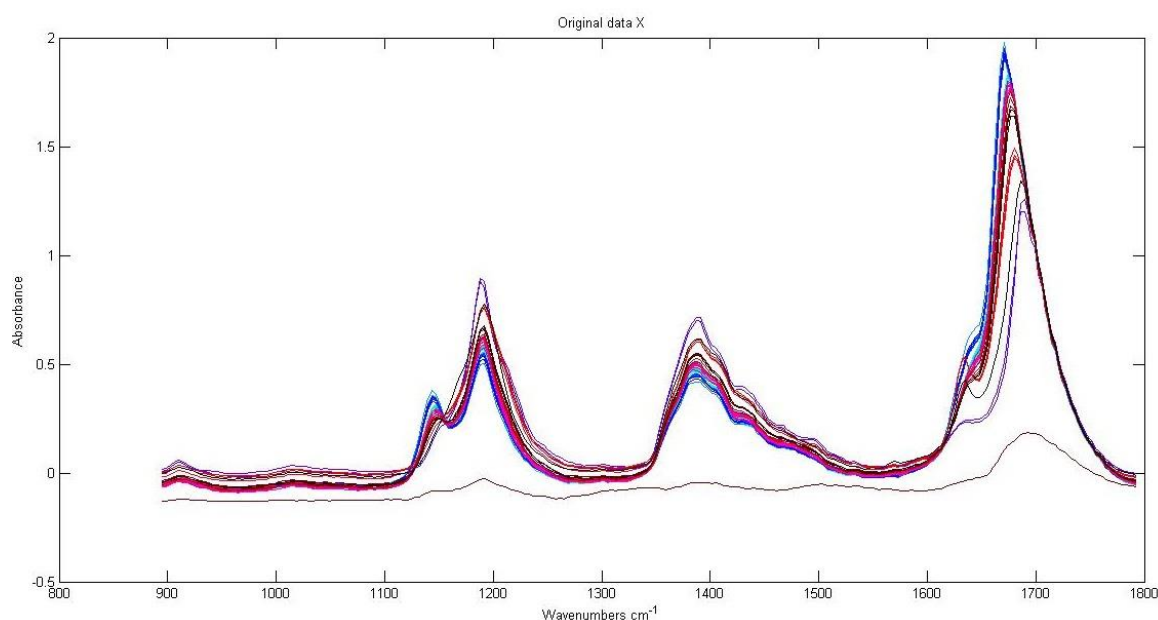


Εικόνα 29: Φάσμα του δείγματος alk 9

Εν κατακλείδι, συμπεραίνεται ότι παρά τις κάποιες διαφορές που παρατηρήθηκαν σε κάποιες ομάδες φασμάτων, κανένα εξ αυτών δεν κρίνεται ακραίας συμπεριφοράς ώστε να μην ληφθεί υπόψιν.

4.2.2 Έλεγχος ποιότητας φασμάτων NIR

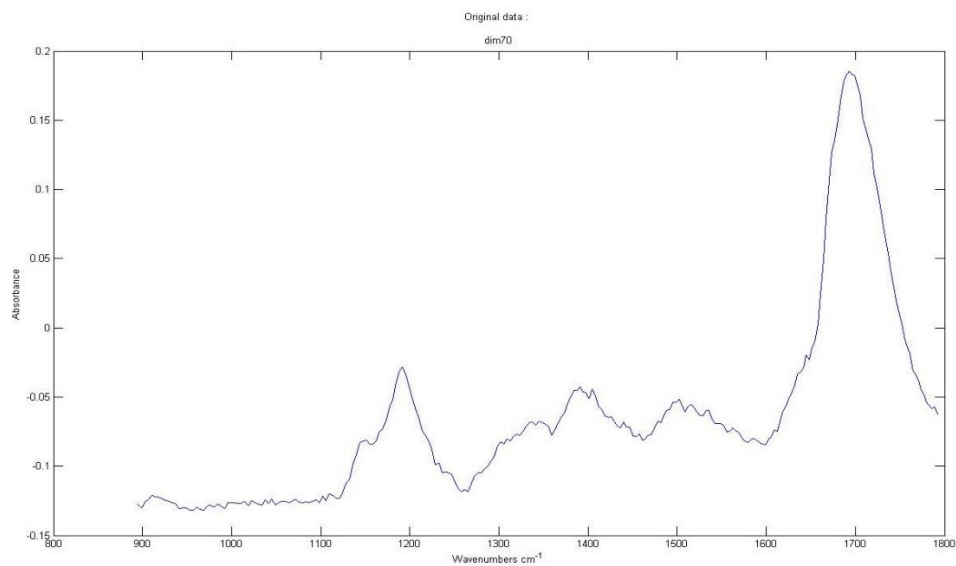
Στην *Εικόνα 30* που ακολουθεί απεικονίζονται όλα τα φάσματα των δειγμάτων που αναλύθηκαν στον φασματογράφο NIR. Παρατηρείται ότι ένα φάσμα παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαφορά απορρόφησης από τα υπόλοιπα. Από έλεγχο προέκυψε ότι το φάσμα αυτό ανήκει στο δείγμα **dim70** και απεικονίζεται στην *Εικόνα 31*.



Εικόνα 30: Όλα τα φάσματα

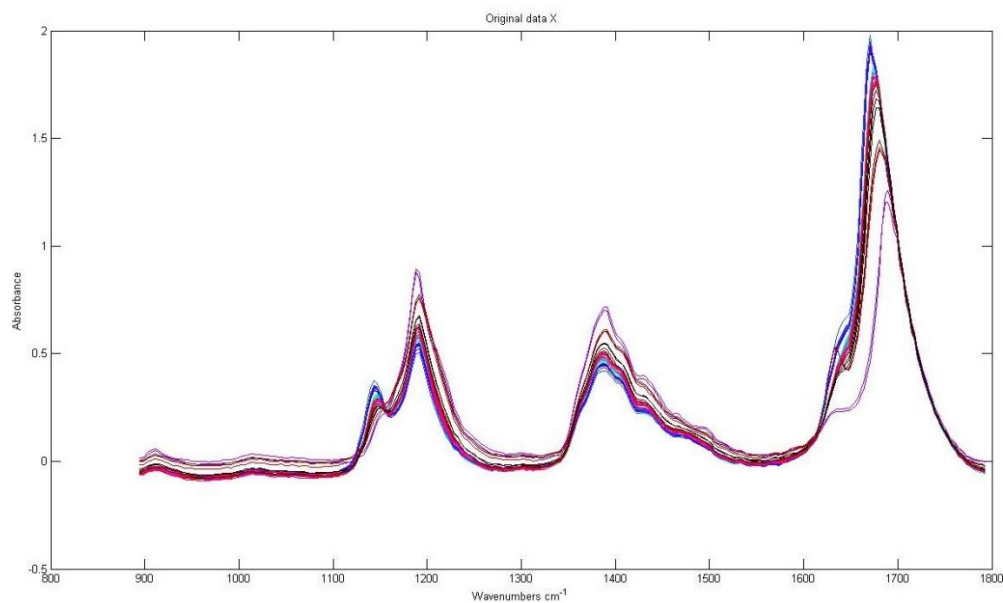
Στην *Εικόνα 29* φαίνεται καθαρά ότι το **dim70** απορροφά πολύ λιγότερο από τα υπόλοιπα φάσματα. Στα 1200cm^{-1} απορροφά στο -0,05 ενώ τα υπόλοιπα απορροφούν κοντά στο 1. Στην περιοχή των 1400cm^{-1} παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά, καθώς και στα 1700cm^{-1} το **dim70** απορροφά κοντά στο μηδέν ενώ τα υπόλοιπα στο 1,5 έως το 2.

Συμπερασματικά το δείγμα αυτό δεν είναι δυνατόν να ληφθεί υπόψιν διότι παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαφορά απορρόφησης από τα υπόλοιπα.



Εικόνα 31: Φάσμα του δείγματος dim70.

Στην Εικόνα 32 απεικονίζονται τα φάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία πρόβλεψης.



Εικόνα 32: Τα φάσματα NIR χωρίς το dim70.

Στην τελευταία εικόνα παρατηρείται ότι τα φάσματα όλων των δειγμάτων παρουσιάζουν πολύ σχετική συμπεριφορά απορρόφησης, επομένως χρησιμοποιήθηκαν όλα στη διαδικασία πρόβλεψης.

Κεφάλαιο 5^ο

Ανάπτυξη Μοντέλων

5.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλα τα μοντέλα πρόβλεψης που αναπτύχθηκαν με σκοπό την πρόβλεψη του αριθμού οκτανίων (RON) με χρήση φασματοσκοπικών δεδομένων από φάσματα FT-IR και NIR. Χρησιμοποιήθηκαν 91 δείγματα του Πίνακα 6. Η ανάπτυξη των μοντέλων και ο έλεγχός τους, διεξήχθη σε περιβάλλον matlab. Οι χημειομετρικές μέθοδοι παλινδρόμησης που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Παλινδρόμηση Κυρίων Συνιστωσών (PCR)
- Μερικά Ελάχιστα Τετράγωνα (PLS)

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα μοντέλα για κάθε μία από τις παραπάνω μεθόδους παλινδρόμησης τόσο για το φάσμα FT-IR όσο και για το NIR. Όσον αφορά το φάσμα FT-IR, δημιουργήθηκαν μοντέλα για όλο το φάσμα ($4000-650\text{cm}^{-1}$) αλλά και για μία συγκεκριμένη περιοχή του ($2000-650\text{cm}^{-1}$).

Τα 91 διαθέσιμα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο ομάδες : *data train* & *data test*. Η εκπαίδευση των μοντέλων έγινε με βάση 82 δείγματα (**data train**). Τα υπόλοιπα 9 δείγματα (**data test**) χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο των μοντέλων.

Σημειώνεται ότι, στόχος ήταν η δημιουργία του βέλτιστου μοντέλου πρόβλεψης, δηλαδή εκείνου του μοντέλου του οποίου οι προβλεπόμενες τιμές αριθμού οκτανίων παρουσιάζουν την καλύτερη δυνατή προσέγγιση με τις πραγματικές τιμές δηλαδή το μικρότερο σφάλμα πρόβλεψης (error) καθώς και την μικρότερη τιμή μέσου τετραγωνικού σφάλματος πρόβλεψης (RMSEP). Τα στοιχεία αυτά αποτέλεσαν τα κριτήρια επιλογής του. Εξετάστηκαν συνδυαστικά για τις δύο ομάδες δειγμάτων. Δηλαδή το μοντέλο που επιλέχθηκε ως βέλτιστο πληρούσε τα παραπάνω κριτήρια τόσο στο *data train* όσο και στο *data set*.

Τα δεδομένα υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία (pretreatment) πριν την εφαρμογή των μεθόδων παλινδρόμησης. Η προεπεξεργασία αυτή ήταν μία από τις ακόλουθες ή και συνδυασμός τους.

- Αφαίρεση μέσου όρου
- Διαίρεση με την τυπική απόκλιση

- Κανονικοποίηση

Με την κανονικοποίηση 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 $[0,1]$.

Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή στατιστικών όρων που είναι απαραίτητες για την κατανόηση των κριτηρίων επιλογής του βέλτιστου μοντέλου πρόβλεψης.

Μέσος Όρος (Mean)

Ο μέσος όρος m , ενός συνόλου όπου n είναι το πλήθος των τιμών x_i , είναι ο λόγος του αθροίσματος του συνόλου των τιμών προς το πλήθος των τιμών του συνόλου. Δίδεται από την σχέση :

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$

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

Μέσο Σφάλμα Πρόβλεψης (Mean Error of Prediction ή MEP)

Το μέσο σφάλμα της πρόβλεψης είναι η μέση τιμή του σφάλματος της πρόβλεψης και προκύπτει από το λόγο του αθροίσματος των σφαλμάτων της πρόβλεψης σ_i προς το πλήθος των προβλέψεων n . Δίδεται από την Εξίσωση 5.2:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred})}{n} \quad \text{Εξίσωση 5.2}$$

Τυπική Απόκλιση (Standard Deviation ή STD)

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - m)^2}{n-1}} \quad \text{Εξίσωση 5.3}$$

🌈 Τυπικό Σφάλμα της Πρόβλεψης (*Standard Error of Prediction ή SEP*)

Το τυπικό σφάλμα της πρόβλεψης είναι η τυπική απόκλιση του σφάλματος της πρόβλεψης και δίνεται από την Εξίσωση 5.4:

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\sigma_i - m)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred} - m)^2}{n-1}} \quad \text{Εξίσωση 5.4}$$

🌈 Μέσο Τετραγωνικό Σφάλμα Πρόβλεψης (*Root-Mean Squared Error Prediction ή RMSEP*)

Το μέσο σφάλμα της τετραγωνικής ρίζας της πρόβλεψης, RMSEP, είναι η τετραγωνική ρίζα του μέσου όρου των τετραγώνων των σφαλμάτων της πρόβλεψης και δίδεται από την Εξίσωση 5.5:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{real} - y_i^{pred})^2}{n}} \quad \text{Εξίσωση 5.5}$$

5.2 Μοντέλα Πρόβλεψης

Οι τέσσερις συγκεντρωτικοί πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζουν τα βασικότερα στοιχεία του κάθε μοντέλου πρόβλεψης.

| PCR | | | | |
|--|---|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| FTIR | | | | |
| Περιοχή φάσματος: 4000 cm ⁻¹ - 650 cm ⁻¹ | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PCR 1F | - | 15 | 0,1189 | 0,1945 |
| PCR 3F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 15 | 0,1189 | 0,4474 |
| PCR 4F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 12 | 0,1273 | 0,4133 |
| PCR 5F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 10 | 0,1635 | 0,6713 |

| FTIR Περιοχή φάσματος: 2000 cm ⁻¹ - 650cm ⁻¹ | | | | |
|--|--|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PCR 6F | - | 15 | 0,1242 | 0,1845 |
| PCR 7F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου | 15 | 0,1242 | 0,1959 |
| PCR 8F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 15 | 0,1242 | 0,4483 |
| PCR 9F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 12 | 0,1351 | 0,4281 |
| PCR 10F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 10 | 0,1542 | 0,4260 |
| PCR 11F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 9 | 0,1560 | 0,4709 |
| PCR 12F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής Απόκλισης ✓ Ομαλοποίηση | 15 | 0,2261 | 2,7686 |
| PCR 13F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής Απόκλισης ✓ Ομαλοποίηση | 12 | 0,2343 | 1,7547 |
| FTIR Περιοχή φάσματος: 4000 cm ⁻¹ - 650 cm ⁻¹ | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PCR 14F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 15 | 0,1297 | 0,1814 |
| PCR 15F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 12 | 0,1351 | 0,1942 |
| PCR 16F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 10 | 0,1798 | 0,2003 |
| FTIR Περιοχή φάσματος: 2000 cm ⁻¹ - 650cm ⁻¹ | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |

| | | | | |
|---------|---|----|--------|--------|
| PCR 17F | Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 15 | 0,1306 | 0,1821 |
| PCR 18F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 12 | 0,1501 | 0,2061 |
| PCR 19F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 10 | 0,1711 | 0,2075 |

Πίνακας 7: Μοντέλα πρόβλεψης με PCR στο φάσμα FT-IR

| PLS | | | | |
|---|---|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| FT-IR Περιοχή φάσματος: 4000 cm ⁻¹ - 650 cm ⁻¹ | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PLS 1F | - | 15 | 0,0694 | 0,1252 |
| PLS 3F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 12 | 0,0916 | 0,7081 |
| PLS 5F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 11 | 0,0988 | 0,5406 |
| PLS 6F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 10 | 0,1046 | 0,5339 |
| PLS 7F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 9 | 0,1098 | 0,4074 |
| PLS 8F | - | 12 | 0,0916 | 0,1493 |
| PLS 9F | - | 10 | 0,1046 | 0,1820 |
| PLS 10F | - | 9 | 0,1098 | 0,1899 |

| FT-IR Περιοχή φάσματος: 2000 cm ⁻¹ - 650 cm ⁻¹ | | | | |
|---|---|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PLS 11F | - | 12 | 0,0852 | 0.1433 |
| PLS 12F | - | 10 | 0,1011 | 0,1591 |
| PLS 13F | - | 9 | 0,1079 | 0,1818 |
| FT-IR Περιοχή φάσματος: 4000 cm ⁻¹ - 650 cm ⁻¹ | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PLS 14F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 12 | 0,0770 | 0,1218 |
| PLS 15F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 10 | 0,1117 | 0,1595 |
| PLS 16F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 9 | 0,1187 | 0,1734 |
| FTIR Περιοχή φάσματος : 2000cm ⁻¹ - 650cm ⁻¹ | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PLS 17F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 12 | 0,0950 | 0,1395 |
| PLS 18F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 10 | 0,1123 | 0,1648 |
| PLS 19F | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 9 | 0,1220 | 0,1841 |

Πίνακας 8: Μοντέλα πρόβλεψης με PLS στο φάσμα FT-IR

| PCR | | | | |
|---------|---|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| NIR | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PCR 1N | - | 15 | 0,0644 | 0,0239 |
| PCR 2N | - | 12 | 0,0701 | 0,0239 |
| PCR 3N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου | 12 | 0,0701 | 0,0593 |
| PCR 4N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 12 | 0,0701 | 0,1377 |
| PCR 5N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 9 | 0,0721 | 0,1062 |
| PCR 6N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 7 | 0,0731 | 0,0449 |
| PCR 7N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 6 | 0,0775 | 0,0621 |
| PCR 8N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 5 | 0,0827 | 0,1146 |
| PCR 9N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 15 | 0,0653 | 0,0313 |
| PCR 10N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 12 | 0,0685 | 0,0254 |
| PCR 11N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 9 | 0,0725 | 0,0327 |

Πίνακας 9: Μοντέλα πρόβλεψης με PCR στο φάσμα NIR

| PLS | | | | |
|---------|---|---------------------------------|---------------------|-----------------|
| NIR | | | | |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PLS 1N | - | 15 | 0,0018 | 0,0507 |
| PLS 2N | - | 12 | 0,0120 | 0,0463 |
| PLS 3N | - | 10 | 0,0277 | 0,0453 |
| PLS 4N | - | 9 | 0,0385 | 0,0473 |
| PLS 5N | - | 8 | 0,0500 | 0,0388 |
| Μοντέλο | Προεπεξεργασμένο φάσμα | Αριθμός συνιστωσών (components) | RMSEP (εκπαίδευσης) | RMSEP (ελέγχου) |
| PLS 6N | - | 7 | 0,0642 | 0,0342 |
| PLS 7N | - | 6 | 0,0693 | 0,0196 |
| PLS 8N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου ✓ Αφαίρεση τυπικής απόκλισης | 9 | 0,0385 | 0,0667 |
| PLS 9N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 15 | 0,0010 | 0,0648 |
| PLS 10N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 12 | 0,0130 | 0,0582 |
| PLS 11N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 9 | 0,0306 | 0,0587 |
| PLS 12N | ✓ Αφαίρεση μέσου όρου & διαίρεση με την τυπική απόκλιση | 6 | 0,0645 | 0,0418 |

Πίνακας 10: Μοντέλα πρόβλεψης με PLS στο φάσμα NIR

Με στόχο την αξιολόγηση του κάθε μοντέλου, καθένα από αυτά ελέγχθηκε με χρήση 9 δειγμάτων που δεν χρησιμοποιήθηκαν στην διαδικασία εκπαίδευσης.

Στο παράρτημα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι προβλεπόμενες τιμές που προέκυψαν από όλα τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν εν συγκρίσει με τις πραγματικές. Παρατίθενται επίσης και ιστογράμματα που παρουσιάζουν την διακύμανση του αριθμού οκτανίων και του σφάλματος πρόβλεψης. Τα ιστογράμματα αυτά συνέβαλαν στην διαδικασία επιλογής του μοντέλου με το μικρότερο σφάλμα πρόβλεψης.

Αναπτύχθηκαν τα εξής (όπως παρατηρείται και στους συγκεντρωτικούς πίνακες):

✚ Με τον αλγόριθμο **PCR**:

- 18 μοντέλα πρόβλεψης για το φάσμα FT-IR
- 11 μοντέλα πρόβλεψης για φάσμα NIR.

✚ Με βάση τον αλγόριθμο **PLS**

- 17 μοντέλα πρόβλεψης για το φάσμα FT-IR
- 11 μοντέλα πρόβλεψης για φάσμα NIR.

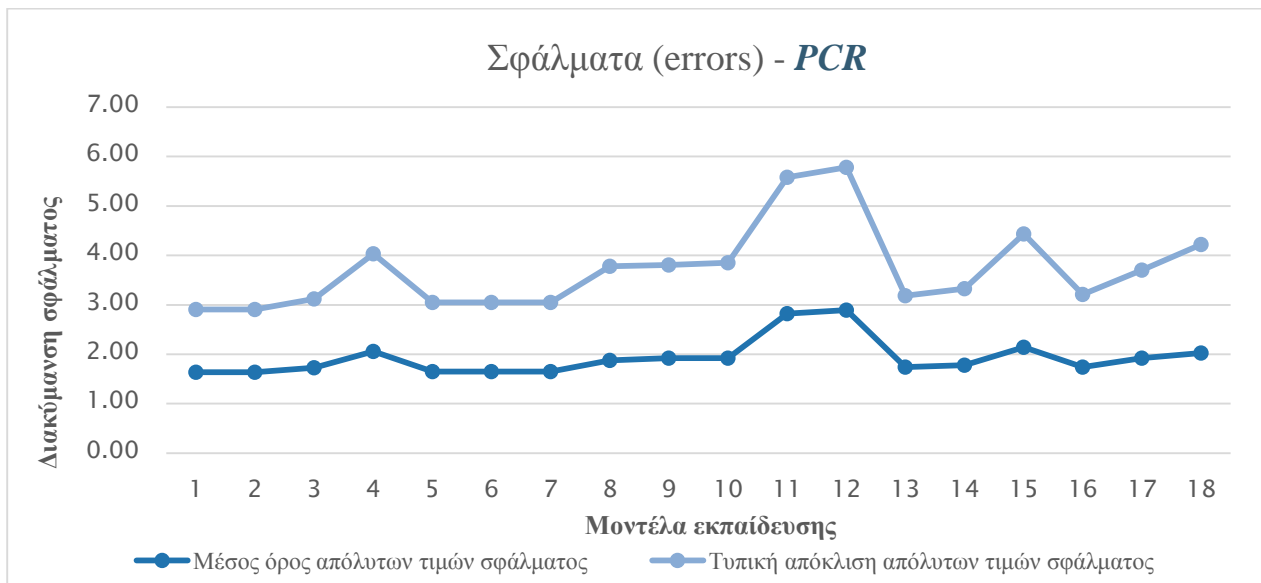
5.3 Σφάλματα πρόβλεψης (errors)

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα σφάλματα πρόβλεψης όλων των μοντέλων πρόβλεψης που αναπτύχθηκαν, ομαδοποιημένα κατά το φάσμα και τον αλγόριθμο πρόβλεψης. Κάθε μία από τις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζει τις εξής δύο διακυμάνσεις:

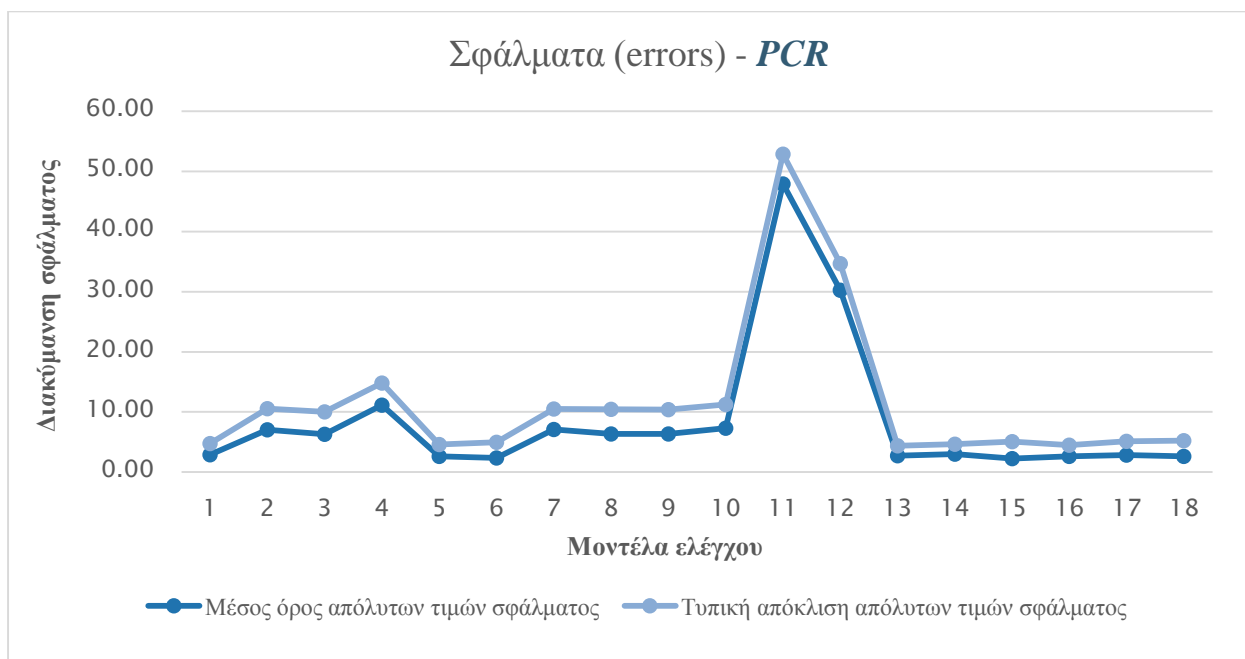
- Διακύμανση του **μέσου όρου** της απόλυτης τιμής των σφαλμάτων
- Διακύμανση της **τυπικής απόκλισης** της απόλυτης τιμής των σφαλμάτων

Σκοπός ήταν μέσω αυτών των ακόλουθων διαγραμμάτων να προκύψει, σε συνδυασμό με τις εικόνες των μοντέλων πρόβλεψης, το βέλτιστο μοντέλο που ιδανικά θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του αριθμού οκτανίων RON σε δείγματα ίδιας προέλευσης.

5.3.1 Σφάλματα πρόβλεψης μοντέλων – FT-IR φάσμα⁵

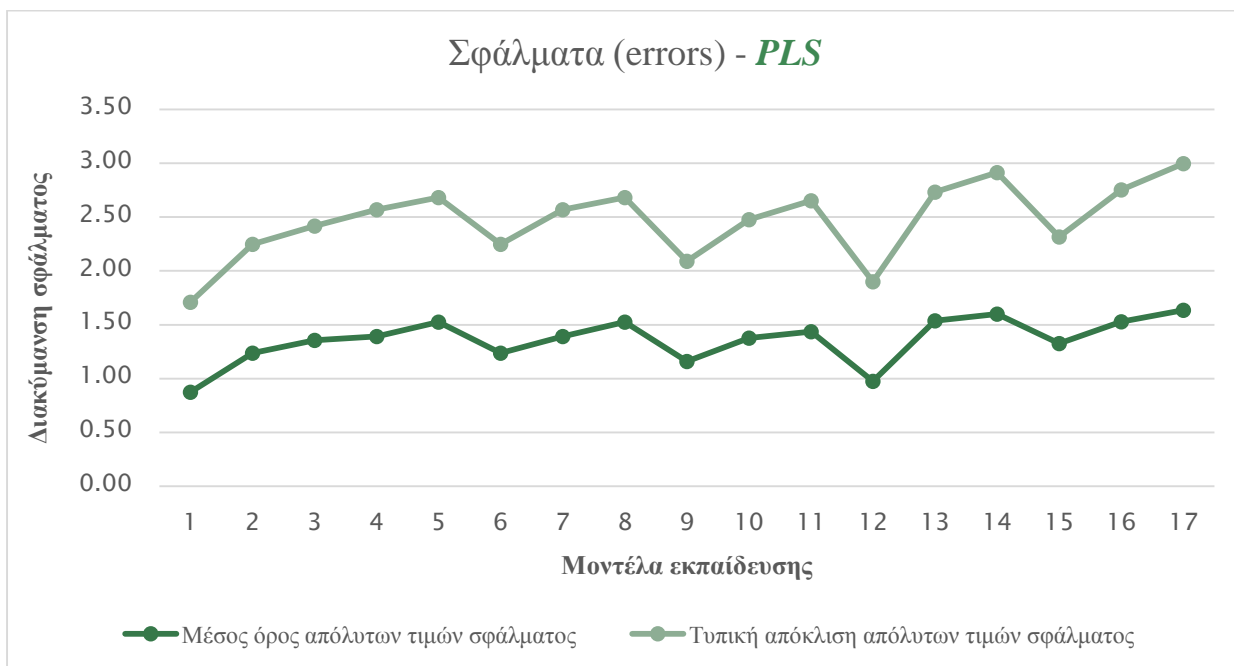


Εικόνα 33 :Αλγόριθμος PCR στο φάσμα FT-IR, σφάλματα μοντέλων εκπαίδευσης

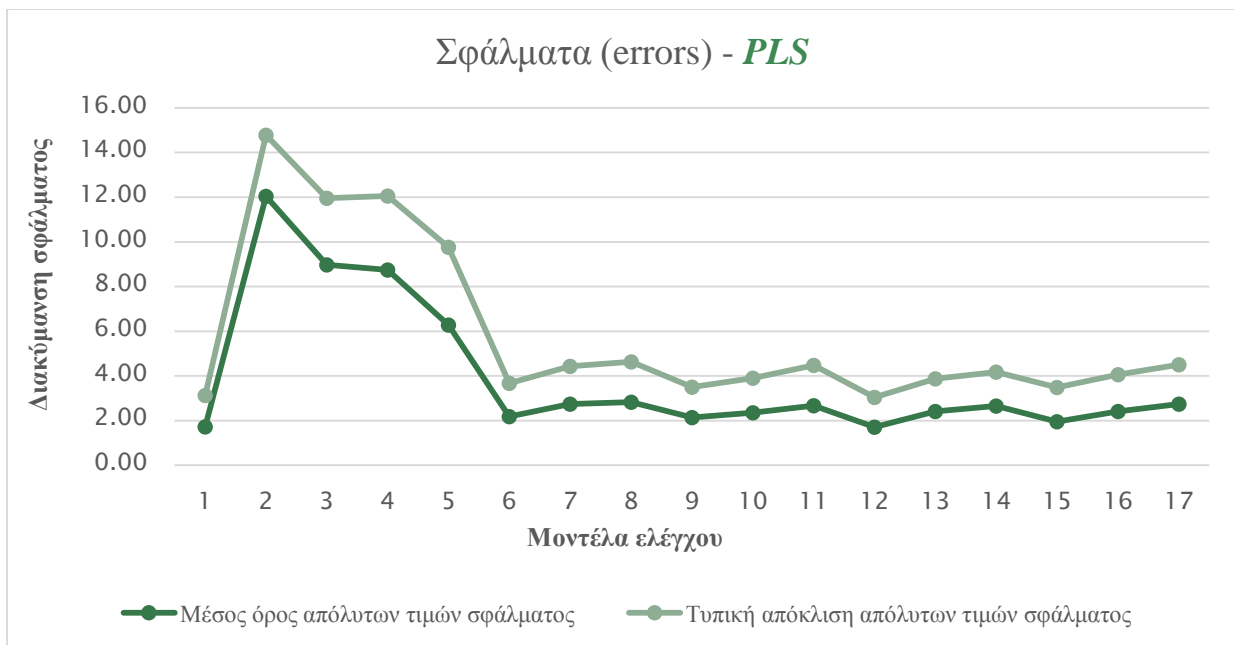


Εικόνα 34 : Αλγόριθμος PCR στο φάσμα FT-IR, σφάλματα μοντέλων ελέγχου

⁵ Τα νούμερα του οριζόντιου άξονα των διαγραμμάτων των σφαλμάτων αντιστοιχούν στα αντίστοιχα μοντέλα με τη σειρά που αυτά παρατίθενται στους Πίνακες 7 & 8.

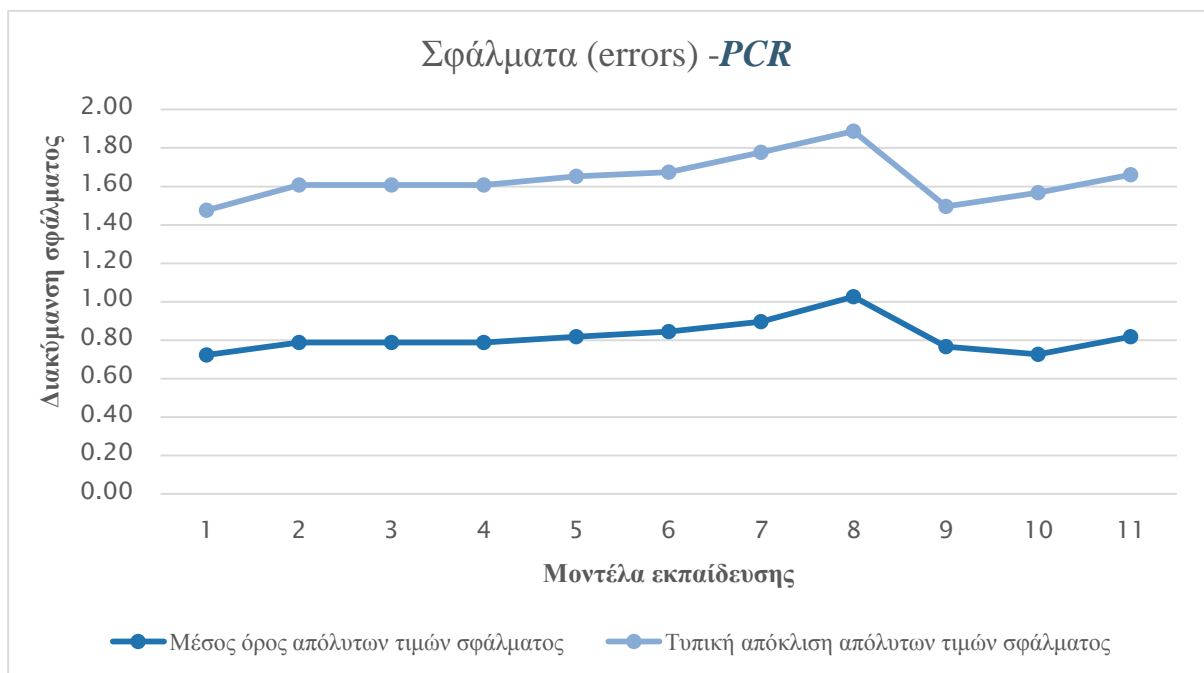


Εικόνα 35 : Αλγόριθμος *PLS* στο φάσμα *FT-IR* , σφάλματα μοντέλων *εκπαίδευσης*

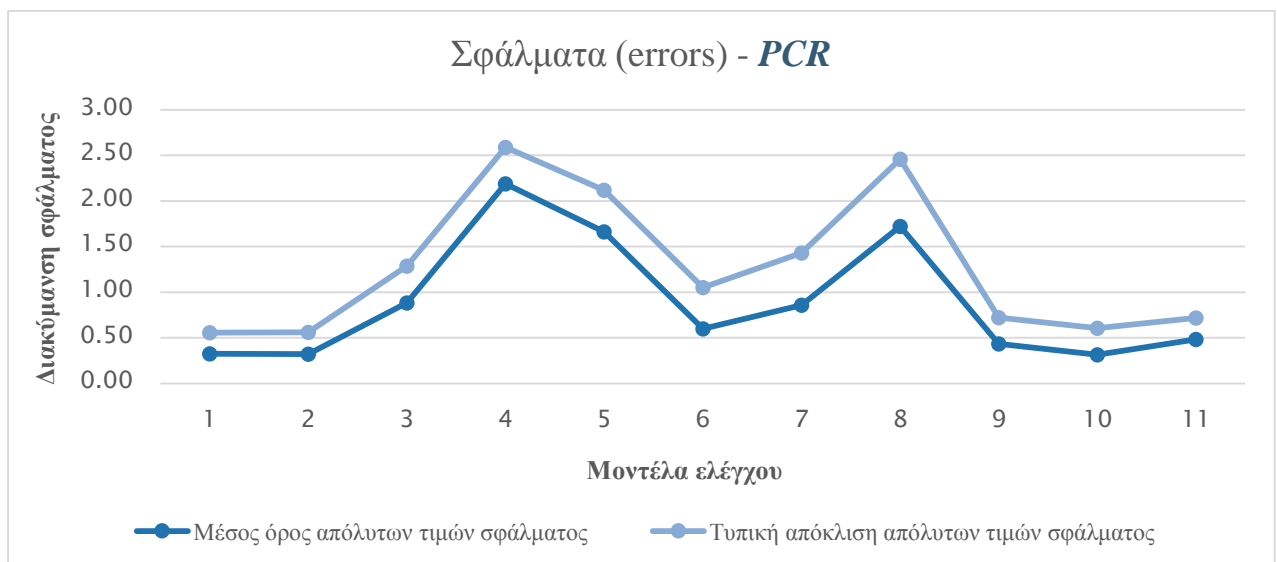


Εικόνα 36 : Αλγόριθμος *PLS* στο φάσμα *FT-IR* ,σφάλματα μοντέλων *ελέγχου*

5.3.2 Σφάλματα πρόβλεψης μοντέλων – NIR φάσμα ⁶

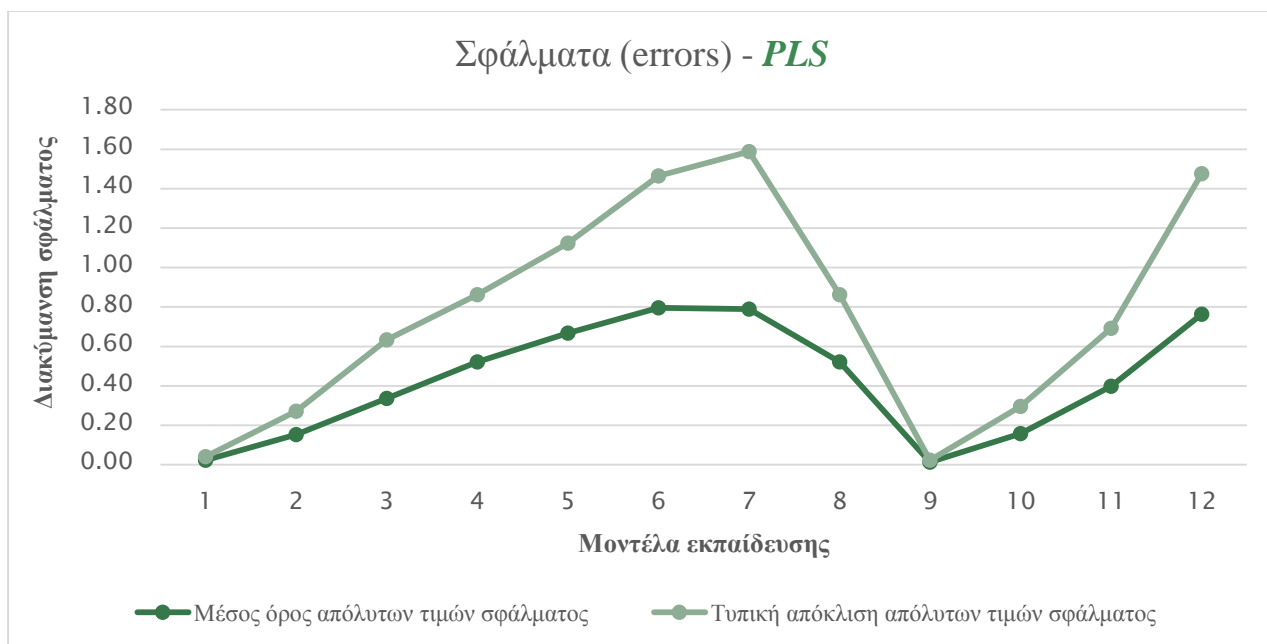


Εικόνα 37: Αλγόριθμος PCR στο φάσμα NIR, σφάλματα μοντέλων **εκπαίδευσης**

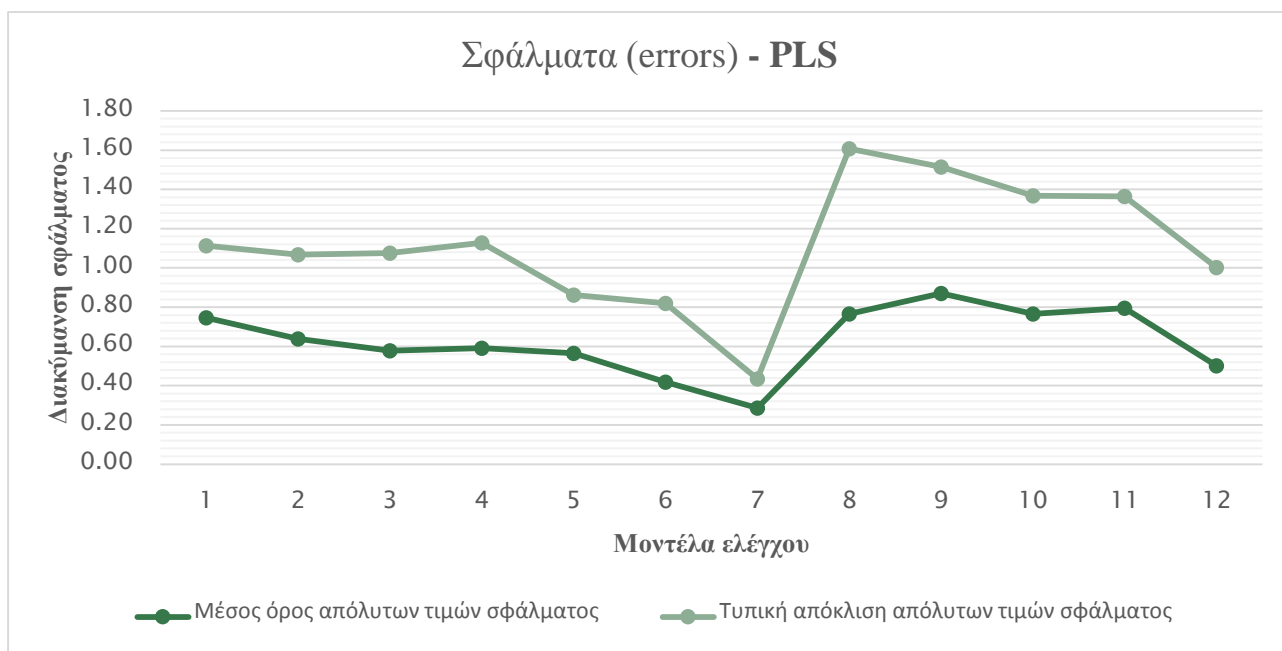


Εικόνα 38: Αλγόριθμος PCR στο φάσμα NIR, σφάλματα μοντέλων **ελέγχου**

⁶ Τα νούμερα του οριζόντιου άξονα των διαγραμμάτων των σφαλμάτων αντιστοιχούν στα αντίστοιχα μοντέλα με τη σειρά που αυτά παρατίθενται στους Πίνακες 9 & 10.



Εικόνα 39: Αλγόριθμος PLS στο φάσμα NIR, σφάλματα μοντέλων *εκπαίδευσης*



Εικόνα 40 : Αλγόριθμος PLS στο φάσμα NIR, σφάλματα μοντέλων *ελέγχου*

Κεφάλαιο 6°

Αξιολόγηση μοντέλων & Συμπεράσματα

Περιοχή μέσου υπέρυθρου (FT-IR)

Τα μοντέλα πρόβλεψης του αλγόριθμου **PCR**, για το FT-IR φάσμα δεν παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση σφάλματος πέραν των PCR 12F και PCR 13F (σημεία 11 & 12). Τα δύο αυτά μοντέλα έχουν το μεγαλύτερο σφάλμα επειδή είναι τα μόνα που υποβλήθηκαν σε κανονικοποίηση κατά την προεπεξεργασία του φάσματος. Με τη μείωση του αριθμού των συνιστωσών (*componenets*) παρατηρήθηκε μικρή αύξηση σφάλματος. Γενική παρατήρηση ήταν ότι όσα μοντέλα αναπτύχθηκαν στο κομμένο φάσμα $2000-650\text{cm}^{-1}$ παρουσίασαν ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα RMSEP και συνεπώς καλύτερη ταύτιση με τις πραγματικές τιμές.

Τα μοντέλα πρόβλεψης του αλγόριθμου **PLS** ήταν εμφανώς καλύτερα από του PCR. Η διαφορετική προεπεξεργασία των μοντέλων δεν διαφοροποίησε έντονα τα αντίστοιχα RMSEP. Όπως και στα μοντέλα του PCR, τα μοντέλα της περιοχής $2000-650\text{cm}^{-1}$ έδωσαν καλύτερη προσέγγιση με τις πραγματικές τιμές. Αυτό συνέβη διότι οι απορροφήσεις της περιοχής αυτής είναι πιο χαρακτηριστικές επειδή σε αυτήν παρατηρείται διαφοροποίηση απορρόφησης μεταξύ των συστατικών της βενζίνης. Το μοντέλο πρόβλεψης με την μικρότερο σφάλμα πρόβλεψης και RMSEP για το φάσμα του μέσου υπέρυθρου ήταν το PLS 14F, του οποίου τα χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 8. Το PLS 14F έδωσε τυπική απόκλιση 1,3 (τιμή εκτός των τιμών που δίνει η πρότυπη μέθοδος ASTM D2699-92 [0,2-0,4]).

Περιοχή εγγύς υπέρυθρου (NIR)

Όσον αφορά το φάσμα του εγγύς υπέρυθρου, παρατηρήθηκε ότι τα μοντέλα του αλγόριθμου **PCR** δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα πρόβλεψης, εν συγκρίσει με εκείνα του FT-IR, με το RMSEP να είναι μικρότερο κατά μία τάξη μεγέθους. Οι διακυμάνσεις του σφάλματος που παρατηρούνται στις Εικόνες 37 & 38 οφείλονται στην μείωση του αριθμού συνιστωσών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των μοντέλων (από 15 έως 5 κύριες συνιστώσες). Η απόλυτη τιμή της τυπικής απόκλισης που προκύπτει από τον έλεγχο των μοντέλων κυμαίνεται από 0,50 έως 2,50 (εύρος τιμών εκτός των τιμών που δίνει η πρότυπη μέθοδος ASTM D2699-92 [0,2-0,4]).

Ο αλγόριθμος **PLS** έδωσε και σε στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα πρόβλεψης από τον αλγόριθμο PCR. Στις *Εικόνες 39 & 40* παρατηρείται ότι η απόλυτη τιμή της τυπικής απόκλισης που προκύπτει από τον έλεγχο των μοντέλων του αλγορίθμου PLS κυμαίνεται από 0,40 έως 1,60 (μόνο το 0,4 θεωρείται αποδεκτή τιμή τυπικής απόκλισης με βάση την πρότυπη μέθοδο).

Συμπερασματικά, με βάση τα κριτήρια επιλογής του βέλτιστου μοντέλου που αναφέρθηκαν παραπάνω, προέκυψε ότι μεταξύ των δύο περιοχών του υπέρυθρου φάσματος, τα μοντέλα που χρησιμοποίησαν την περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος (NIR) έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα με την εφαρμογή και των δύο αλγορίθμων PCR και PLS. Μεταξύ των δύο αλγορίθμων που χρησιμοποιήθηκαν ο αλγόριθμος PLS απεδείχθη πιο αποτελεσματικός. Επομένως το βέλτιστο μοντέλο πρόβλεψης είναι ένα από τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν με βάση τον αλγόριθμο PLS στο NIR φάσμα.

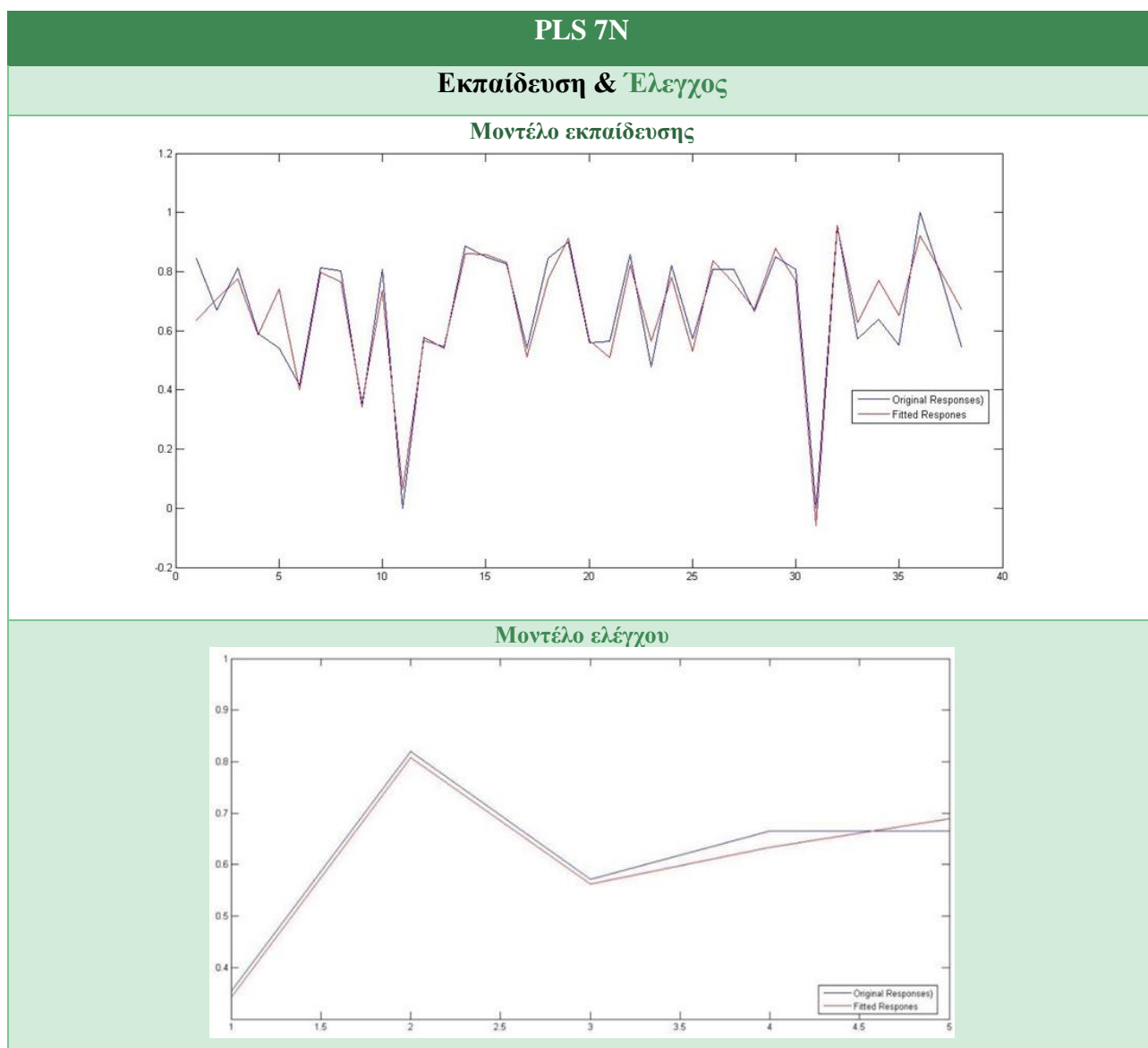
Βέλτιστο μοντέλο πρόβλεψης

Συνεπώς, το μοντέλο που παρουσιάζει την καλύτερη προσέγγιση προβλεπόμενων τιμών RON στις πραγματικές, ήταν το μοντέλο **PLS 7N** (*Εικόνες 41, 42 & 43*). Χαρακτηριστικά μοντέλου:

- Χρησιμοποίησε την περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος (NIR).
- Φάσμα χωρίς προεπεξεργασία
- Αριθμός συνιστωσών : 6
- RMSEP train = 0,0642 και RMSEP test = **0,0196**
- Τυπική Απόκλιση = ~0,2 (Εντός του εύρους τιμών που δίνει η πρότυπη μέθοδος ASTM D2699-92 [0,2-0,4])

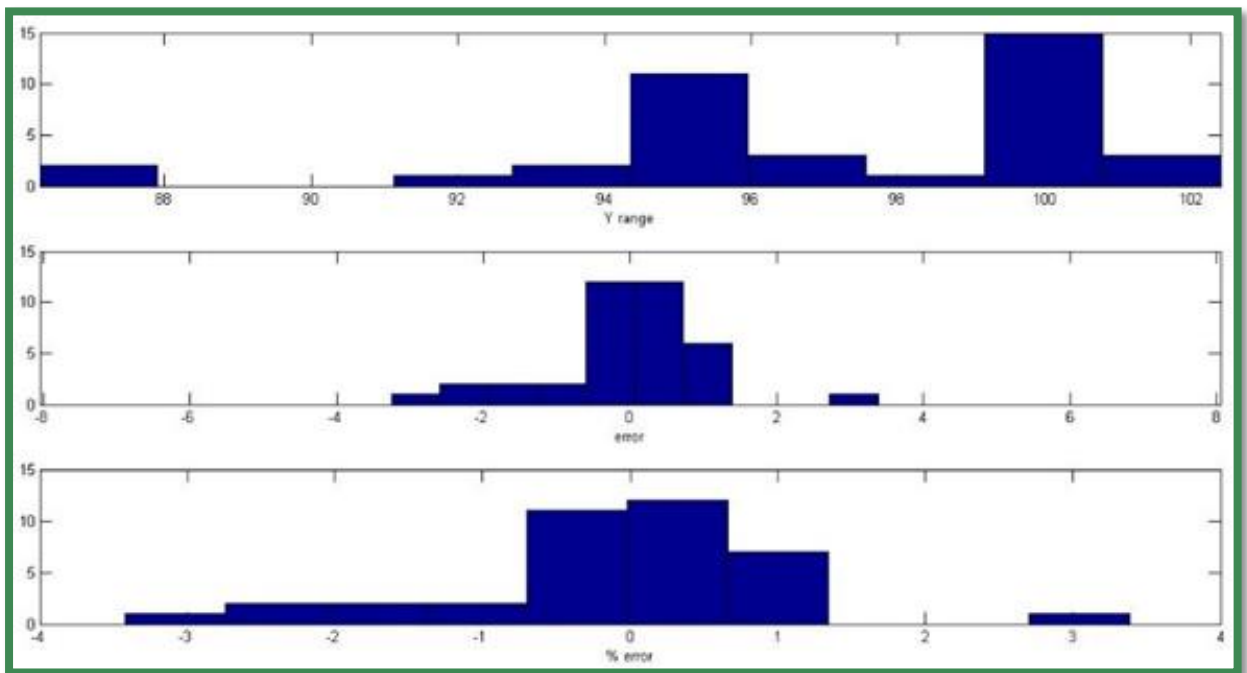
Το μοντέλο αυτό χαρακτηρίστηκε ως βέλτιστο διότι έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα κατά τον έλεγχο των μοντέλων του PLS. Παρατηρήθηκε ότι ενώ κατά την εκπαίδευσή τους το PLS 9N δίνει το μικρότερο RMSEP εκπαίδευσης (*RMSEP train*=0,0010 & *RMSEP test*=0.0648), κατά τον έλεγχο αυτό αλλάζει με το PLS 7N να δίνει καλύτερο RMSEP test που είναι και εν τέλει το ζητούμενο. Με άλλα λόγια, το σημαντικό είναι να υπάρχει όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση τιμών κατά τον έλεγχο των μοντέλων διότι αυτό συνεπάγεται ότι το μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι ικανό να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη αριθμού οκτανίων RON σε άγνωστα δείγματα ίδιας προέλευσης.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το φάσμα του εγγύς υπέρυθρου έδωσε καλύτερα αποτελέσματα πρόβλεψης (δηλαδή το μικρότερο δυνατό σφάλμα πρόβλεψης, μικρότερο κατά μία τάξης μεγέθους από αυτό που έδωσε το Mid-IR). Αυτό συνέβη διότι οι απορροφήσεις που παρατηρούνται στο φάσμα NIR (όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.5) αφορούν τις μη αρμονικές δονήσεις των μορίων οι οποίες δεν παρουσιάζουν απορρόφηση στο μέσο υπέρυθρο. Οι δονήσεις αυτές οφείλονται σε δεσμούς όπως C-H, O-H, N-H ή S-H. Επομένως, δεδομένου ότι η βενζίνη περιέχει βελτιωτικά πρόσθετα όπως οξυγονούχες ενώσεις, συμπεραίνεται ότι με την ανάλυση της σε φασματογράφο εγγύς υπέρυθρου φάσματος είναι δυνατή η αποκάλυψη πληροφορίας που στο μέσο θα ήταν αδύνατη [32].



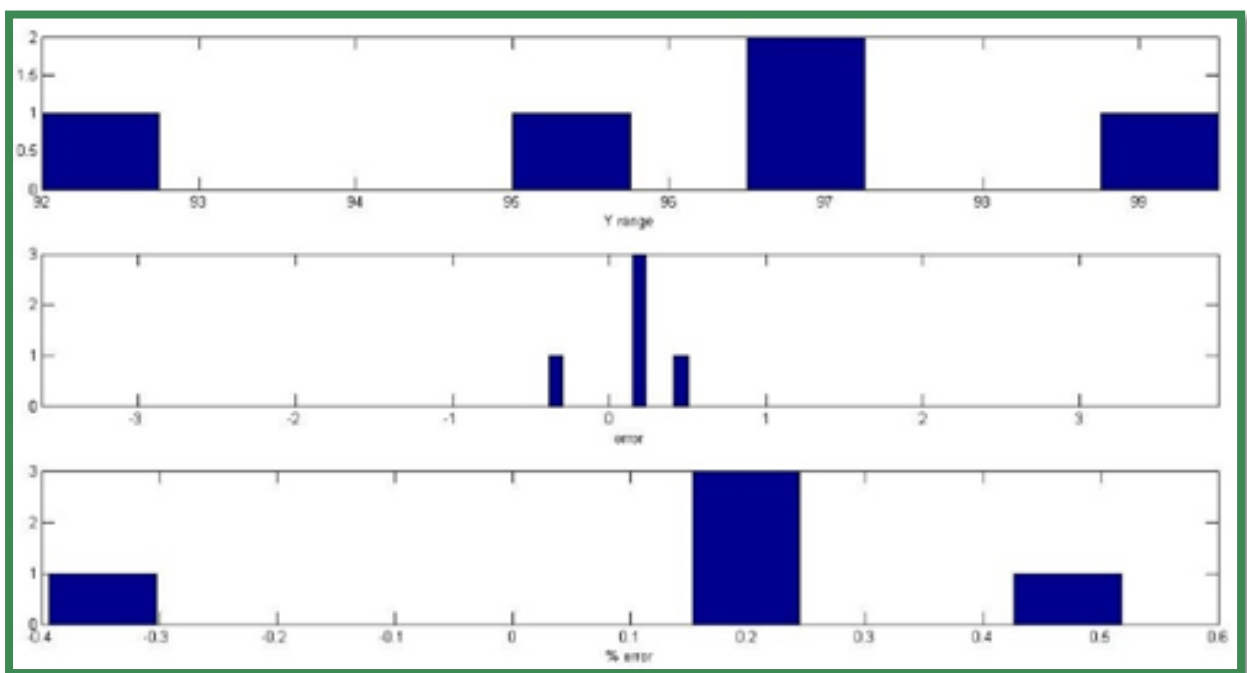
Εικόνα 41

Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



Εικόνα 42

Ιστόγραμμα ελέγχου



Εικόνα 43



Βιβλιογραφία

- [1] Μίντζα Α. (2006) : Διπλωματική εργασία : «Μελέτη της Επίδρασης της Μίξης Κλασμάτων στην Διαμόρφωση του Αριθμού Οκτανίων της Βενζίνης» , Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [2] Γιαννούλη Α. (2014) : Διπλωματική εργασία «Αξιολόγηση της Μεθόδου Κλασματικής Απόσταξης για τον Προσδιορισμό Επιμόλυνσης Βενζίνης με Ντήζελ» Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- [3] Τριάντος Χ.: Διπλωματική εργασία : «Πρόβλεψη του Αριθμού Οκτανίου σε Δείγματα Βενζινών με Νευρωνικά Δίκτυα και Φασματοσκοπικά Δεδομένα», Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά (1999)
- [4] Καρώνης Δ.: Σημειώσεις Μαθήματος «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών» (Προσδιορισμός Τάσης Ατμών σε Βενζίνη) , Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Vapor%20Pressure%20Lab.pdf>
- [5] Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ.: «Τεχνολογία Καυσίμων & Λιπαντικών», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα (1999) (σελ. 287)
- [6] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε., Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια Τόμος 2 : «Παραγωγή Καυσίμων», Motor Oil, Κόρινθος (2004)
- [7] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε., Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια Τόμος 3: «Προϊόντα», Motor Oil, Κόρινθος (2004) (σελ. 241)
- [8] Αριθμός Οκτανίου
http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CE%B9%CE%B8%CE%BC%CF%8C%CF%82_%CE%BF%CE%BA%CF%84%CE%B1%CE%BD%CE%AF%CE%BF%CF%85
- [9] Μηχανή Εσωτερικής Καύσης:
http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B7%CF%87%CE%B1%CE%BD%CE%AE_%CE%B5%CF%83%CF%89%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AE%CF%82_%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B7%CF%82
- [10] Βαλαβανίδης Α.: «Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία» , Εκδόσεις Σύγχρονα θέματα , Βελτιωμένη Έκδοση 2008.
- [11] Σουρλίγκας Σ.: «Πρόβλεψη Ιδιοτήτων του Ντήζελ με Χημειομετρική Επεξεργασία Υπέρυθρων Φασματοσκοπικών Δεδομένων» (Διπλωματική Εργασία), Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2004)
- [12] Barbara H. Stuart, «Fundamental Spectroscopy: Fundamentals and Applications», University of Technology, Sydney, Australia
- [13] Πασαδάκης Ν.: «Ορυκτά Καύσιμα», Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2010)
- [14] Kim Esbensen & Paul Geladi : «Principal Component Analysis: Tutorial» Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2 (1987) 37-52
- [15] Papageorgiou K.: Diploma Thesis «Spectral analysis & classification of oil products using near-IR» Technical University of Crete, Chania (2012)

- [16] Jonathan Shlens: « *A Tutorial on Principal Component Analysis* », Systems Neurobiology Laboratory, University of California at San Diego. 10/12/2005 Version 2.
- [17] Lindsay I. Smith: « *A Tutorial on Principal Component Analysis* », (February 26, 2002) 1-26
- [18] Regression Analysis: http://en.wikipedia.org/wiki/Regression_analysis
- [19] Kim H. Esbensen, HiT/TF: « *Multivariate Data Analysis-in practice* », Camo 4th edition ,598
- [20] Linear Regression: http://en.wikipedia.org/wiki/Linear_regression
- [21] Zou Xiaobo, Zhao Jiewen, Malcolm J.W. Povey, Mei Holmes, Mao Hanpin: « *Variables selection methods in near-infrared spectroscopy* » Analytica Chimica Acta 667 (2010) 14-32. Elsevier Ltd
- [22] Jerome Workman, Jr: « *A brief review of near infrared in petroleum product analysis* » J. Near Infrared Spectrosc. 4, 69-74 (1996)
- [23] Lidia Esteve Agelet & Charles R. Hurburgh Jr : « *A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration* », Department of Agriculture and Biosystems Engineering, Iowa State University , Ames, Iowa, USA, (November 2010)
- [24] Κουπάρης Μ.: « *Φασματοφωτομετρία Εγγύς Υπερύθρου NIR* », Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Μεταπτυχιακό μάθημα(Φασματοσκοπικές Τεχνικές)
http://www.chem.uoa.gr/courses/Spectrochemical/NIR_metapyxiako.pdf
- [25] M. Blanco, I. Villarroya : « *NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool* », trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 4, (2002) 240-250
- [26] ASTM D2699-92 « *Standard Test Method for Knock Characteristics of Motor Fuels by the Research Method* »
- [27] https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy
- [28] Chemometrics, CAMO, <http://www.camo.com/rt/Resources/chemometrics.html>
- [29] Δημήτρης Καρλής : « *Πολυμεταβλητή Στατιστική Ανάλυση* », Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε, Αθήνα (2005), 491
- [30] Stretching Vibrations:
http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/Section_4.2%3A__Infrared_spectroscopy
- [31] Bending Vibrations: <http://namrataheda.blogspot.gr/2014/01/spectrophotometry-ir-spectroscopy.html>
- [32] Editor & Publisher, Analytical Consumer, jjordan@world.std.com: « *Near IR or Mid-IR? Or both?* » Reprinted from inside Laboratory Management, June 1998.

Παράρτημα

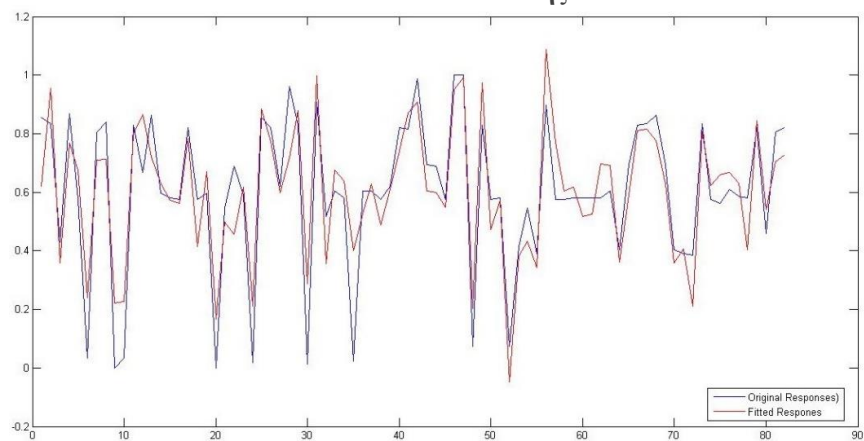
I. Μοντέλα φάσματος FT-IR

PCR 1F

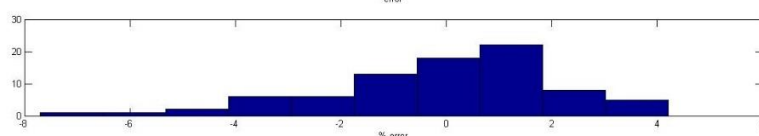
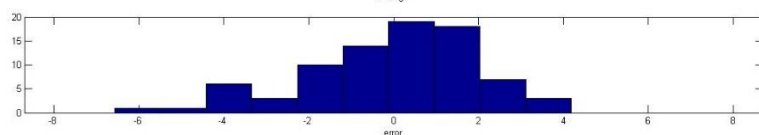
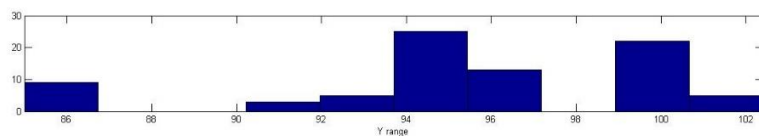
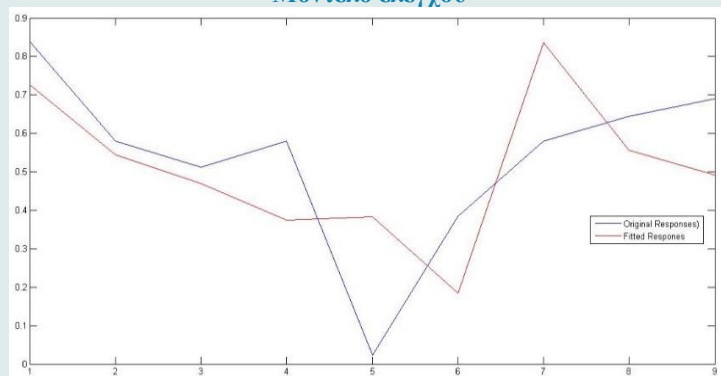
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

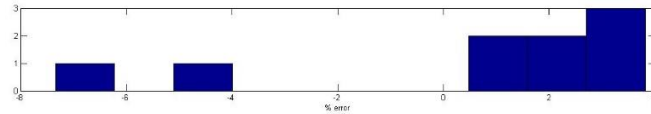
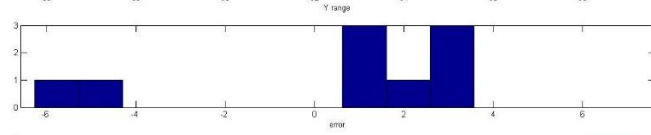
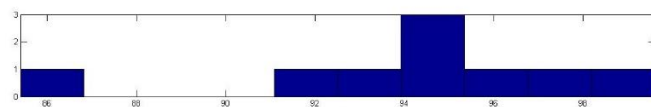
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



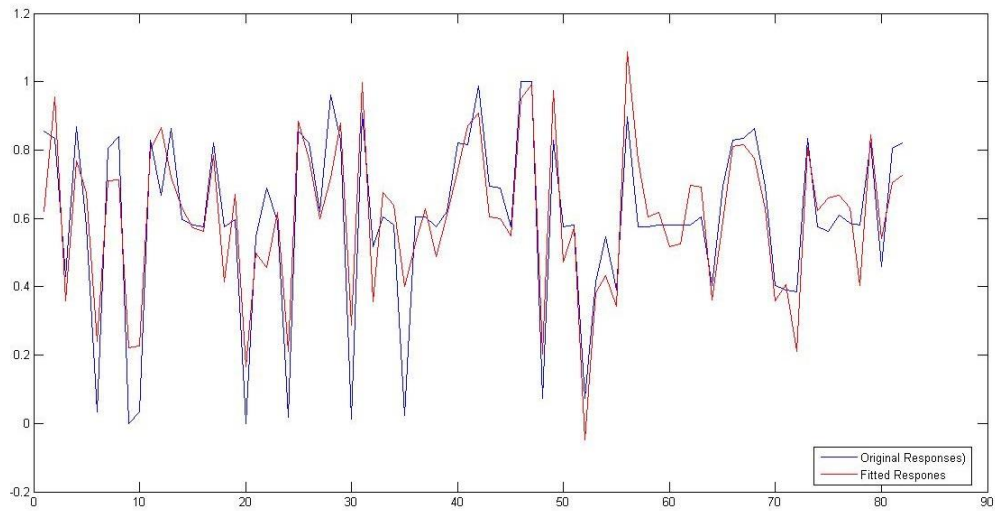
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 3F

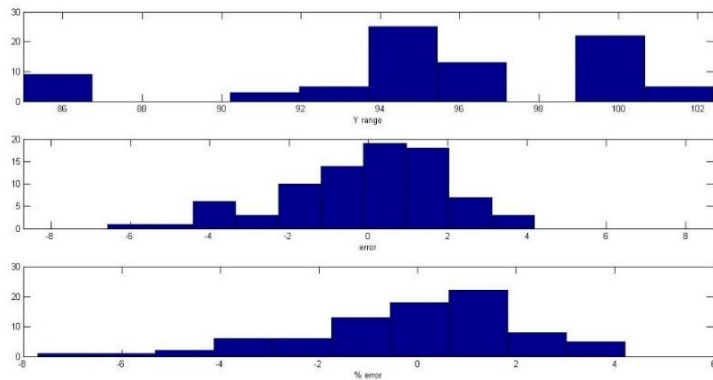
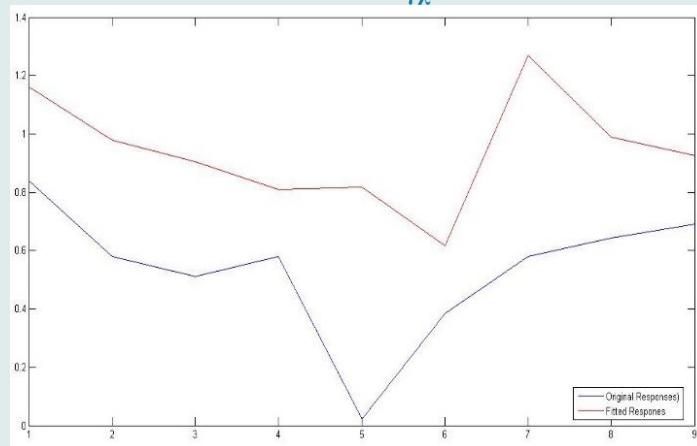
Περιοχή φάσματος: 4000 cm⁻¹ – 650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

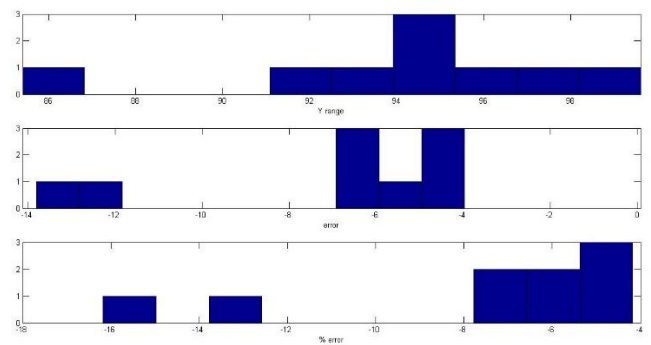
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



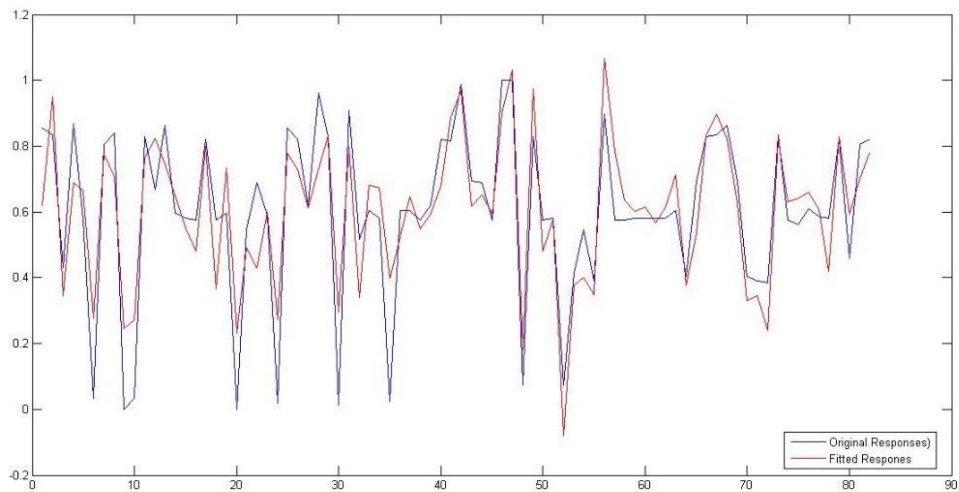
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 4F

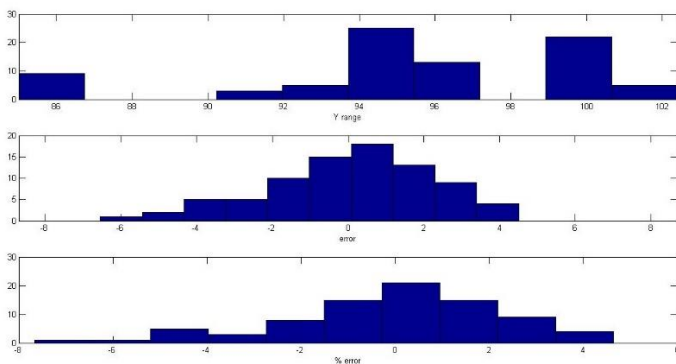
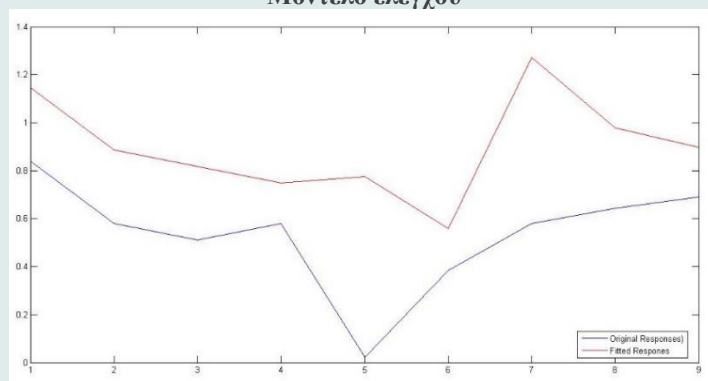
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

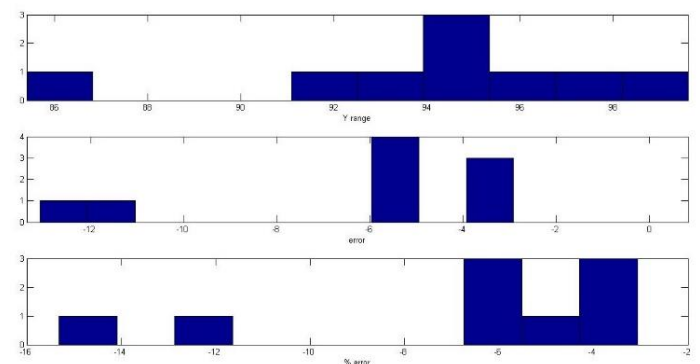
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



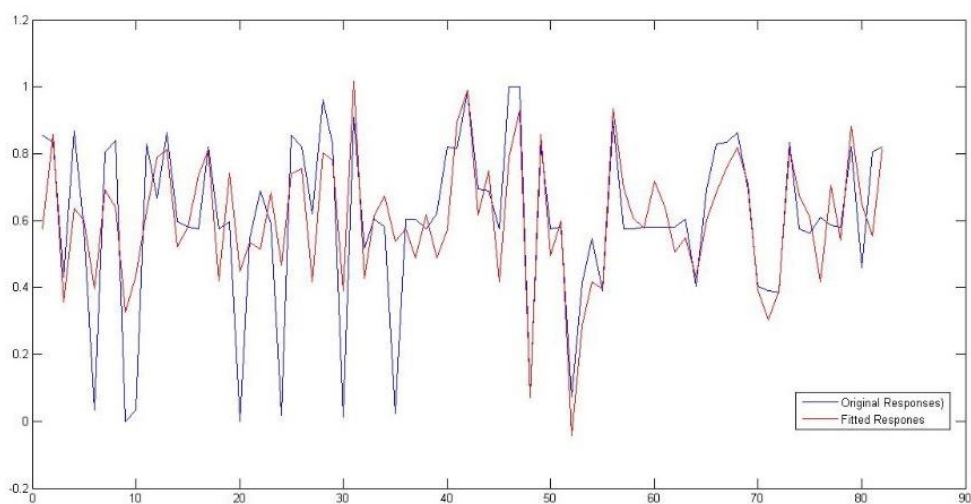
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 5F

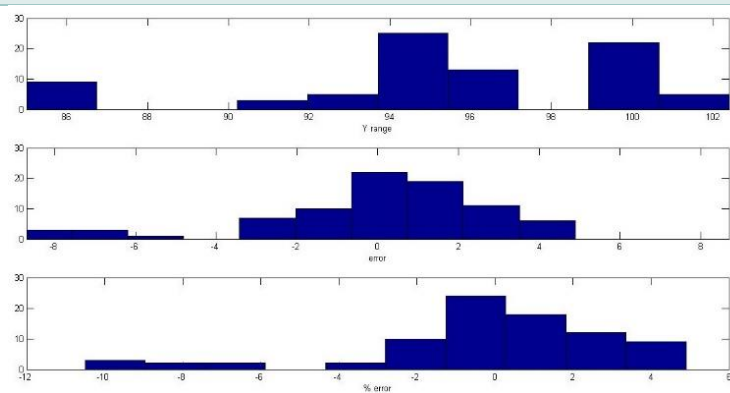
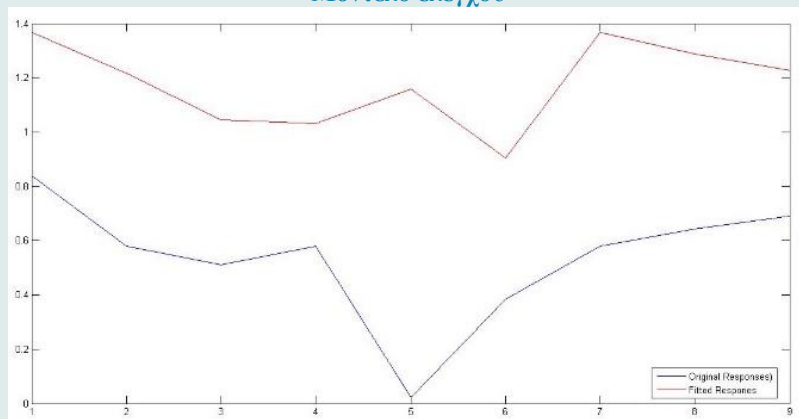
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

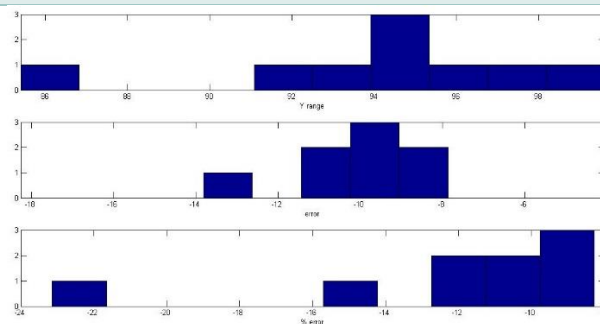
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



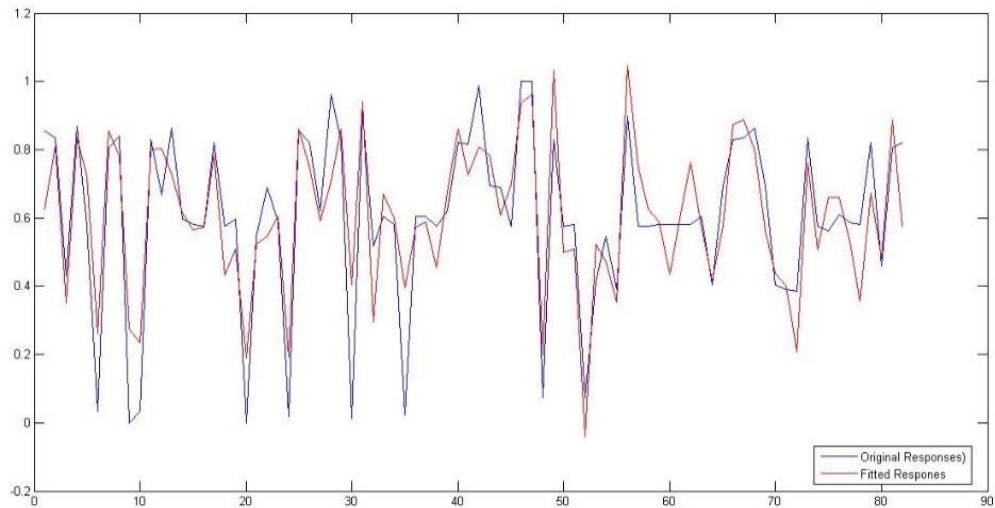
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 14F

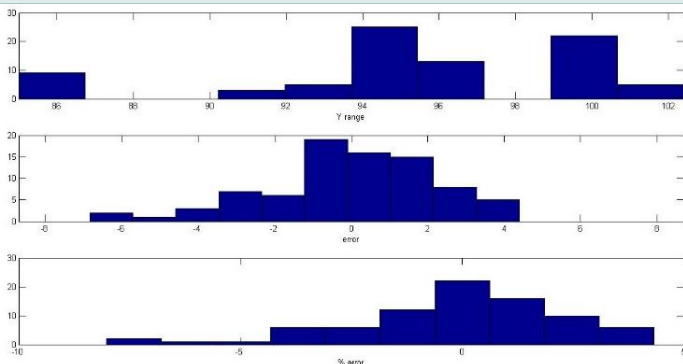
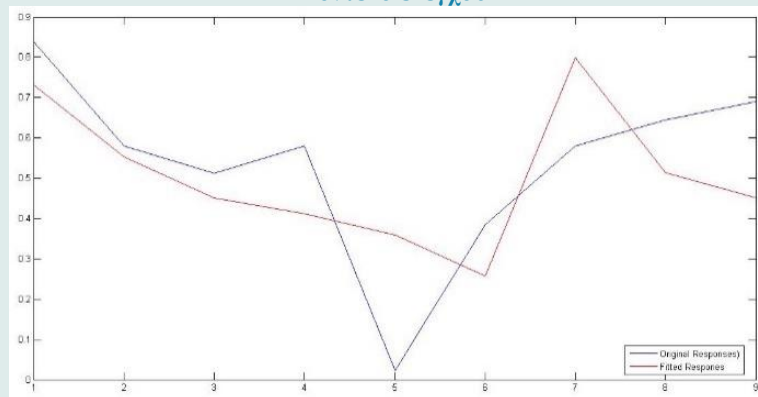
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

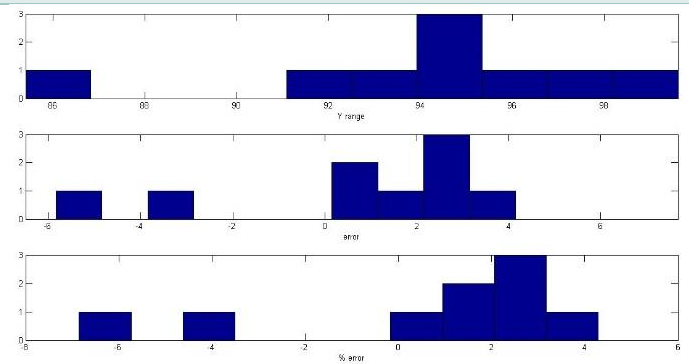
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



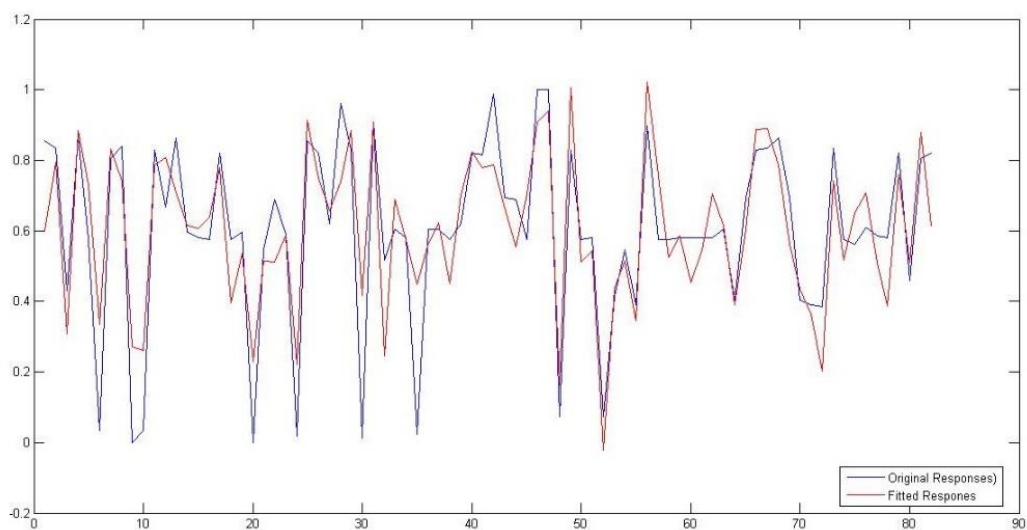
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 15F

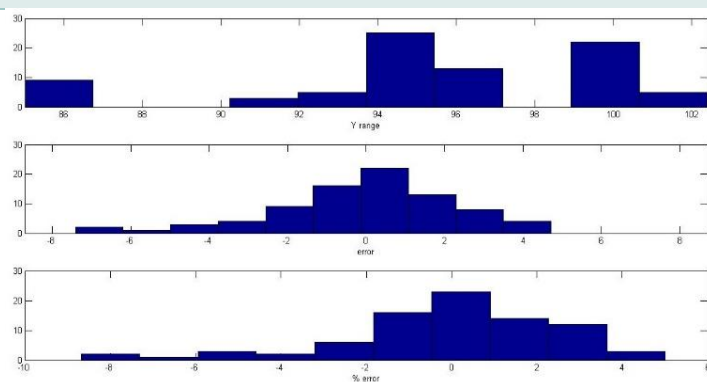
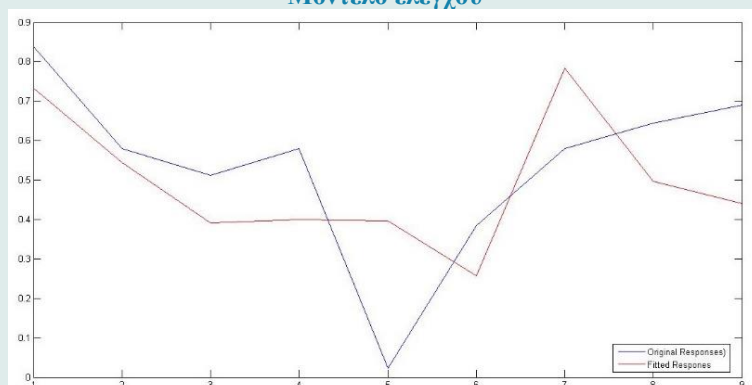
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

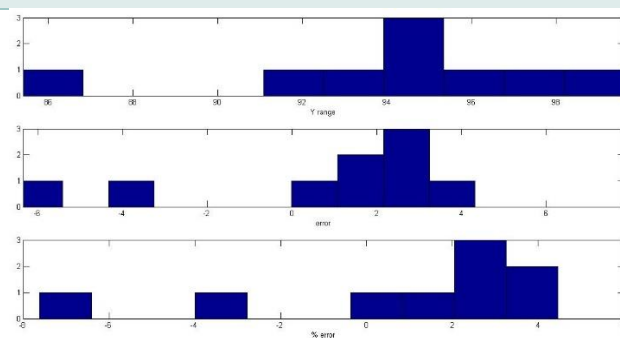
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



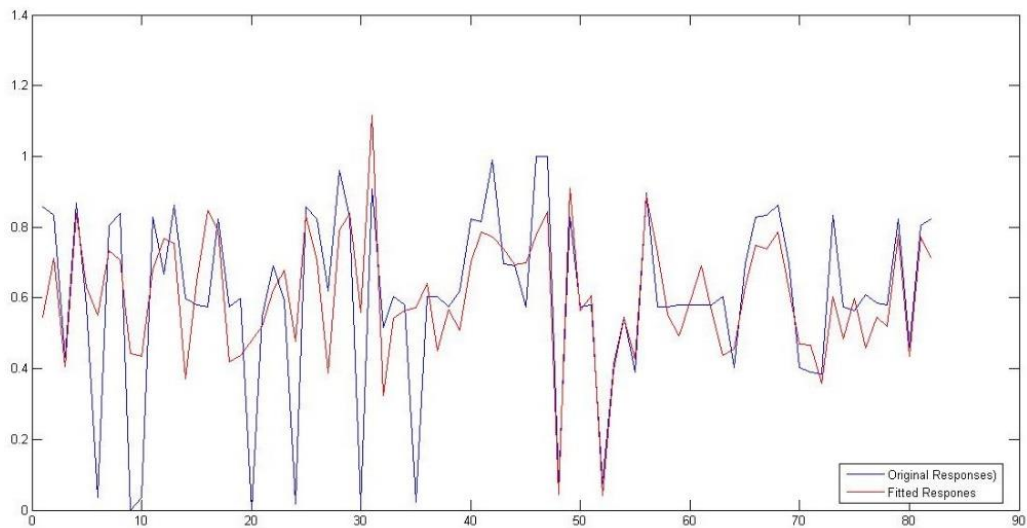
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 16F

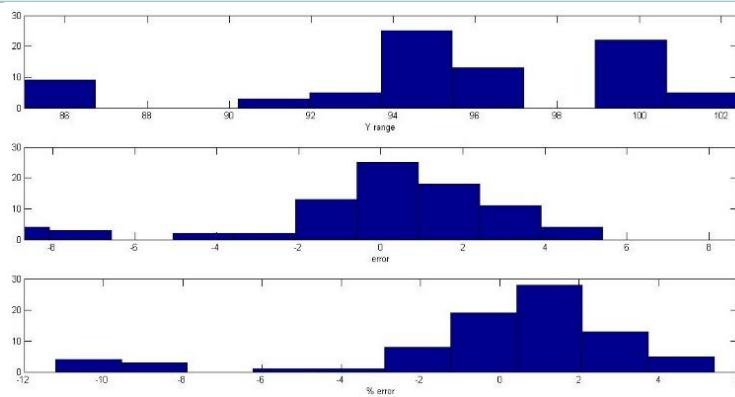
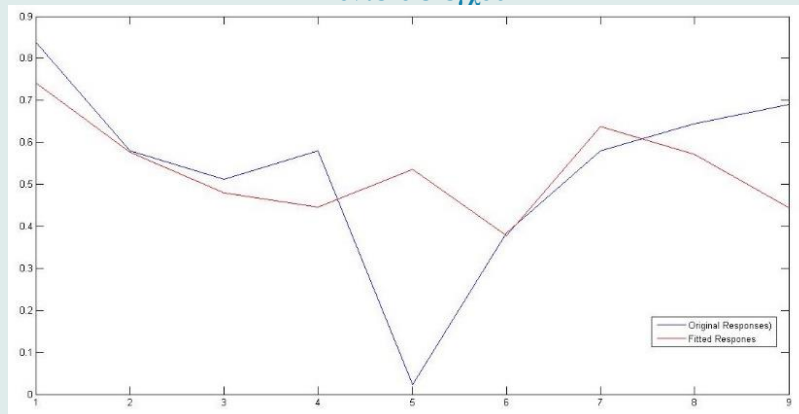
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

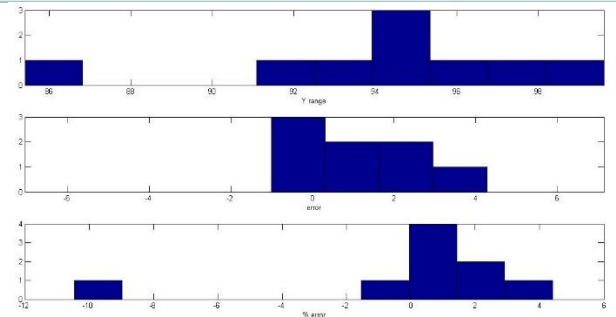
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



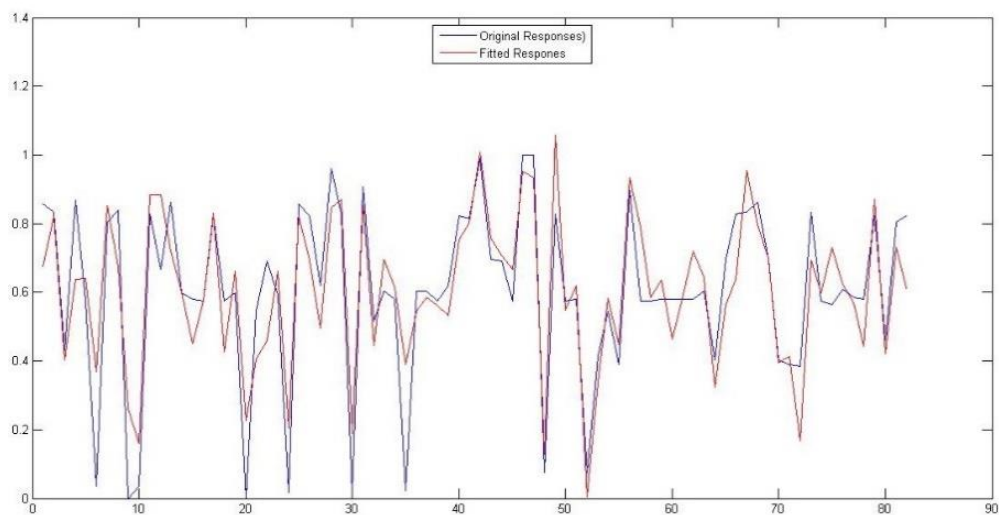
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 6F

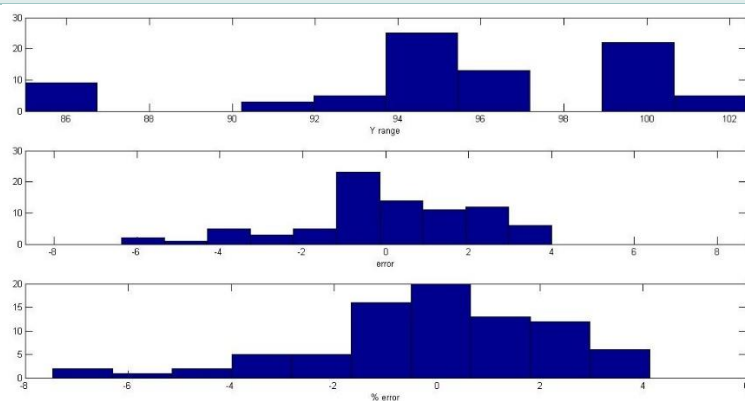
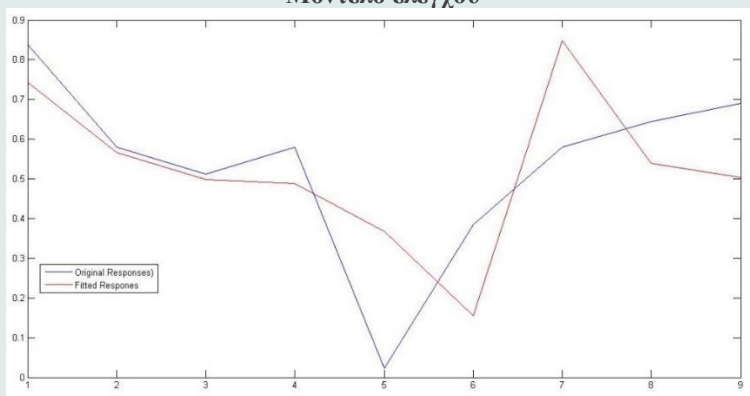
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

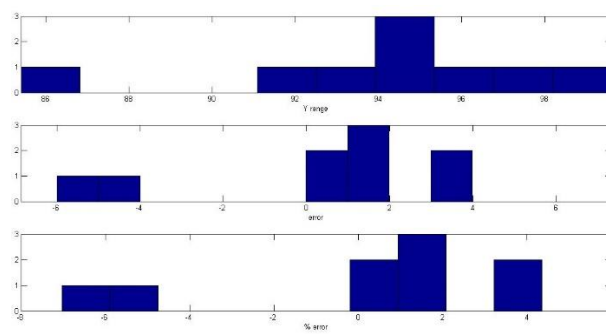
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



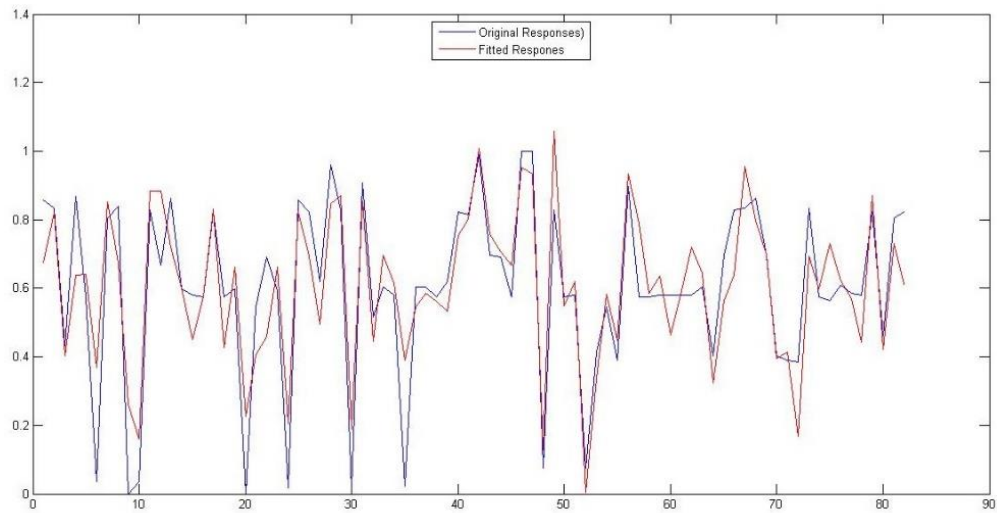
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 7F

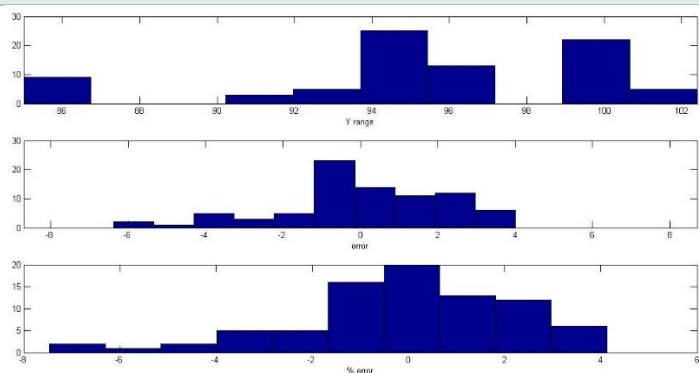
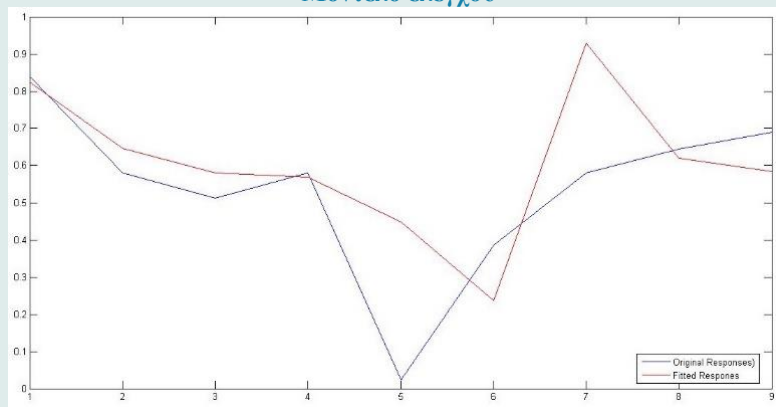
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

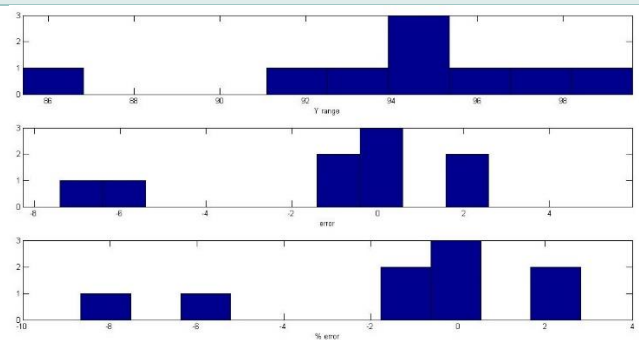
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης



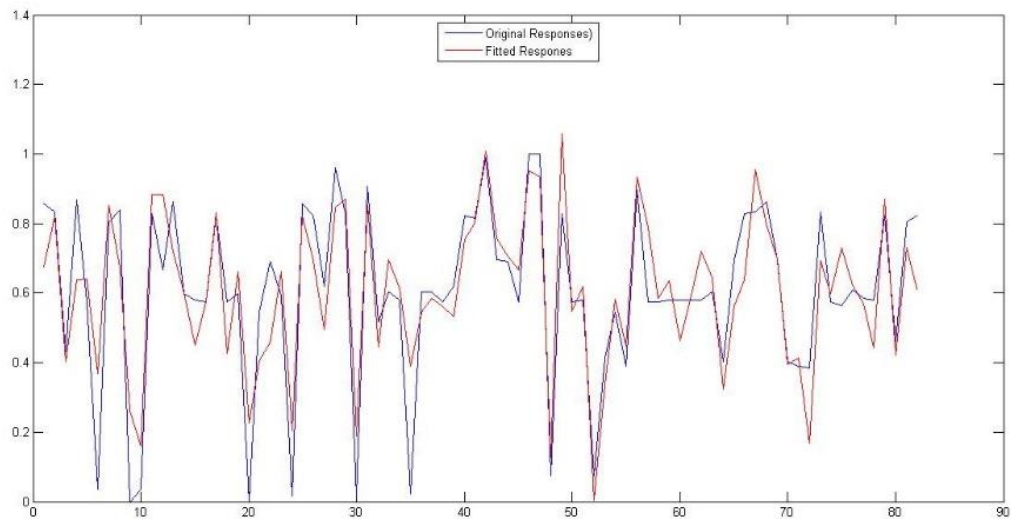
Ιστογράμμο ελέγχου

PCR 8F

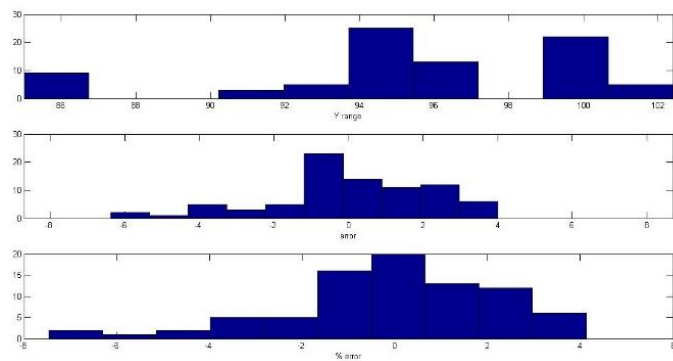
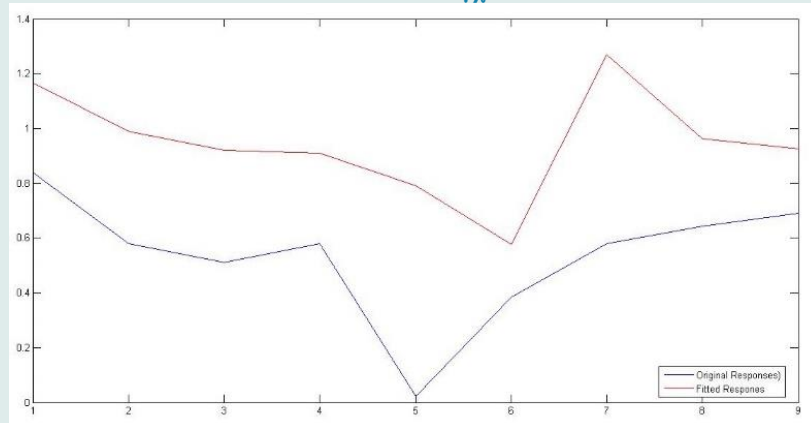
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

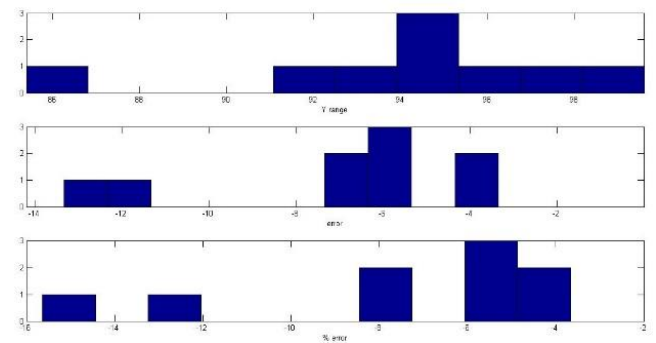
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



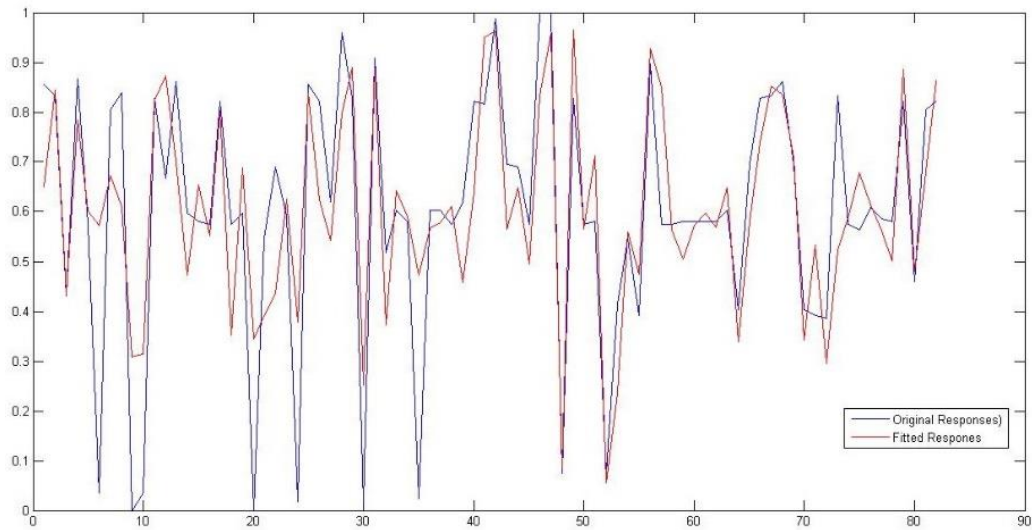
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 9F

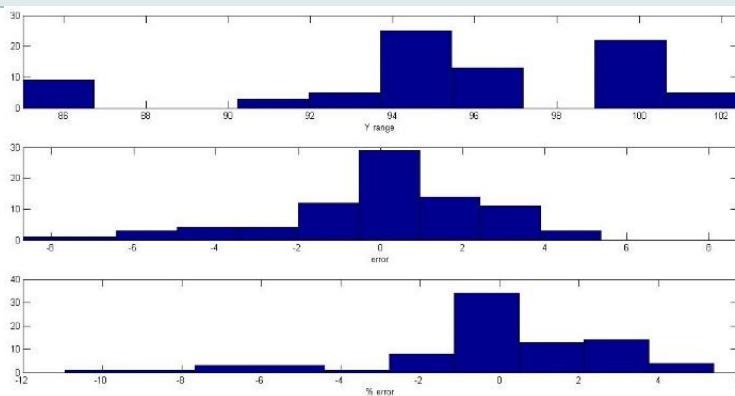
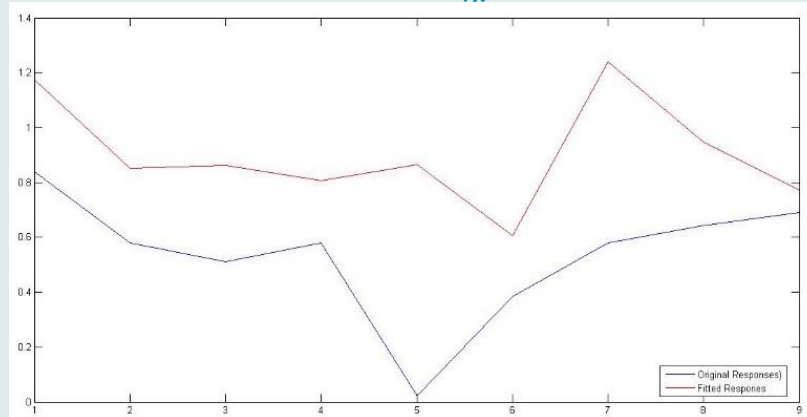
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

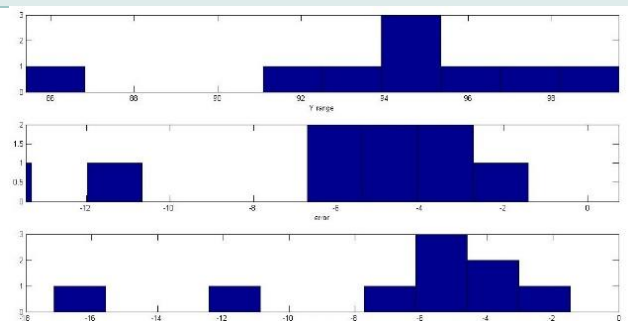
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης



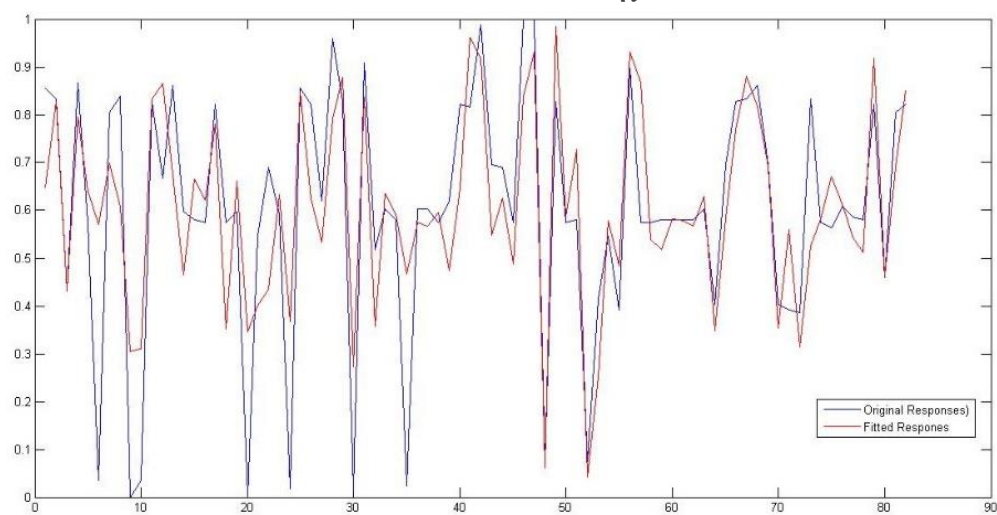
Ιστογράμμο ελέγχου

PCR 10F

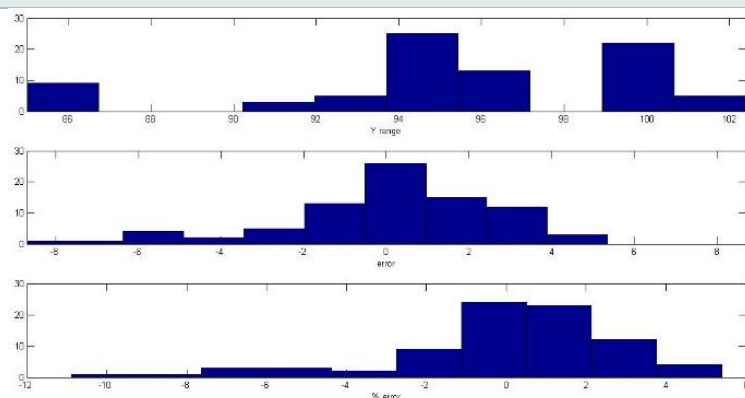
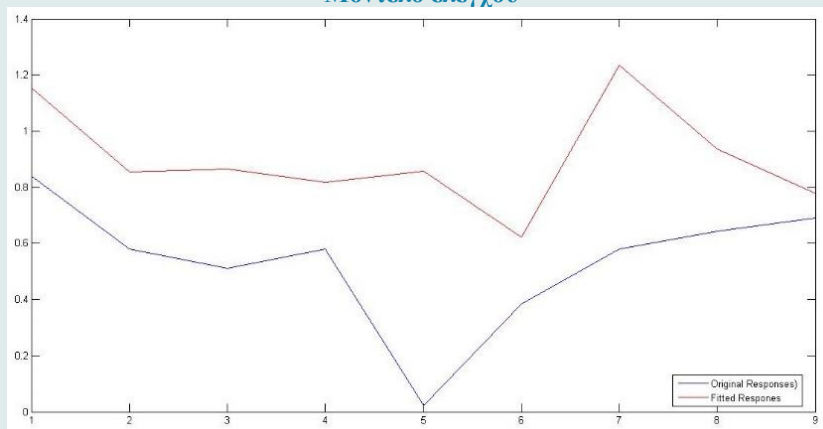
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

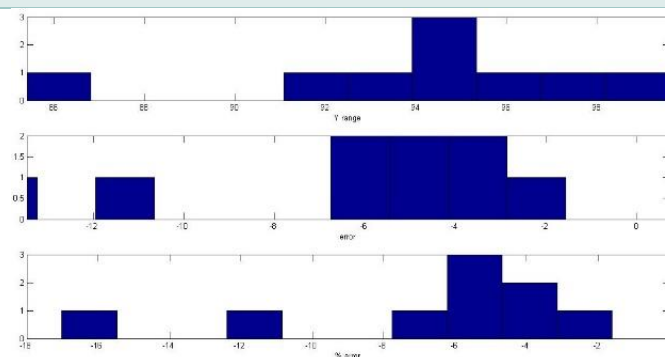
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



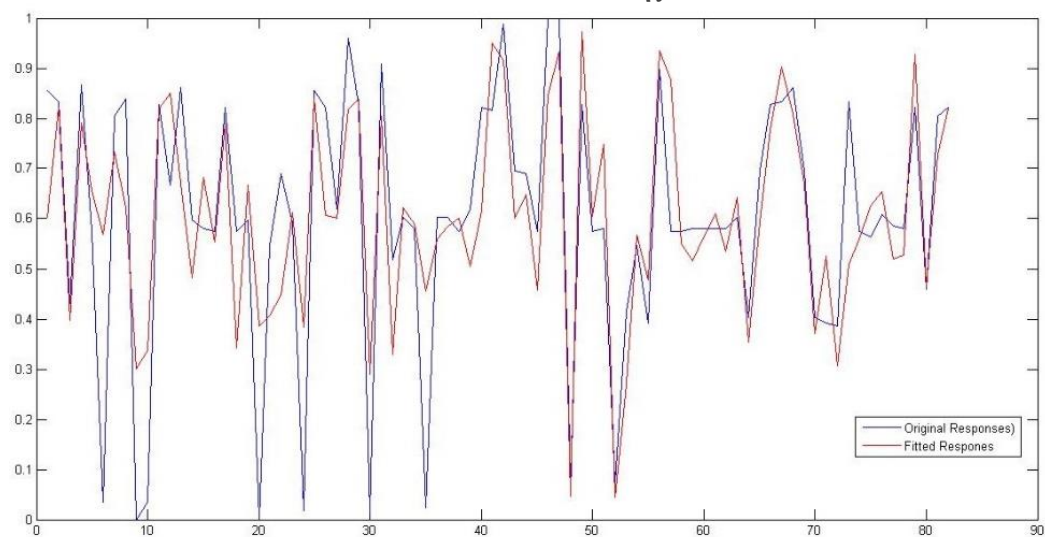
Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



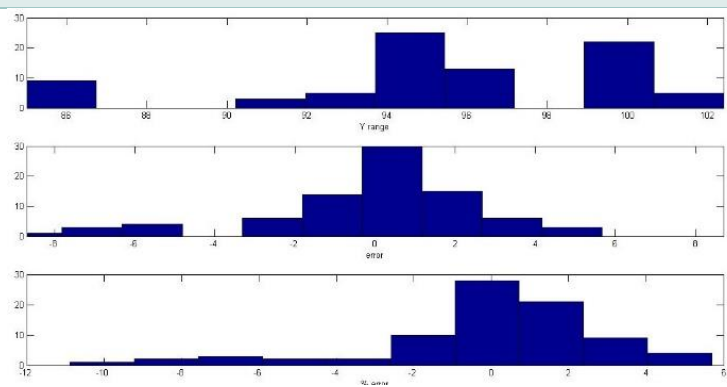
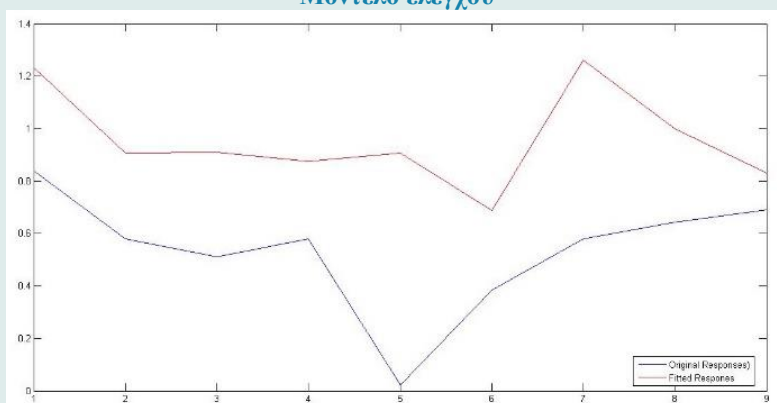
Ιστόγραμμα ελέγχου

Εκπαίδευση & Έλεγχος

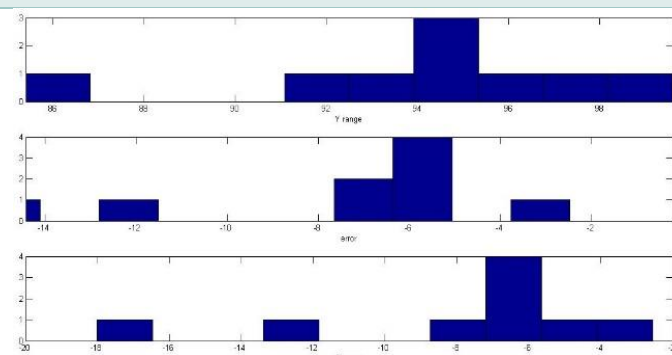
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



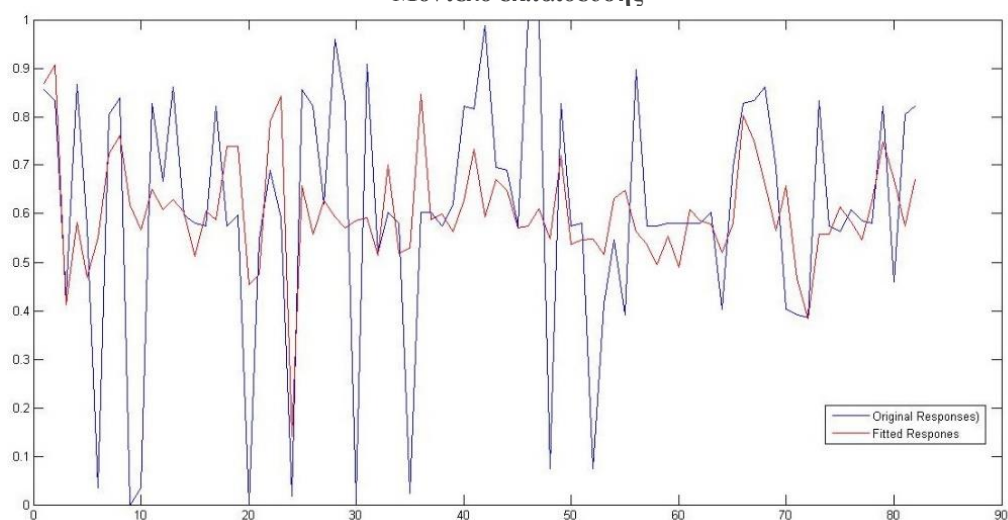
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 12F

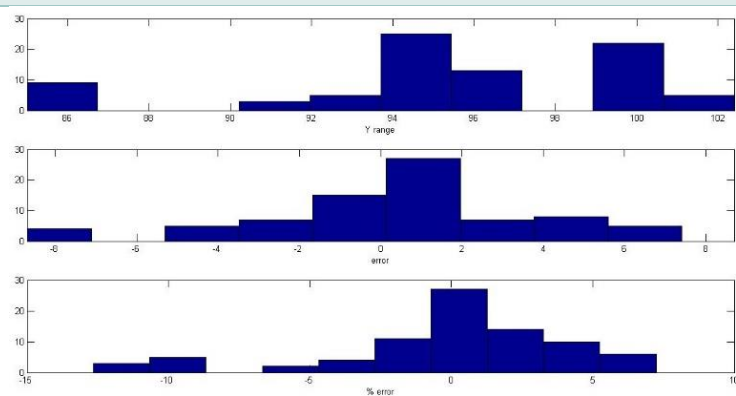
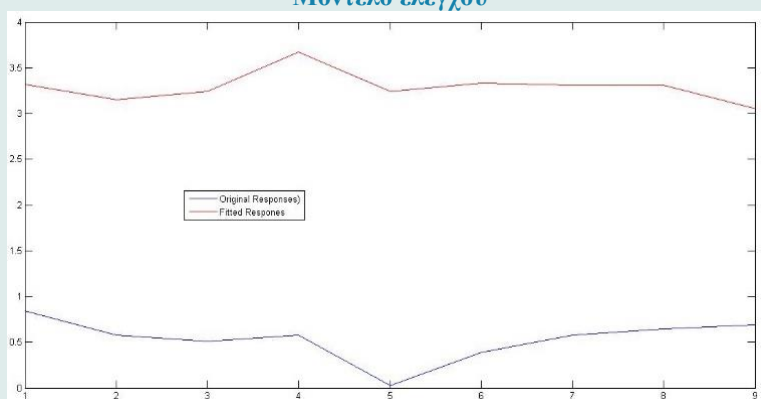
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

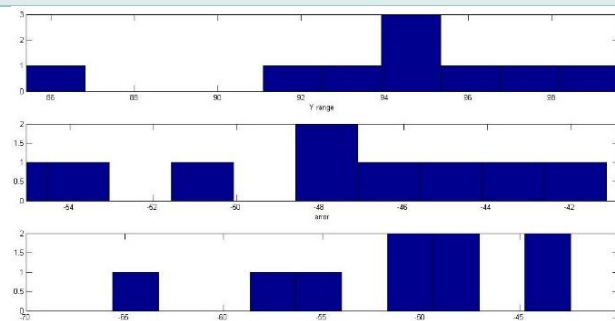
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



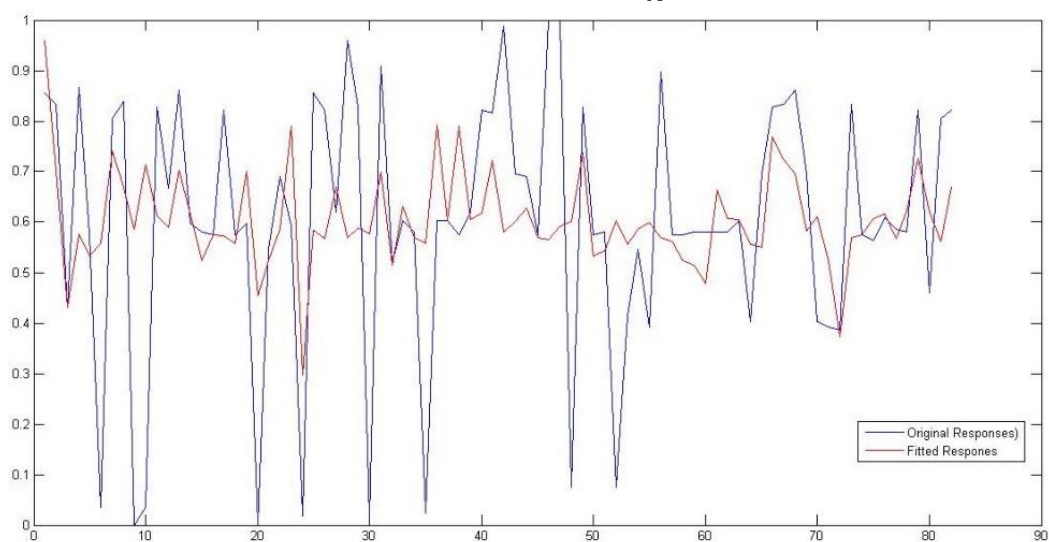
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 13F

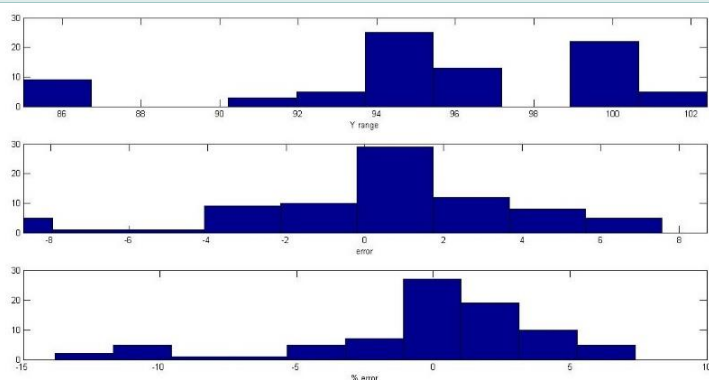
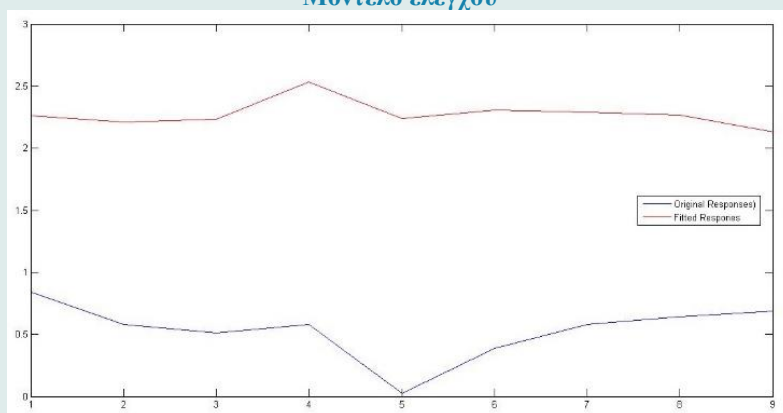
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

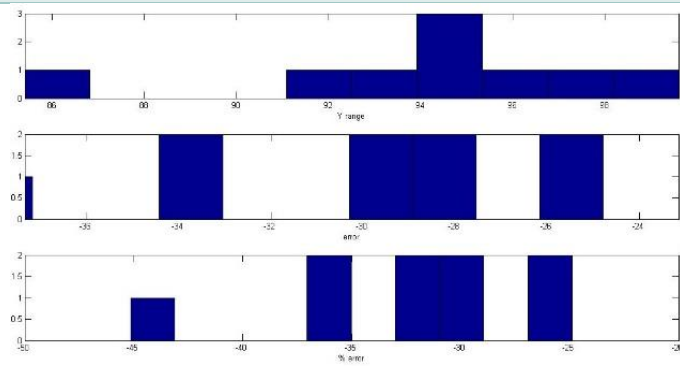
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



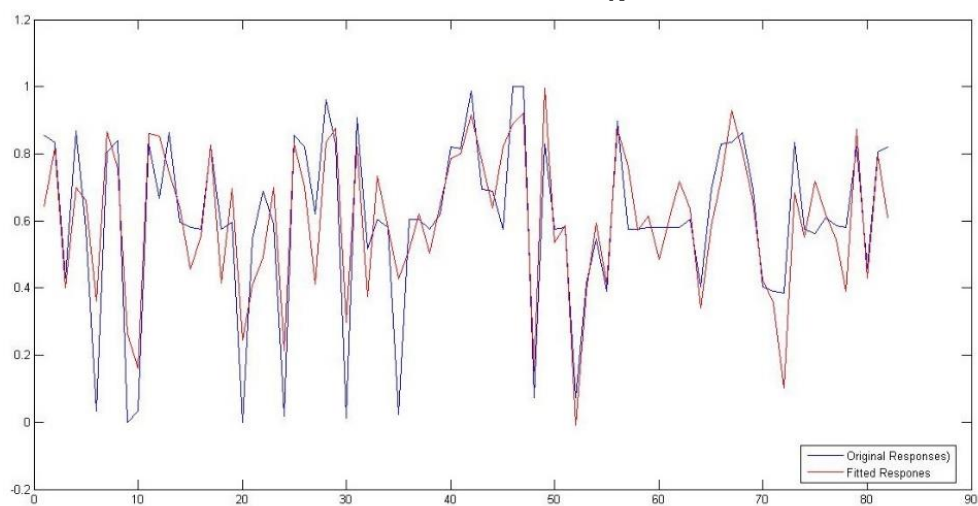
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 17F

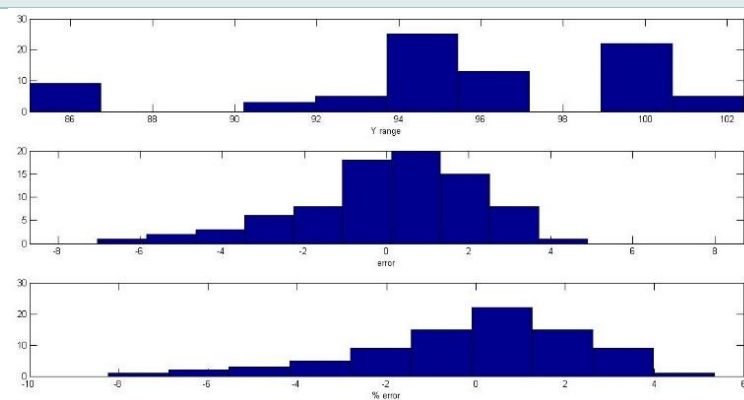
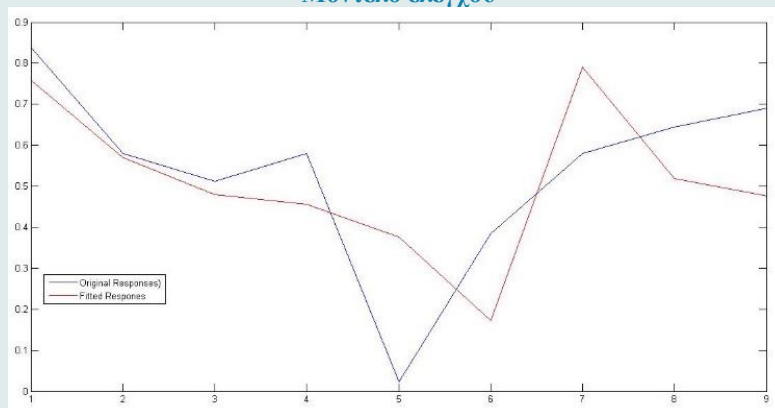
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

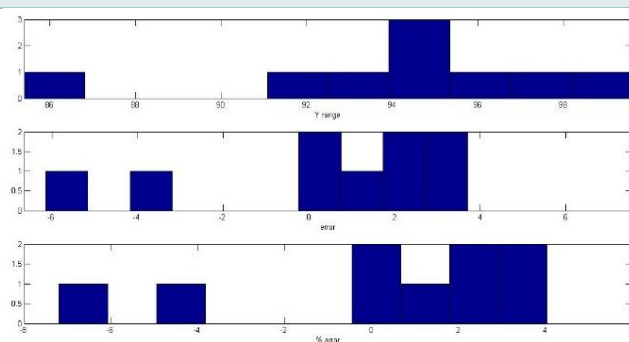
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



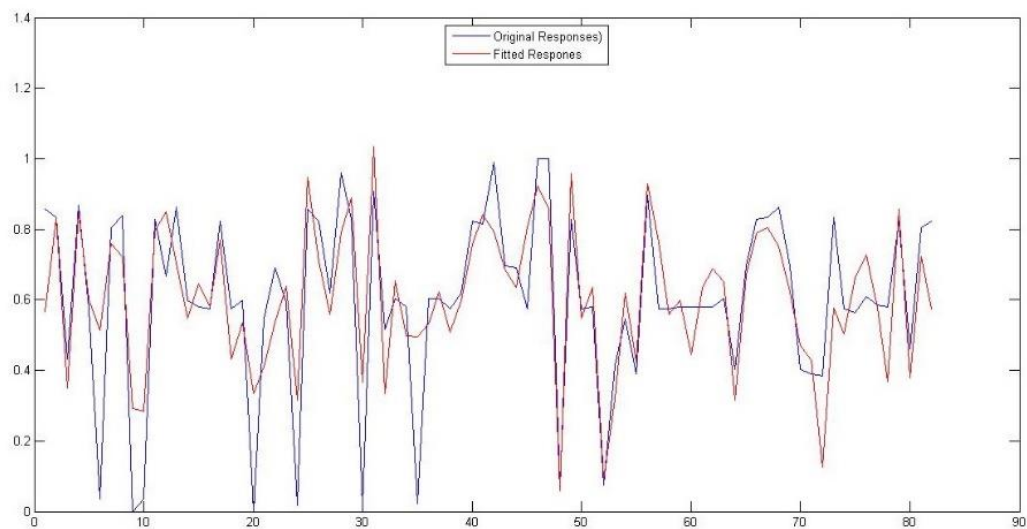
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 18F

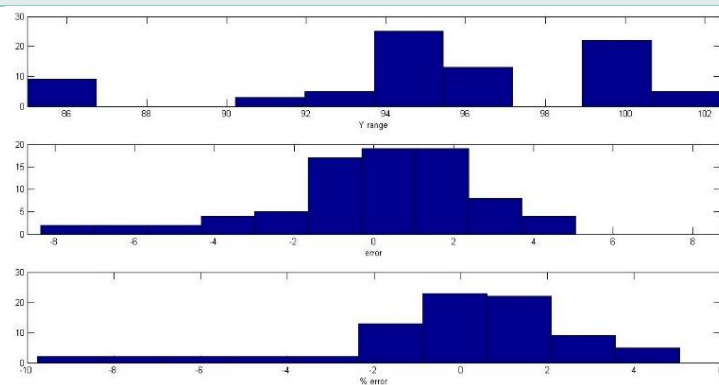
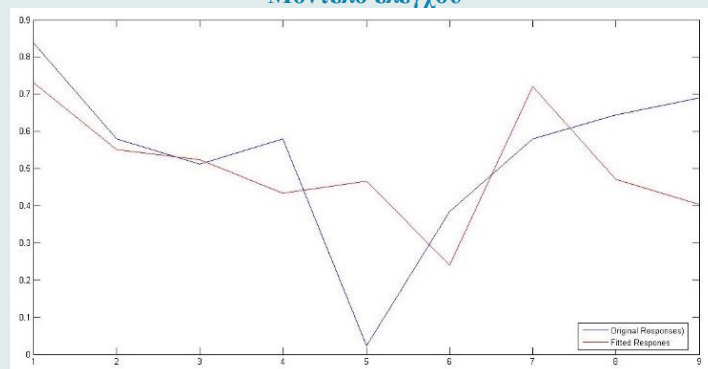
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

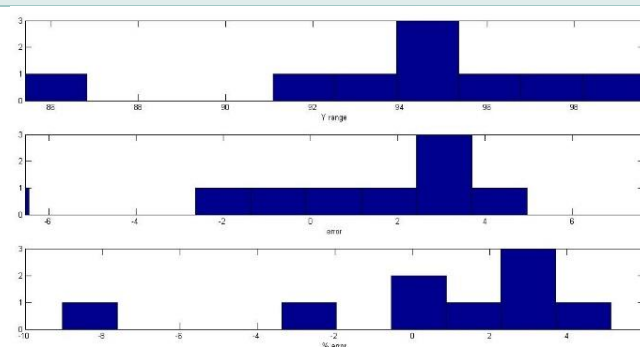
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



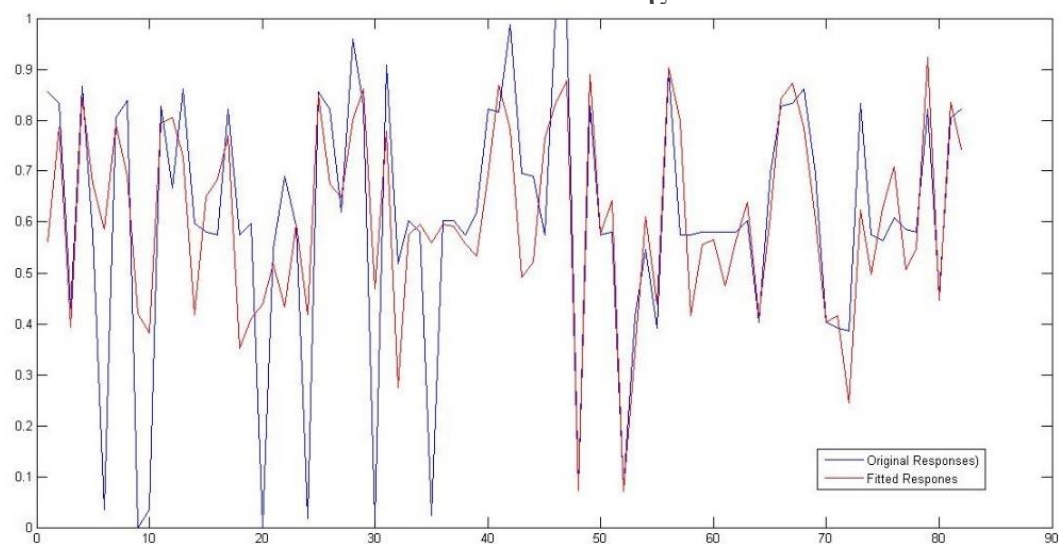
Ιστόγραμμα ελέγχου

PCR 19F

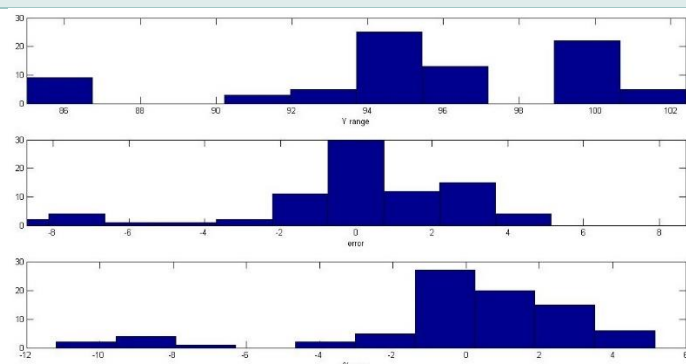
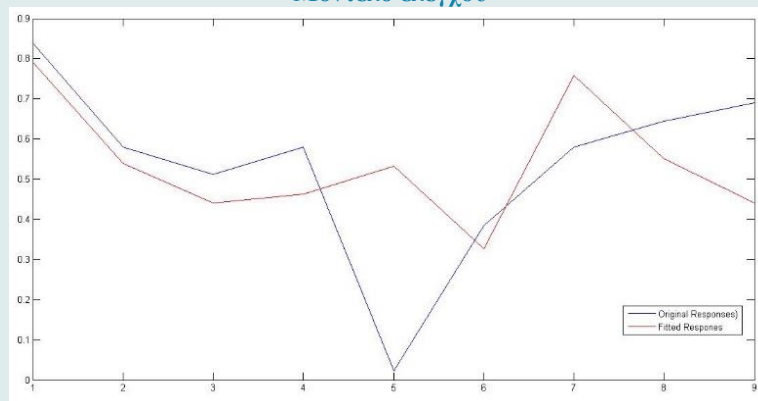
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

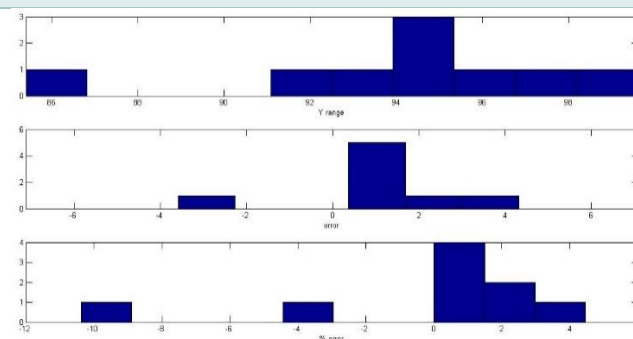
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



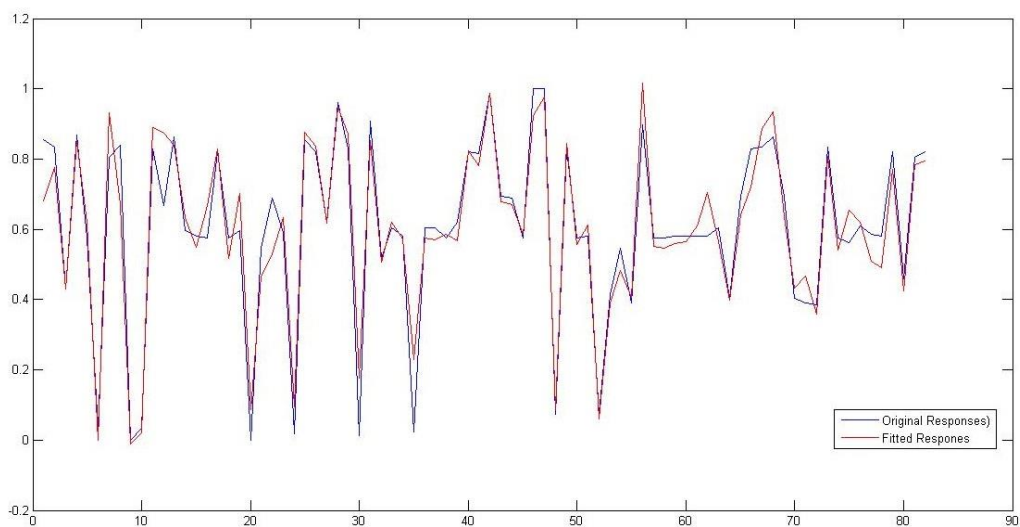
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 1F

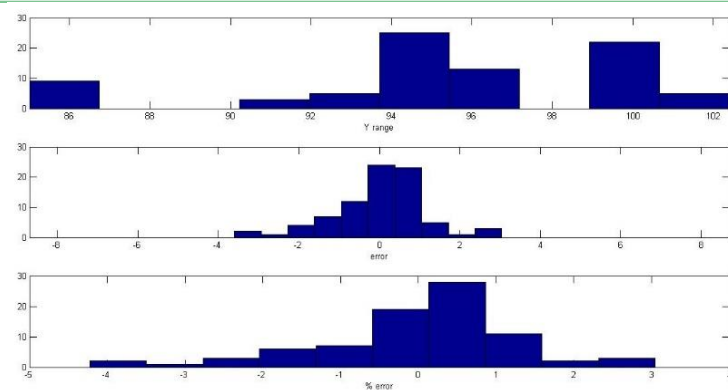
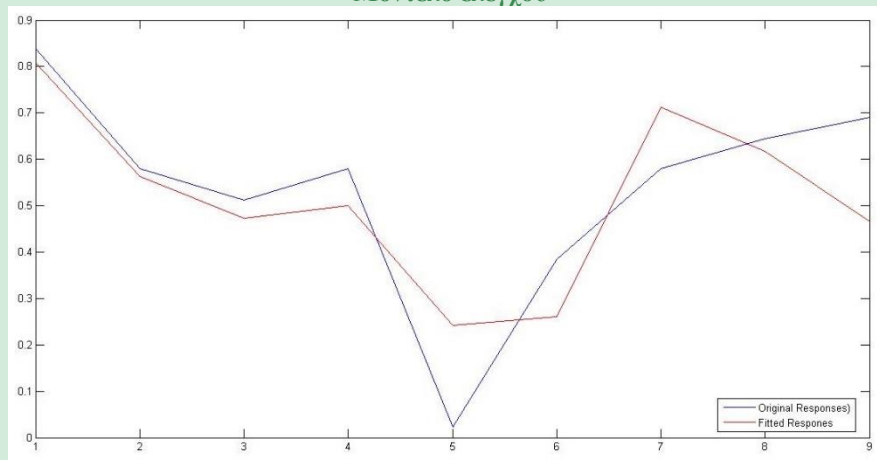
Περιοχή φάσματος: 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1}

Εκπαίδευση & Έλεγχος

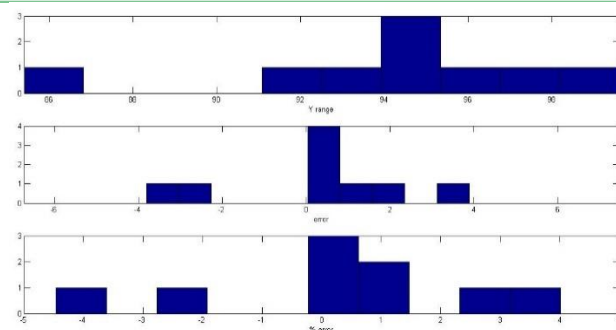
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



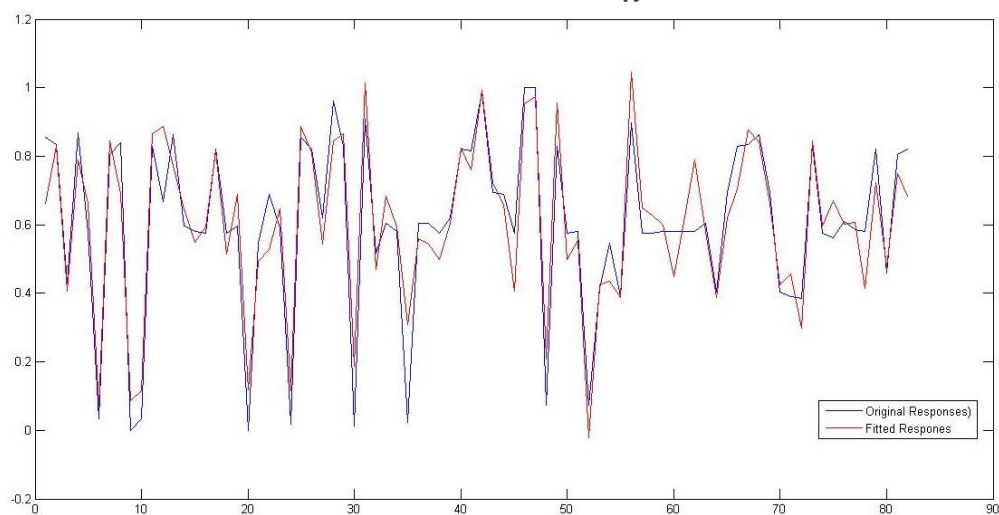
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 3F

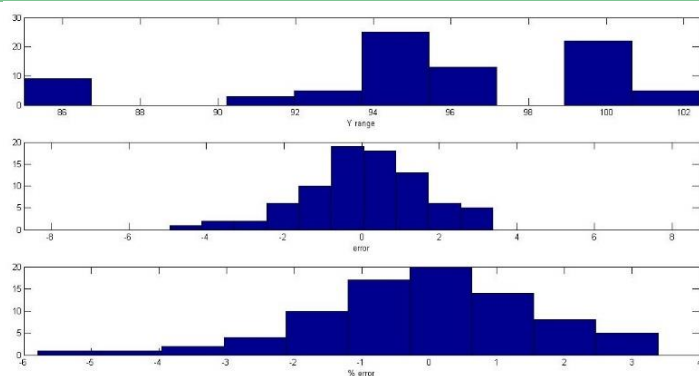
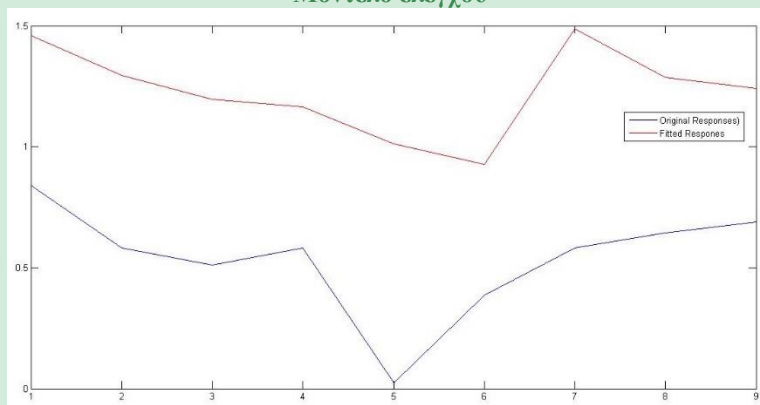
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

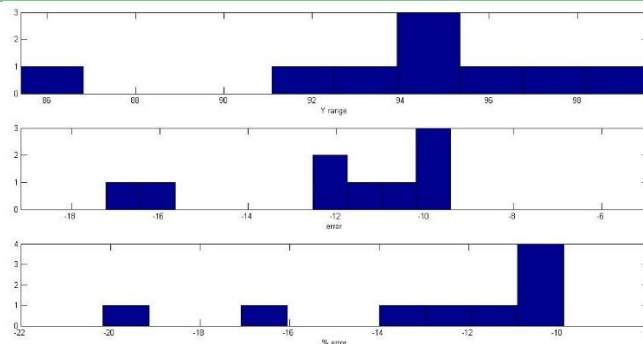
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



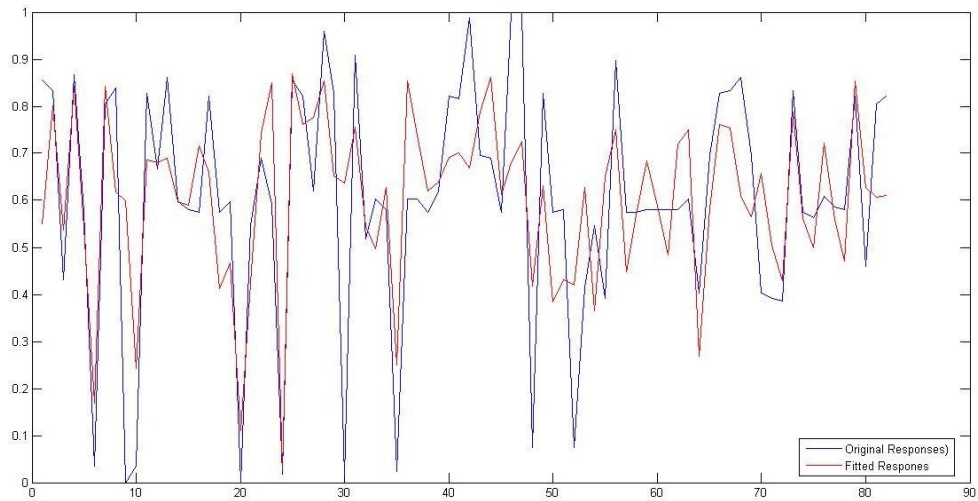
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 4F

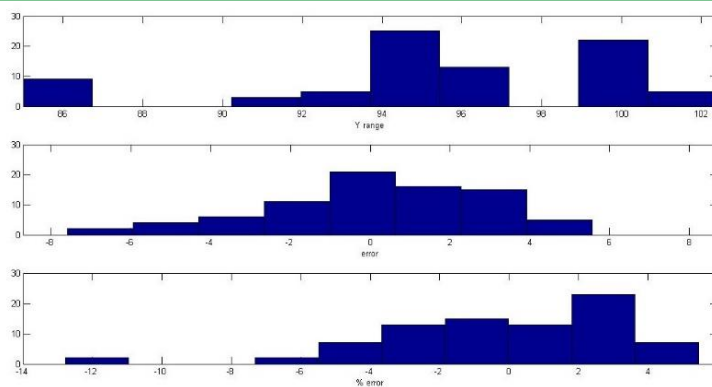
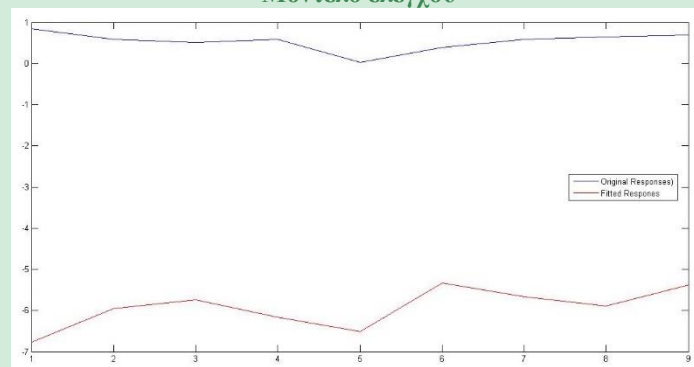
Περιοχή φάσματος: 4000 cm⁻¹ - 650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

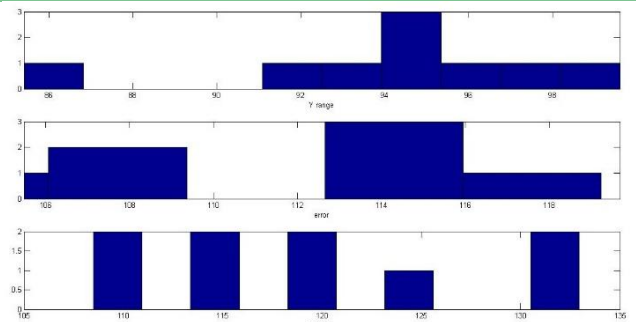
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



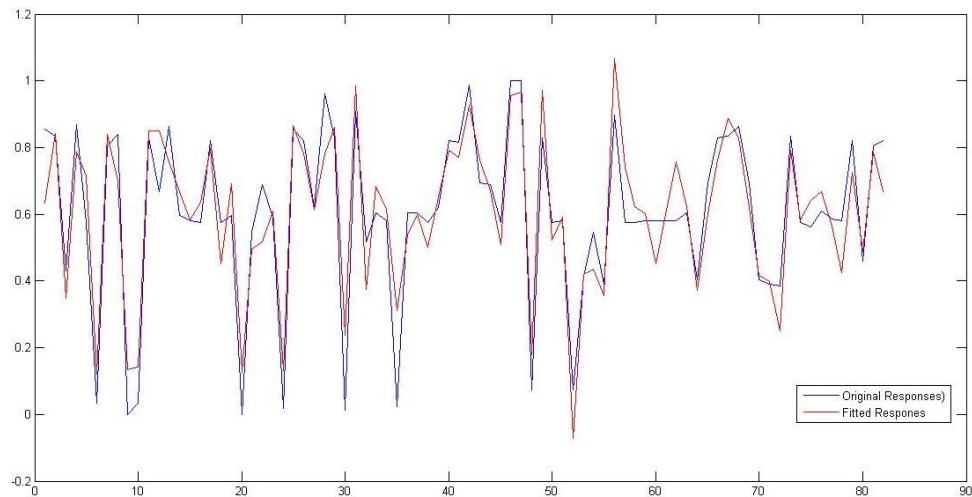
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 5F

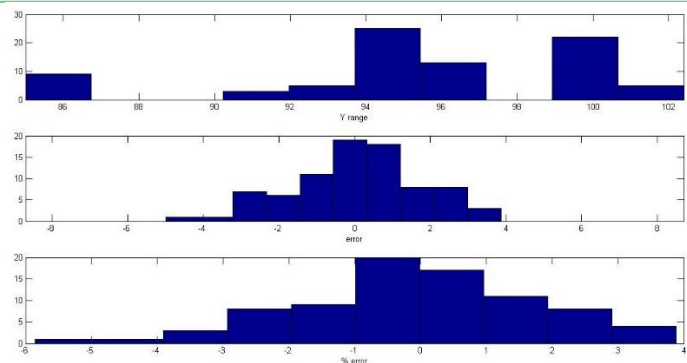
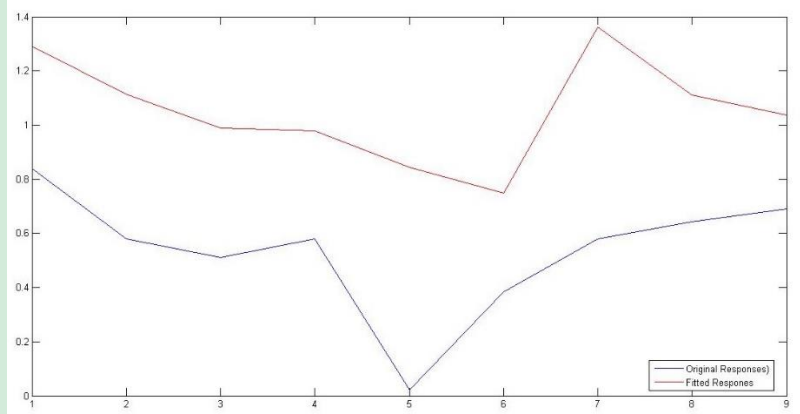
Περιοχή φάσματος: 4000 cm⁻¹ - 650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

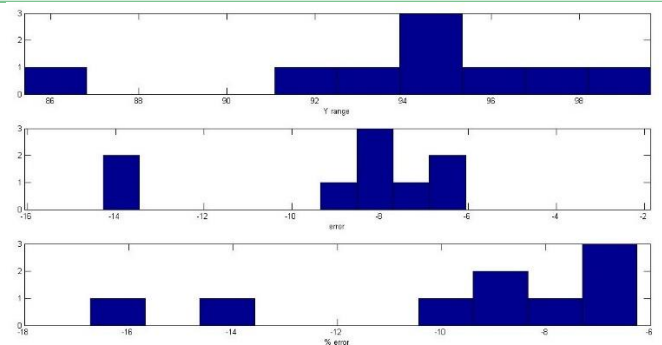
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



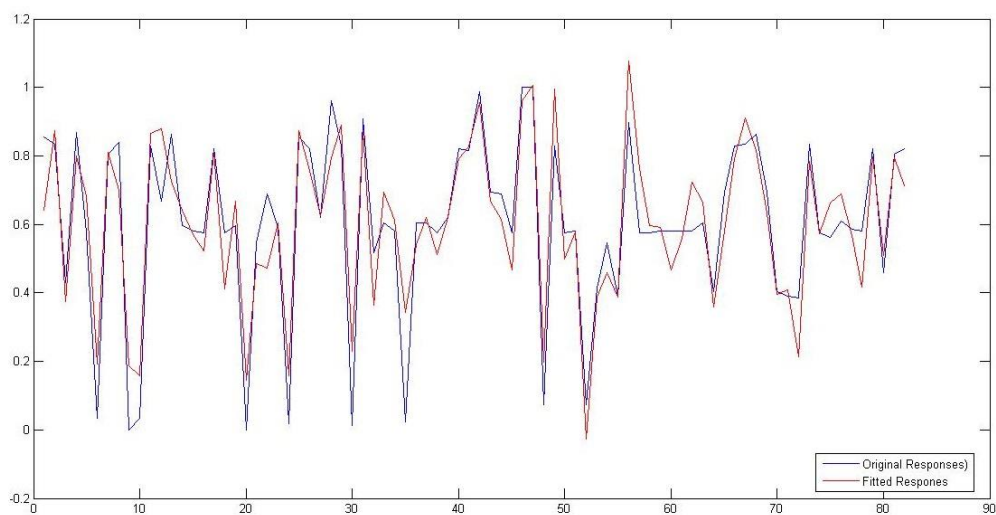
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 6F

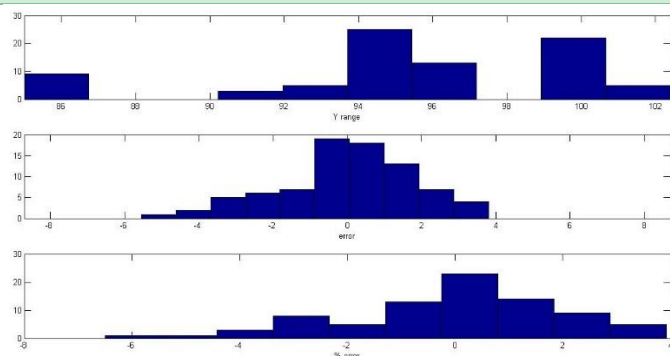
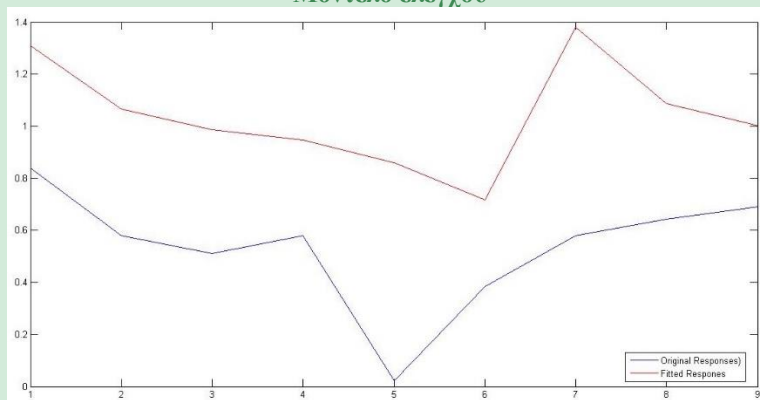
Περιοχή φάσματος: 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1}

Εκπαίδευση & Έλεγχος

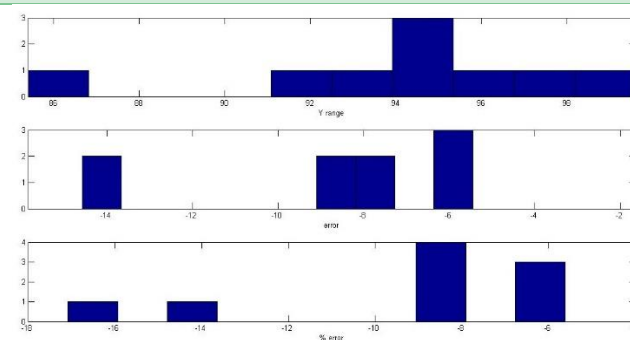
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



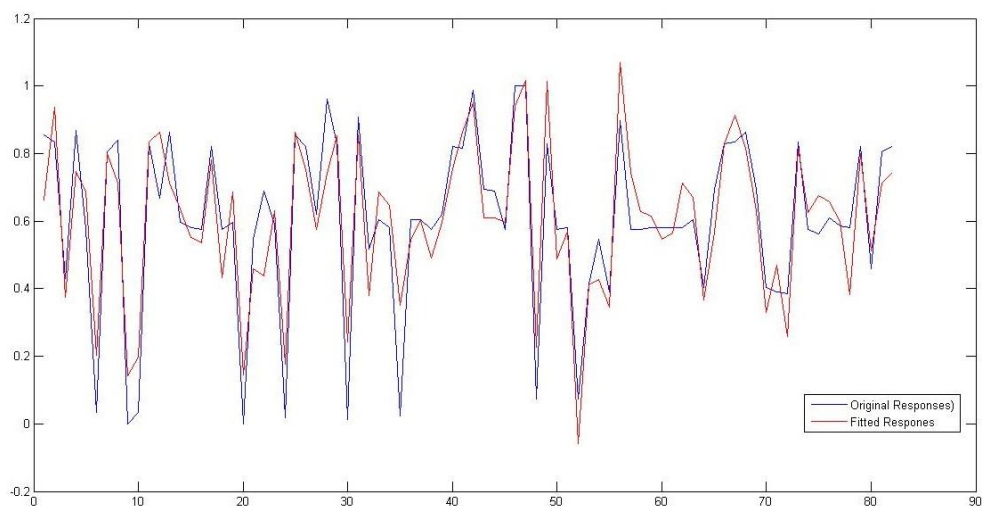
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 7F

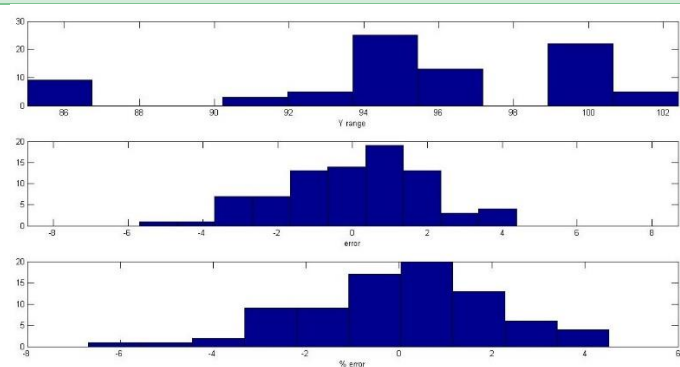
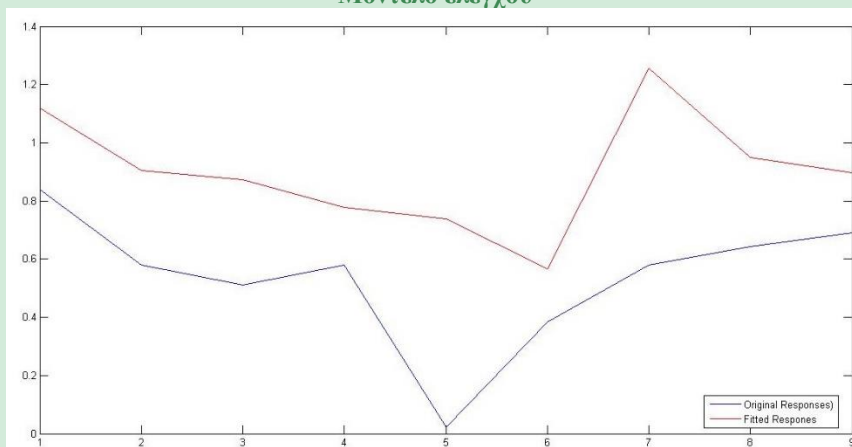
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

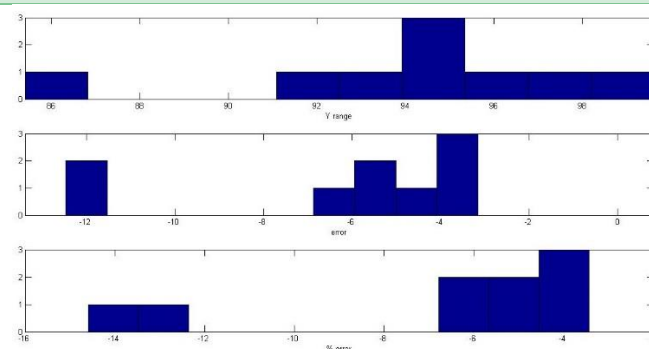
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



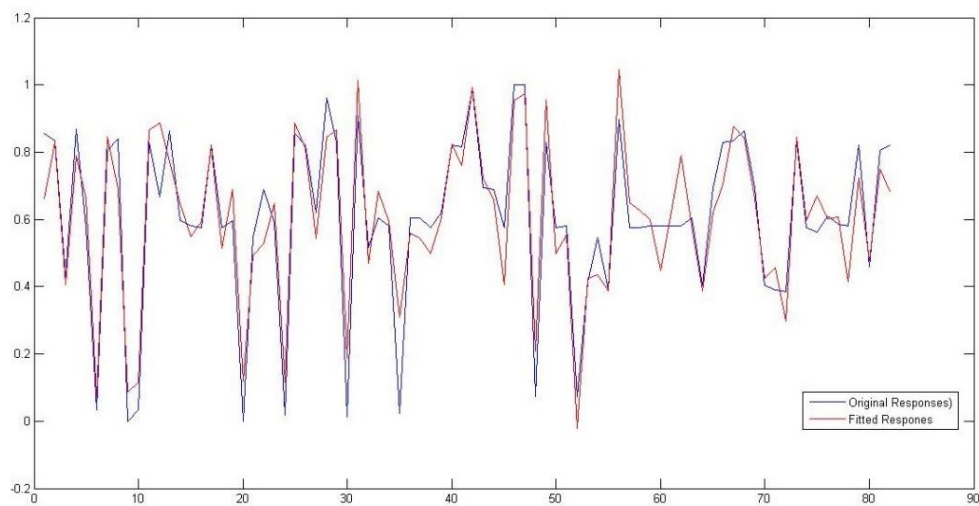
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 8F

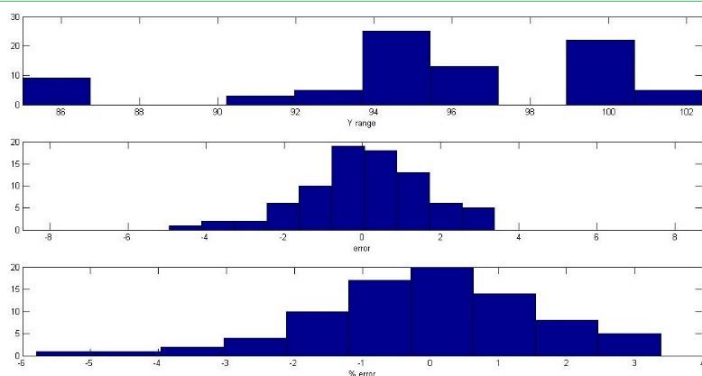
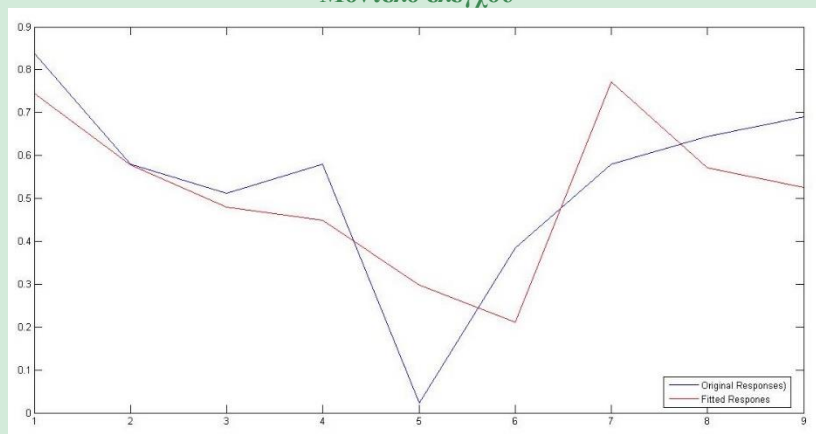
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

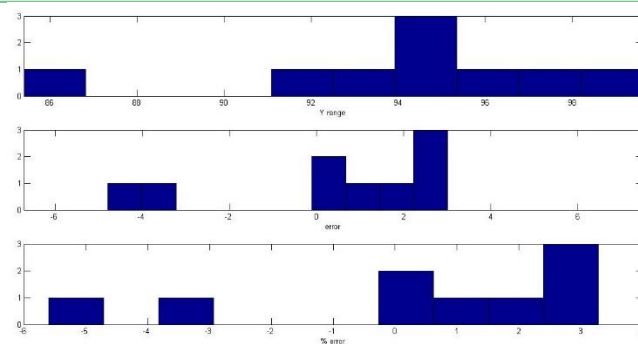
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης



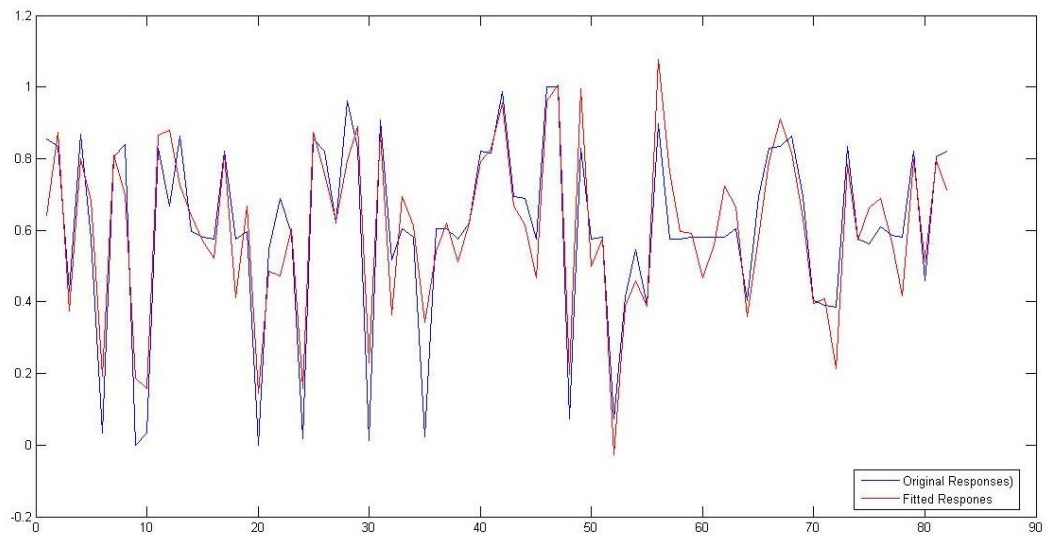
Ιστογράμμο ελέγχου

PLS 9F

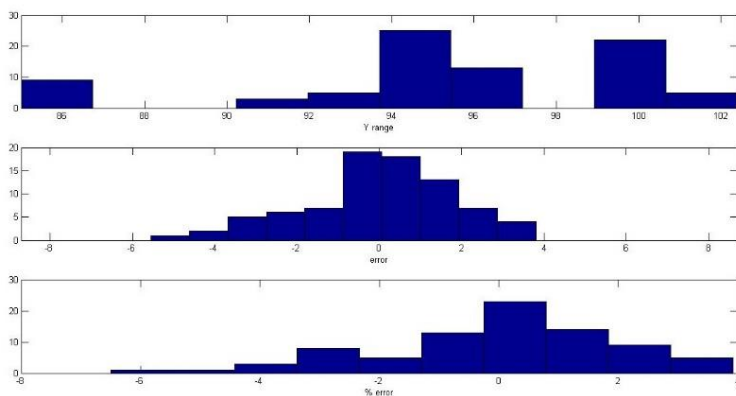
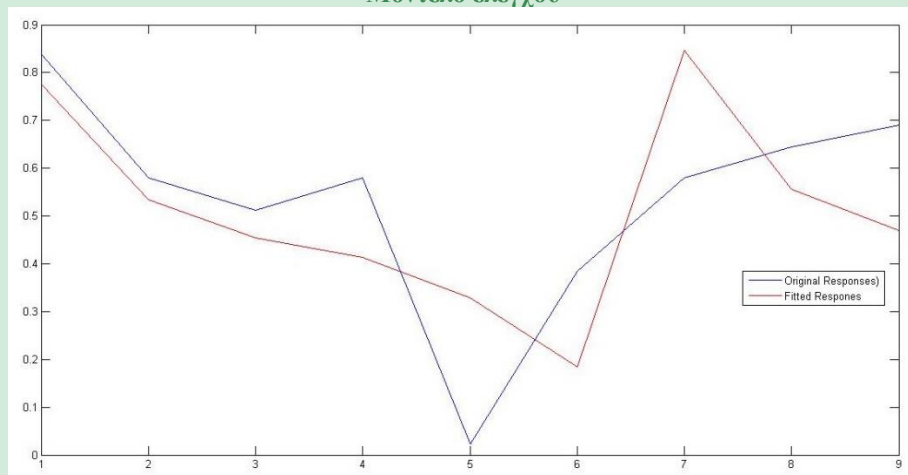
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

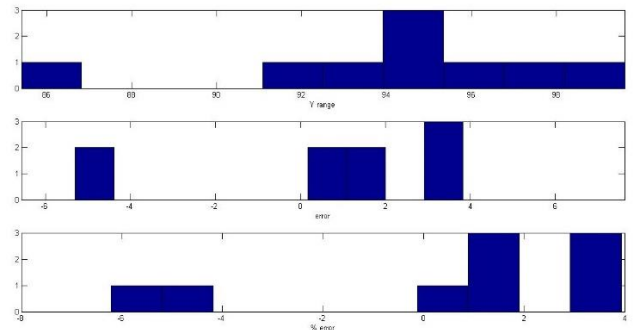
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



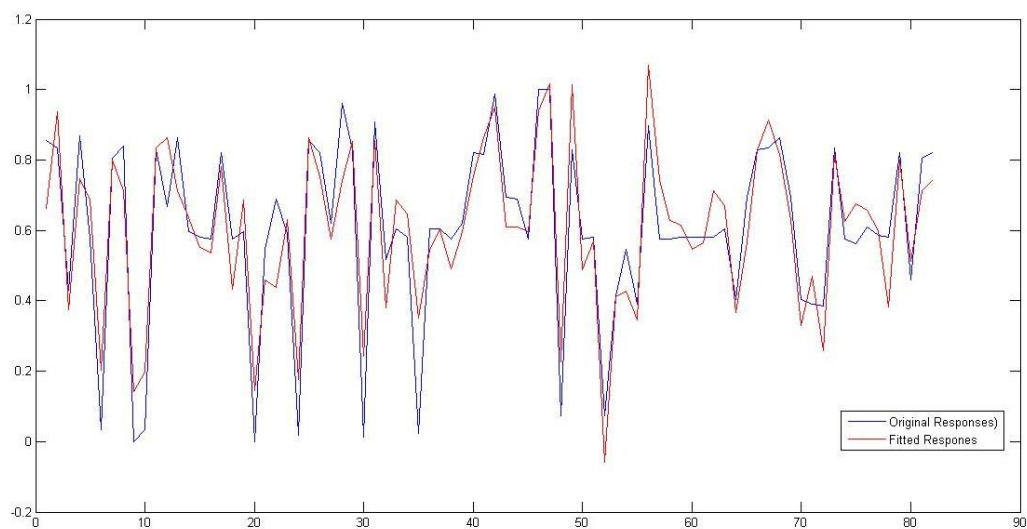
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 10F

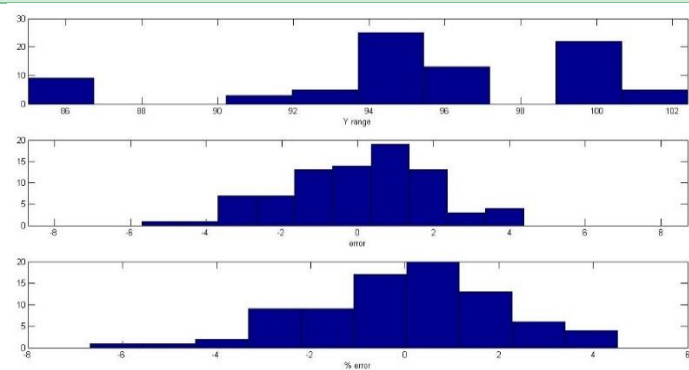
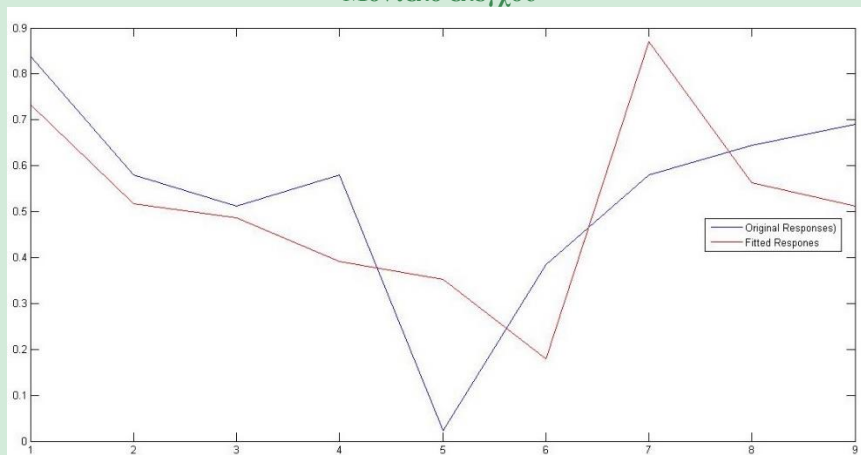
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

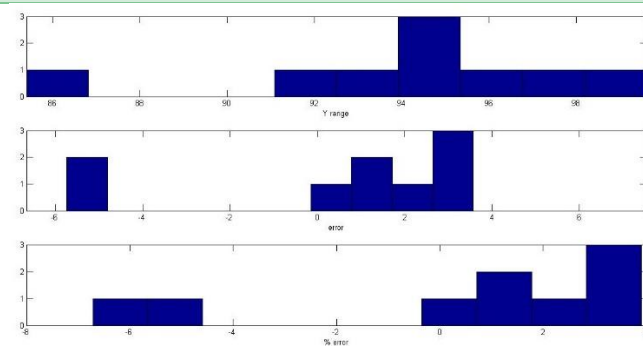
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



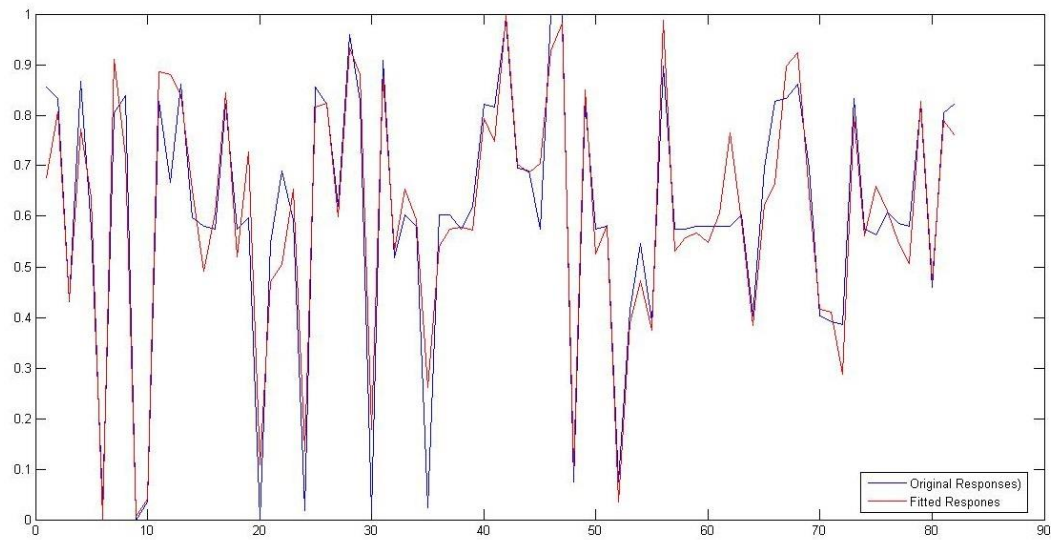
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 14F

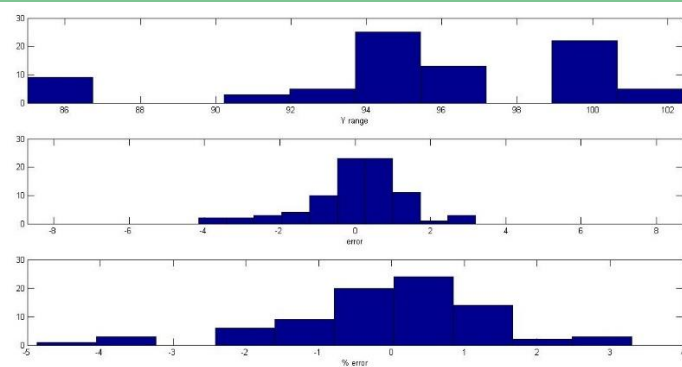
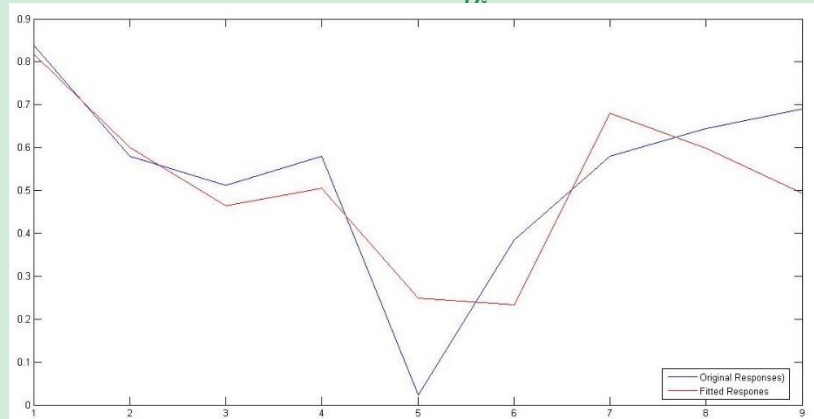
Περιοχή φάσματος: 4000 cm^{-1} - 650 cm^{-1}

Εκπαίδευση & Έλεγχος

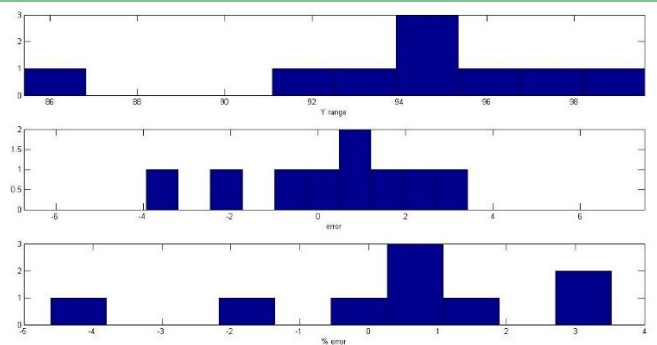
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



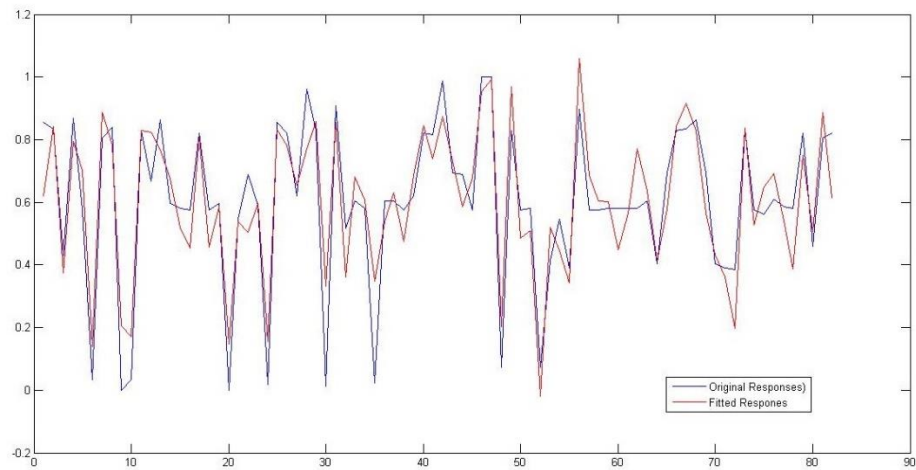
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 15F

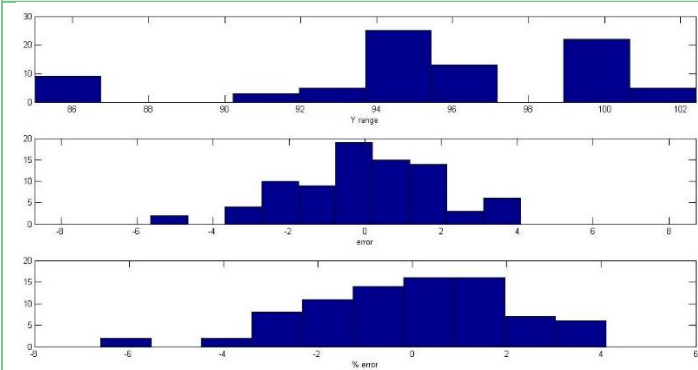
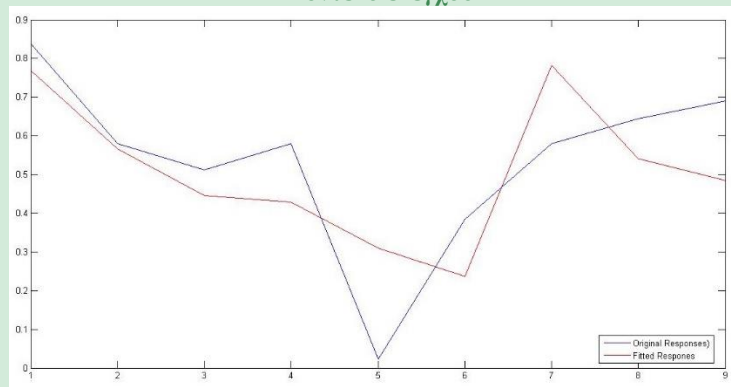
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

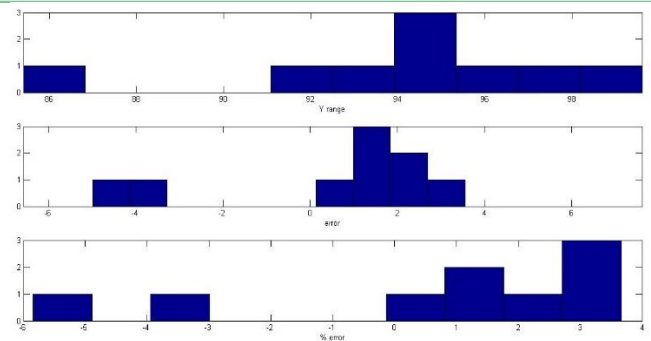
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



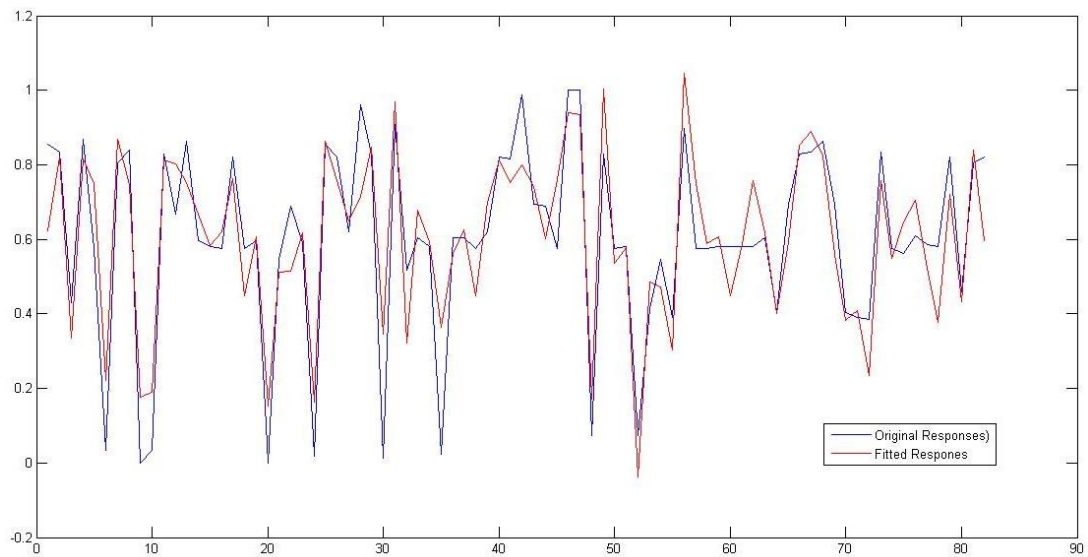
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 16F

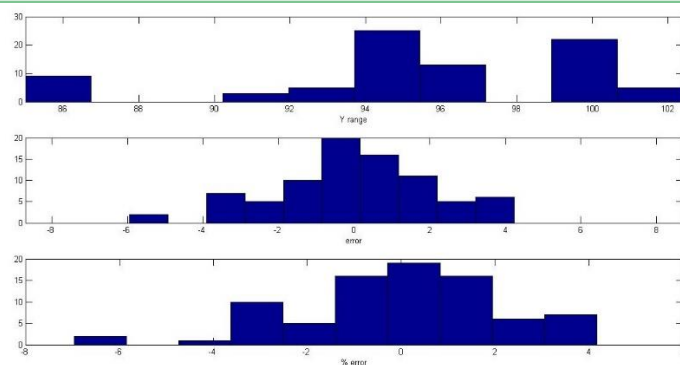
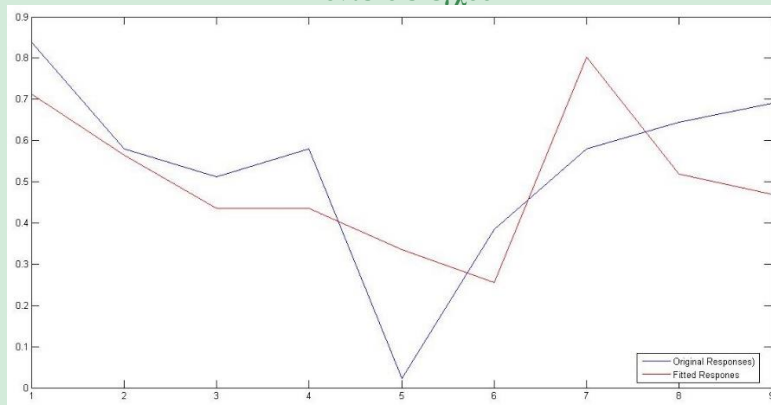
Περιοχή φάσματος: $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$

Εκπαίδευση & Έλεγχος

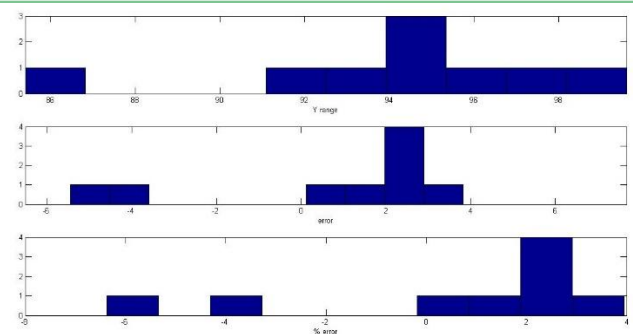
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



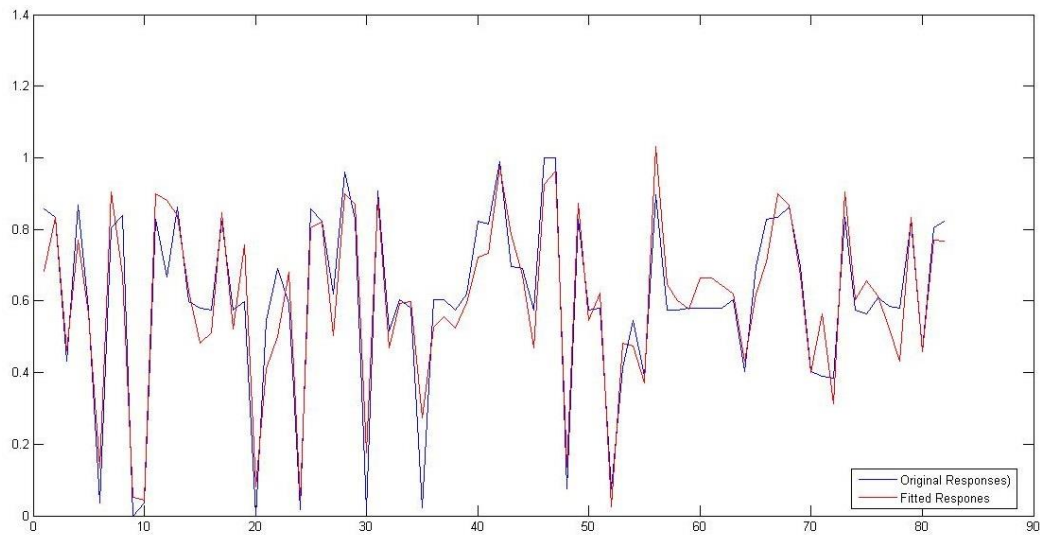
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 11F

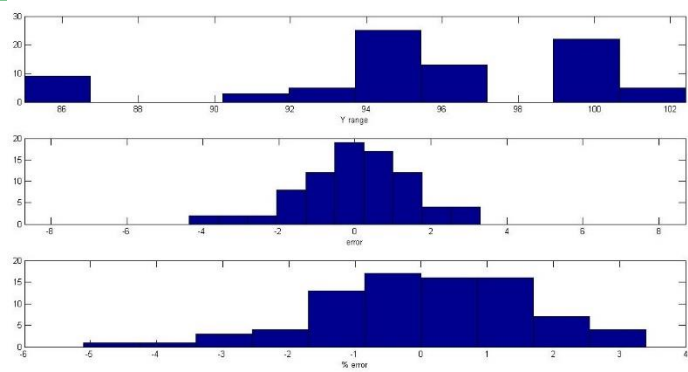
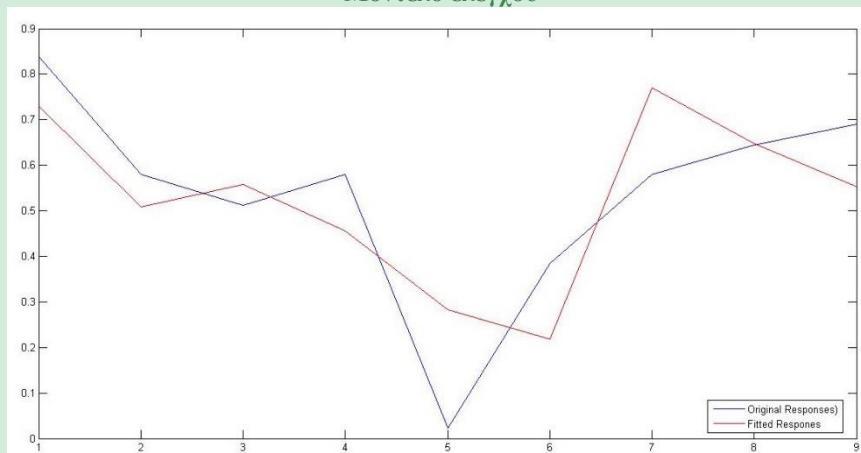
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

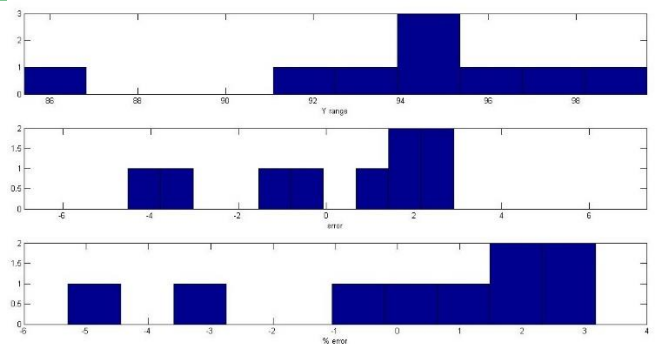
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



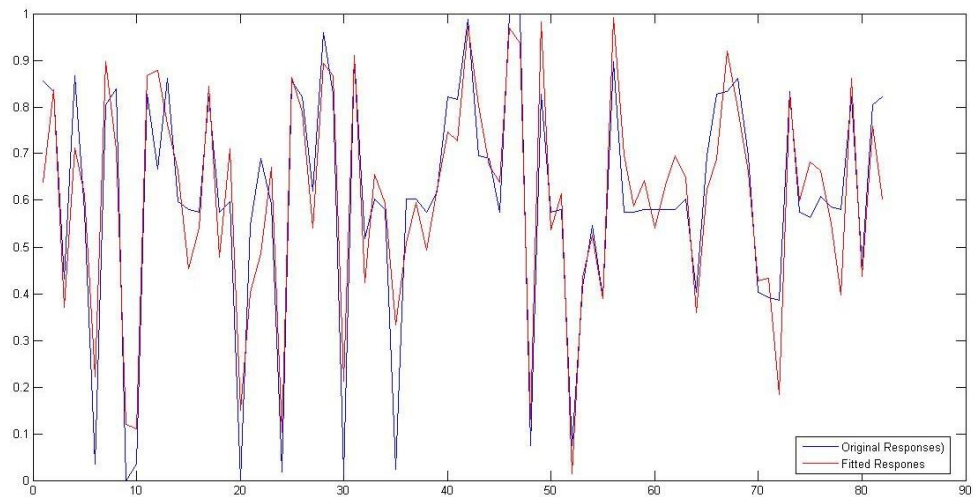
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 12F

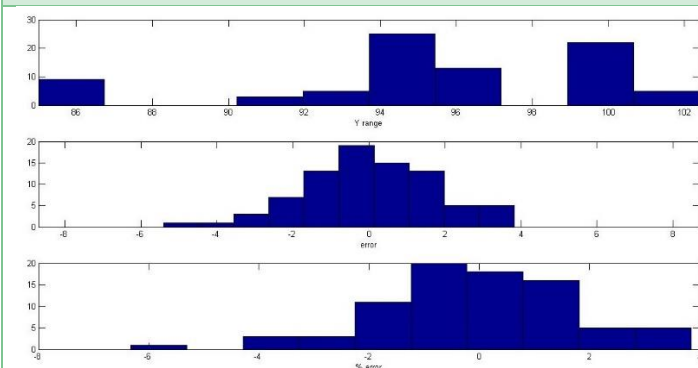
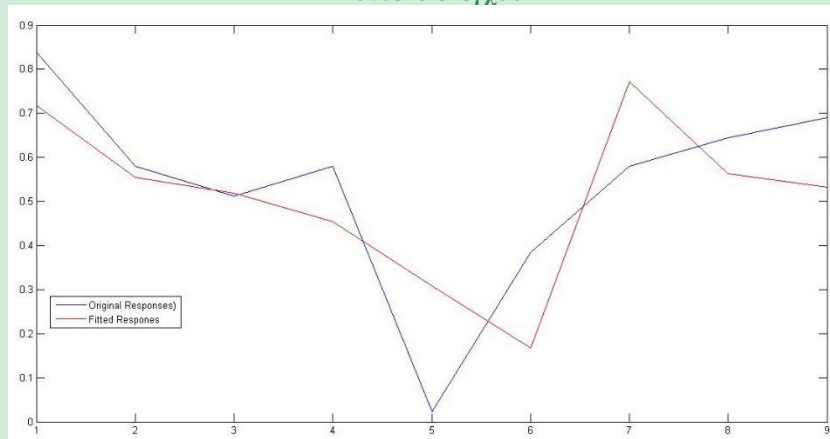
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

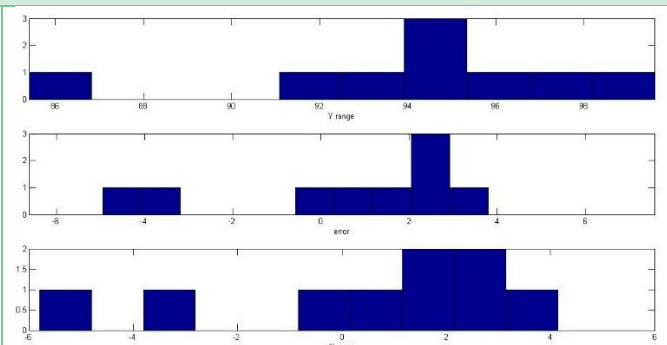
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης



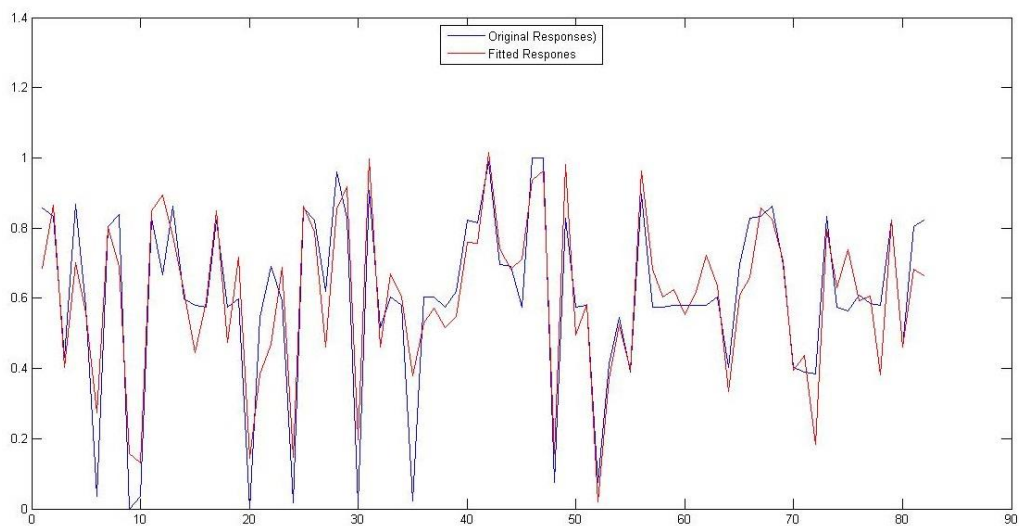
Ιστογράμμο ελέγχου

PLS 13F

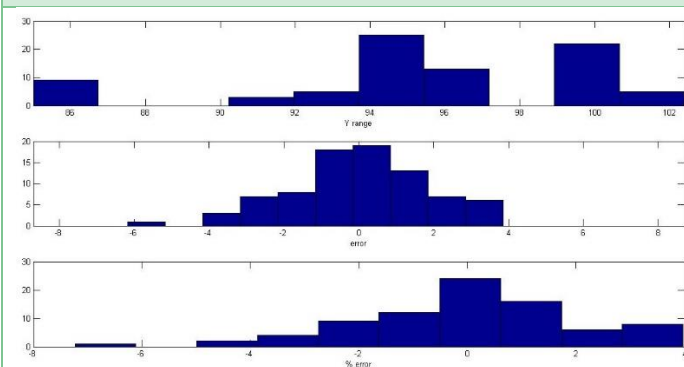
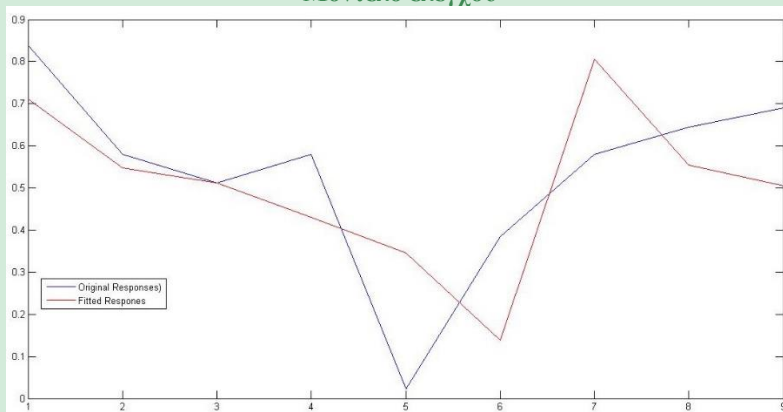
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

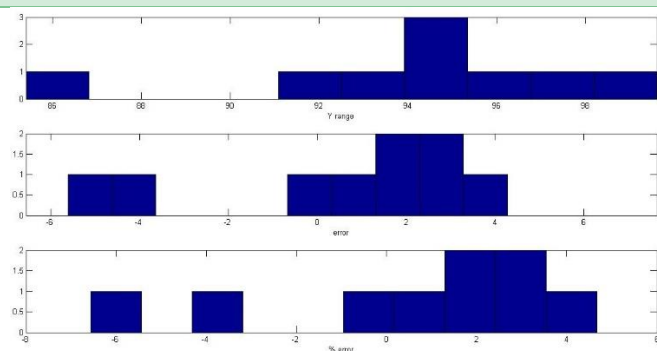
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



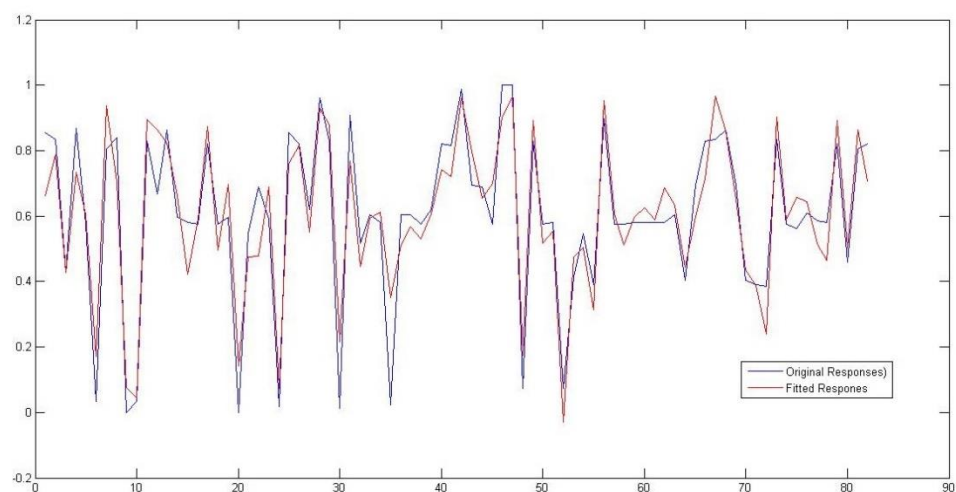
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 17F

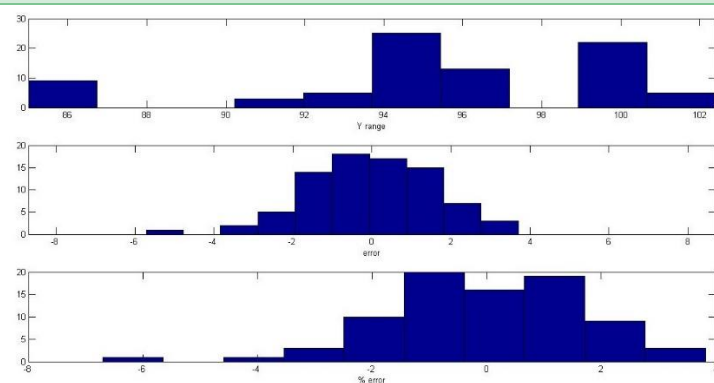
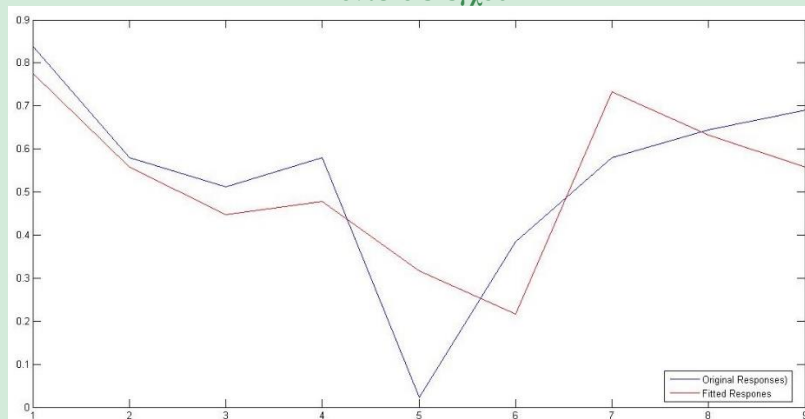
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

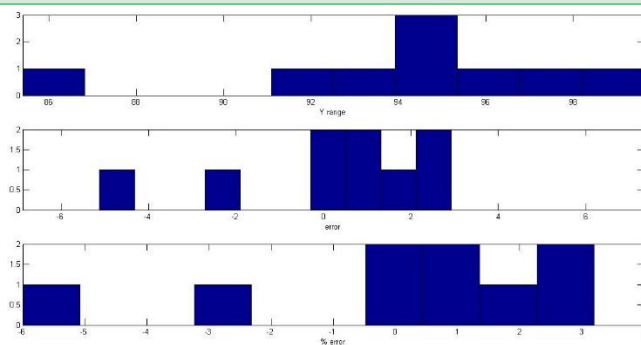
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



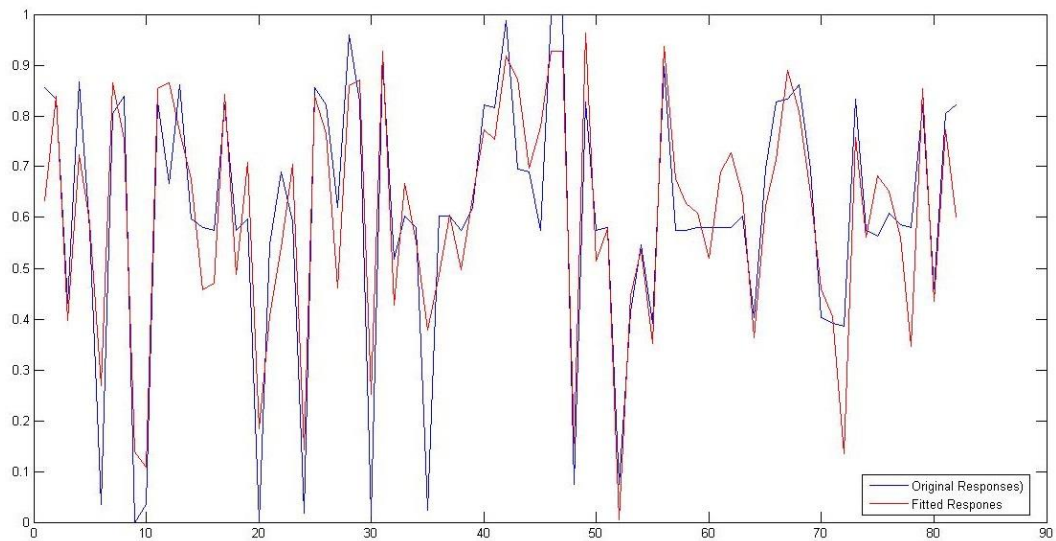
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 18F

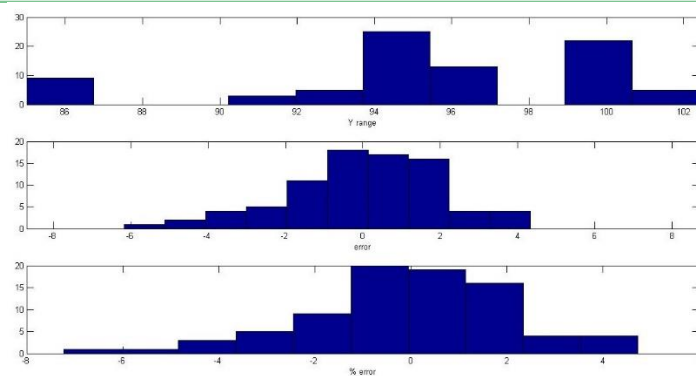
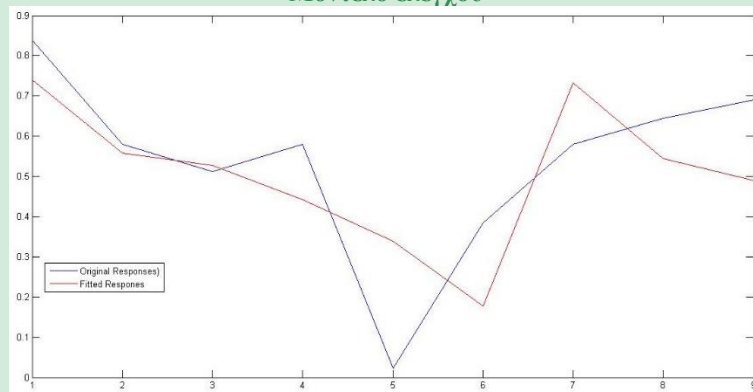
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

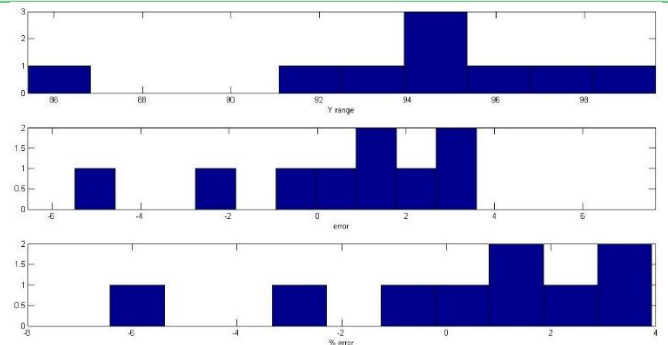
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



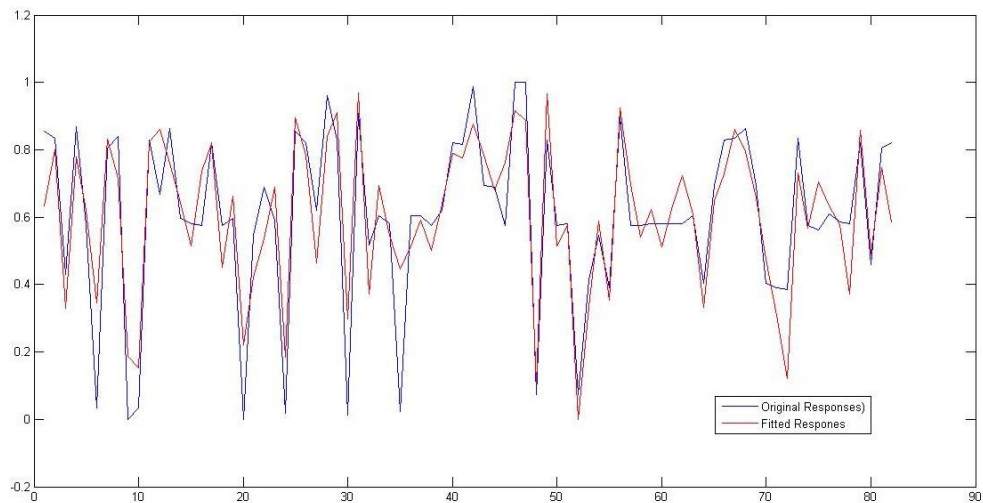
Ιστόγραμμα ελέγχου

PLS 19F

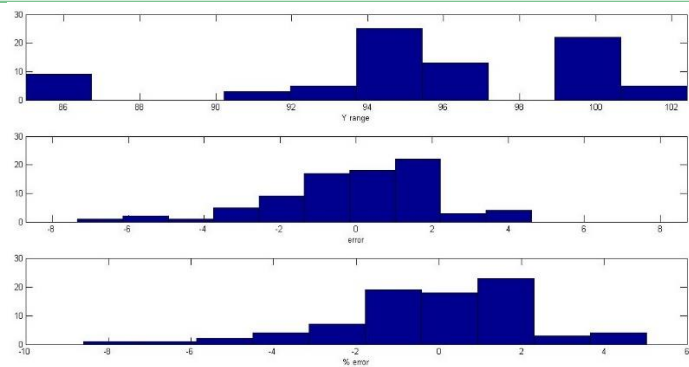
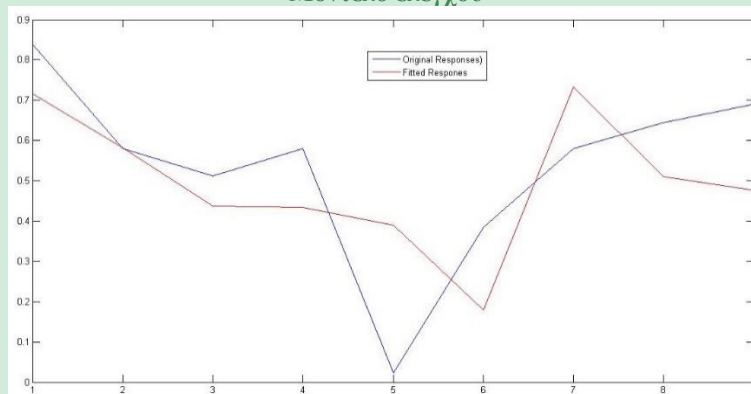
Περιοχή φάσματος: 2000-650cm⁻¹

Εκπαίδευση & Έλεγχος

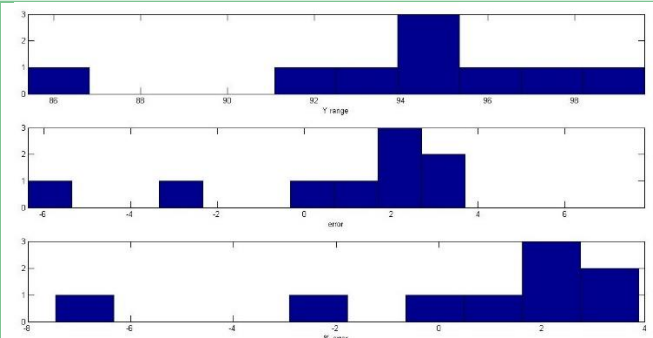
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



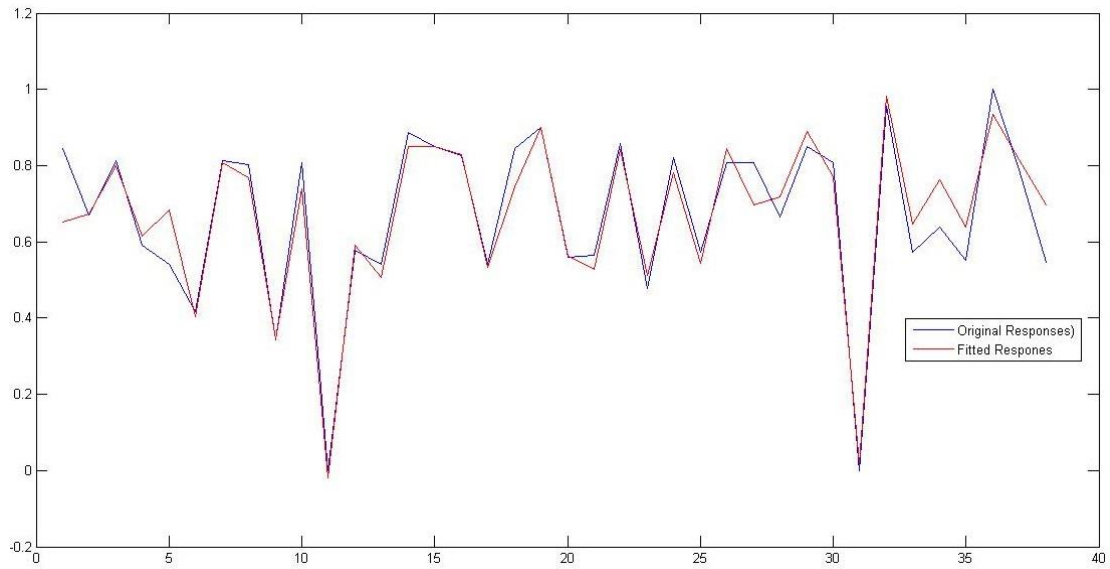
Ιστόγραμμα ελέγχου

II. Μοντέλα φάσματος NIR

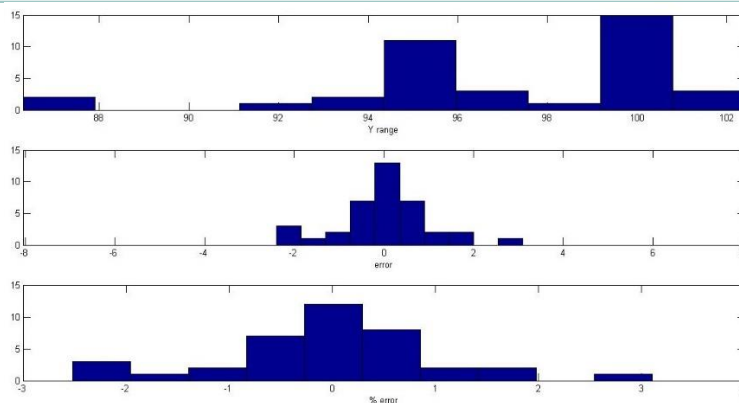
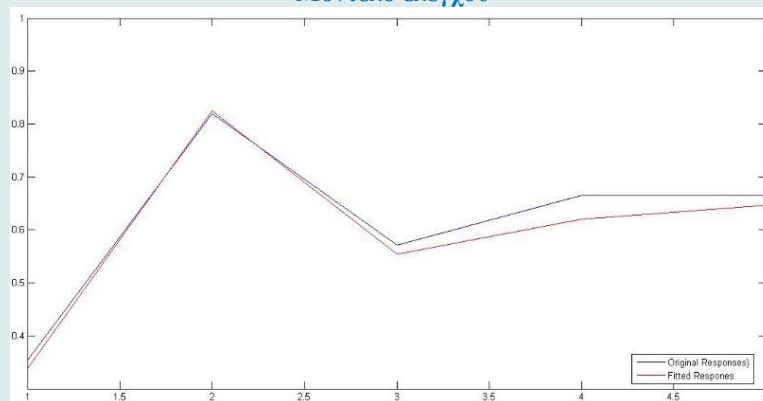
PCR 1N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

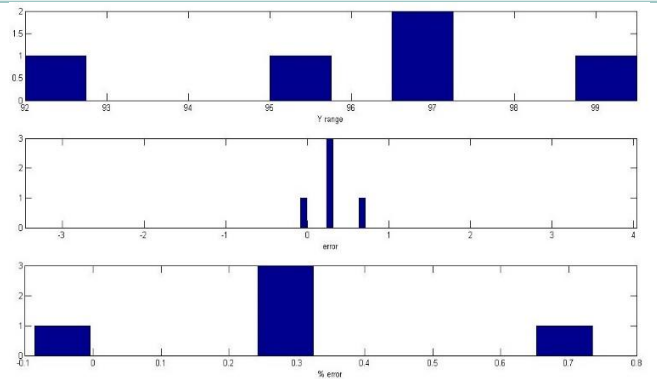
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης

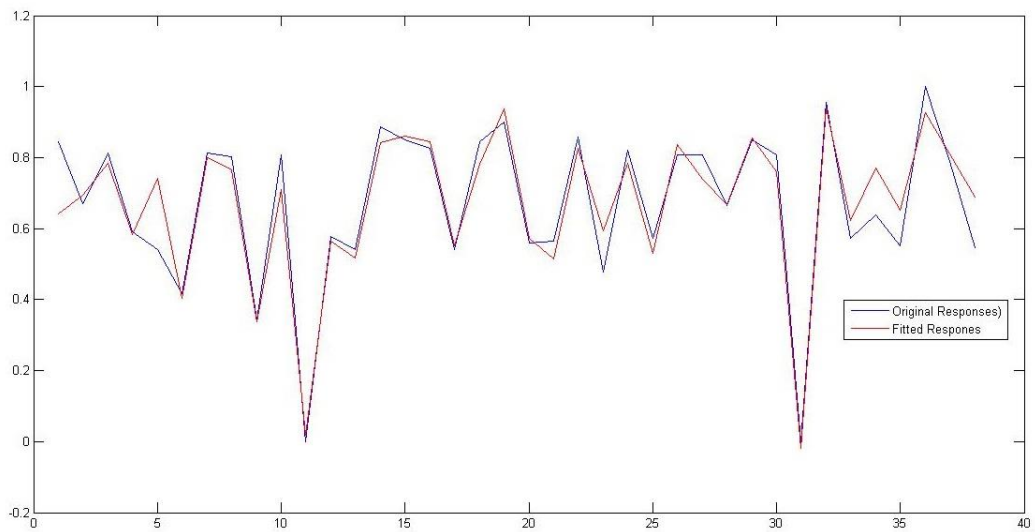


Ιστογράμμο ελέγχου

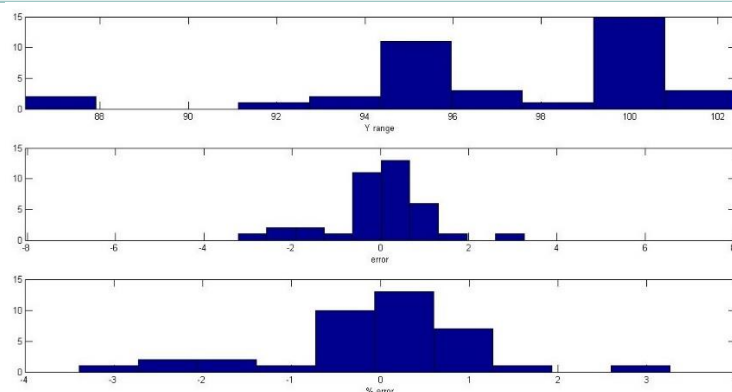
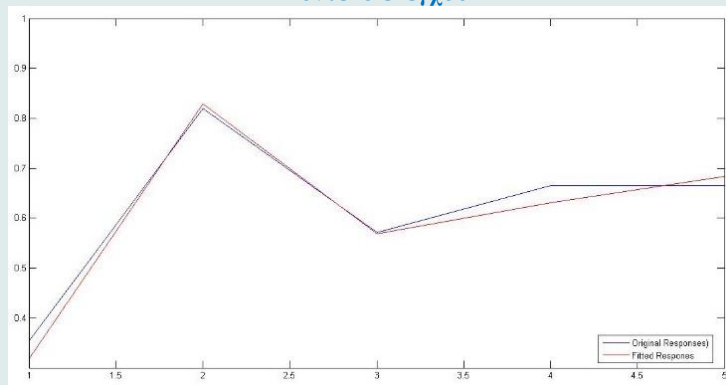
PCR 2N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

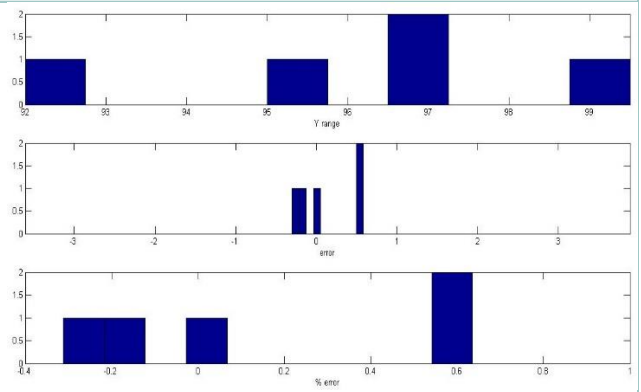
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

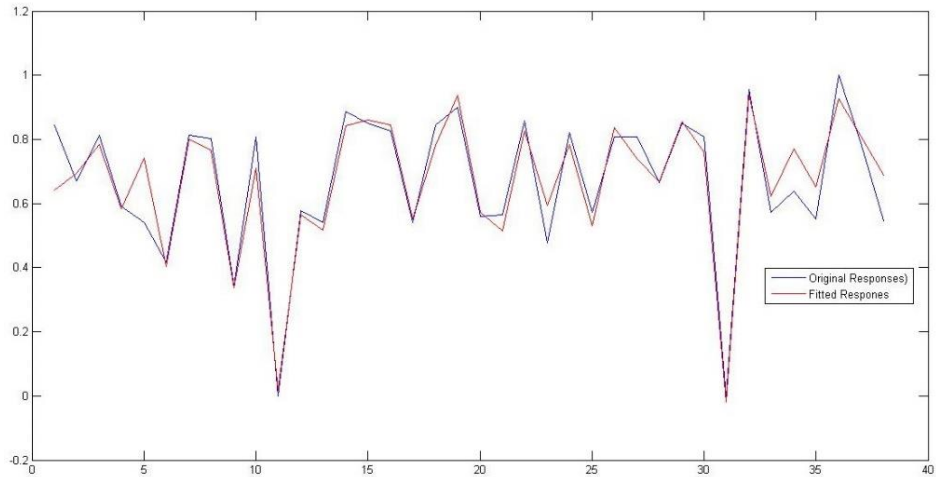


Ιστόγραμμα ελέγχου

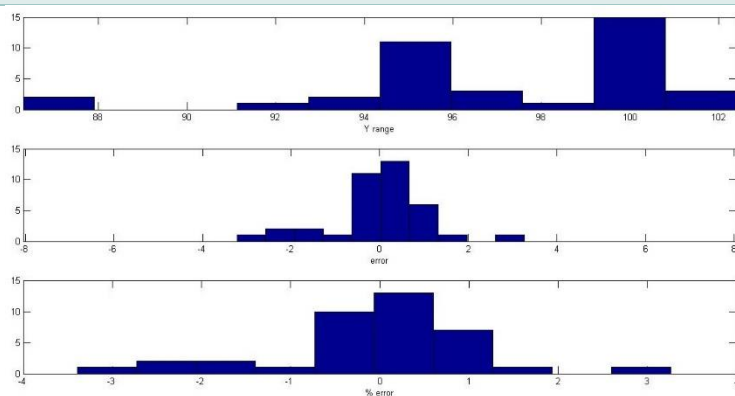
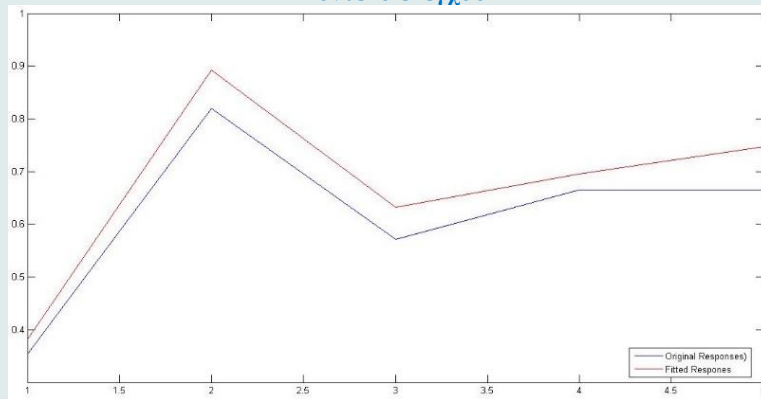
PCR 3N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

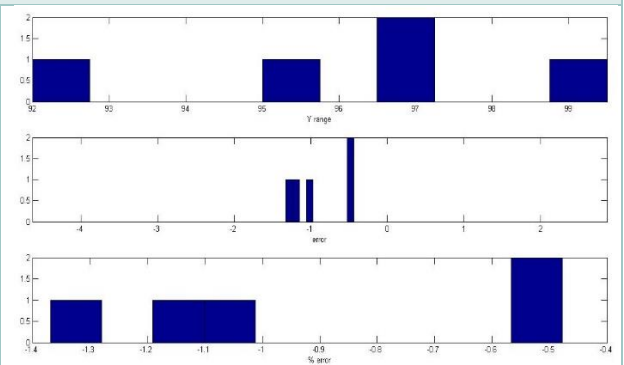
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

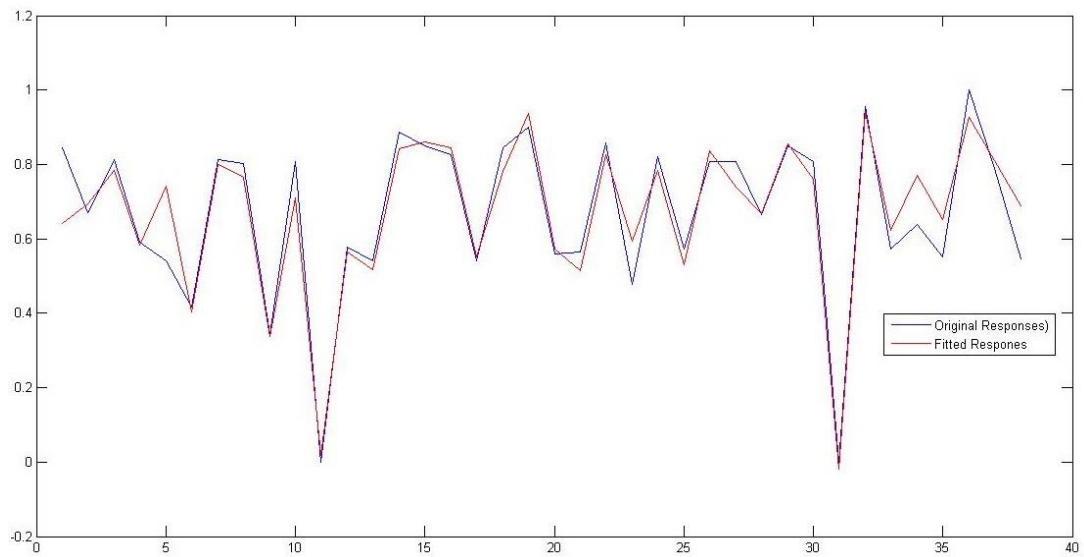


Ιστόγραμμα ελέγχου

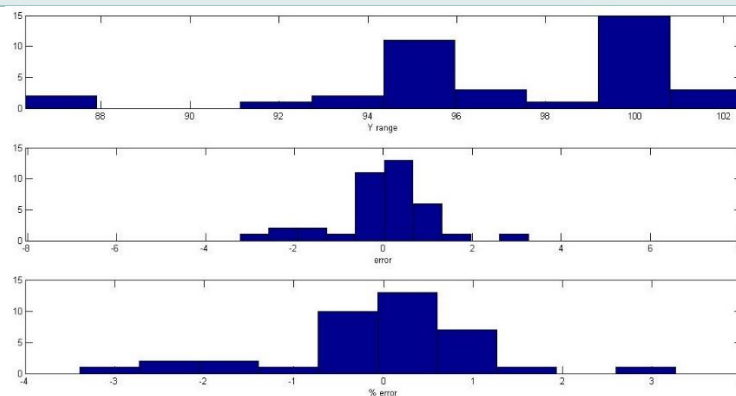
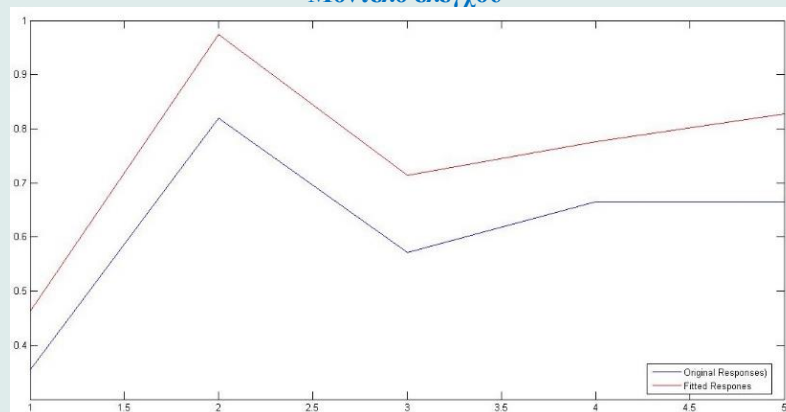
PCR 4N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

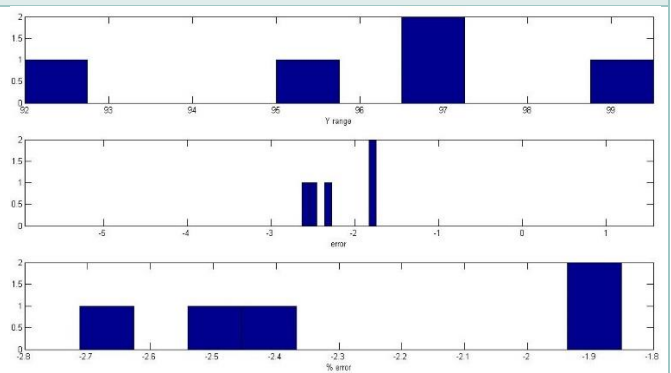
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης

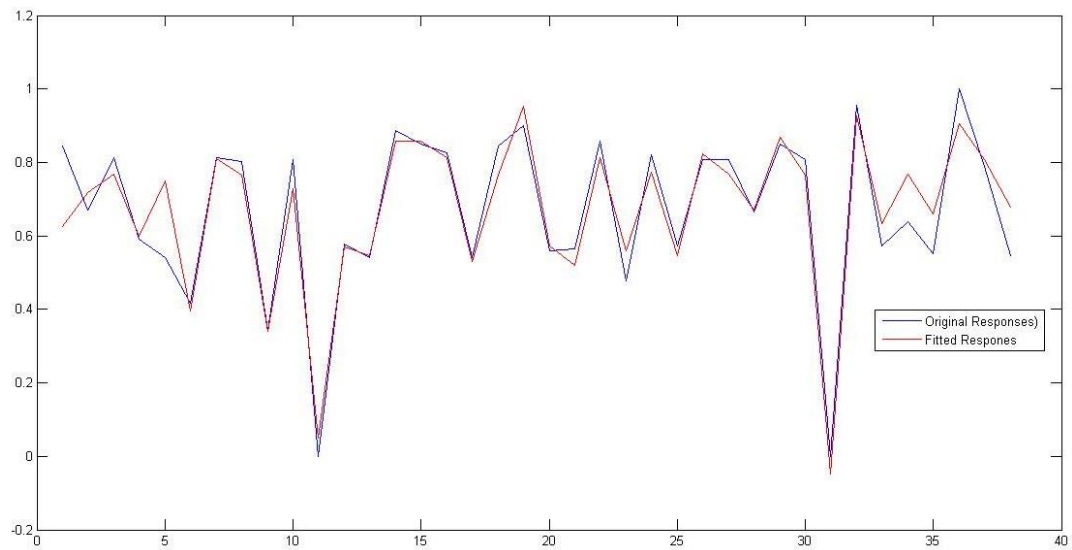


Ιστογράμμο ελέγχου

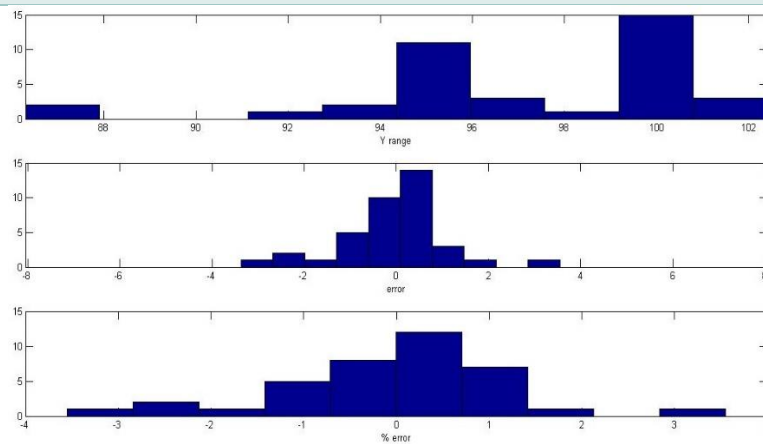
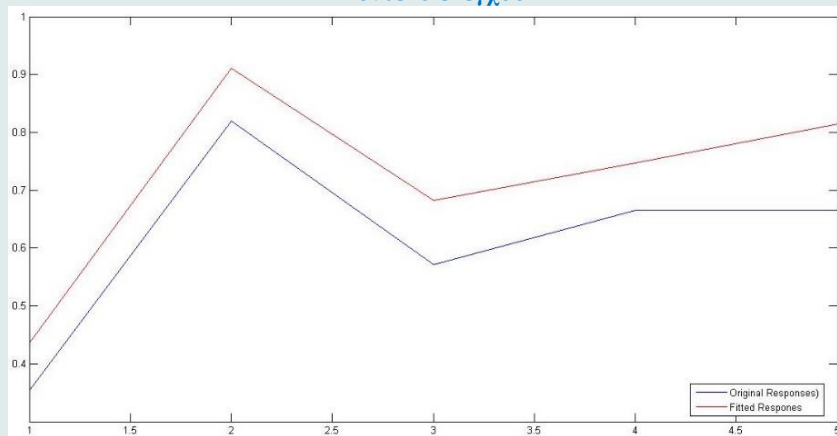
PCR 5N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

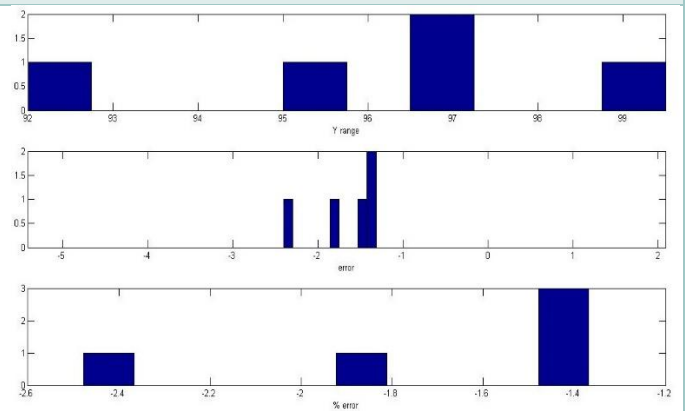
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

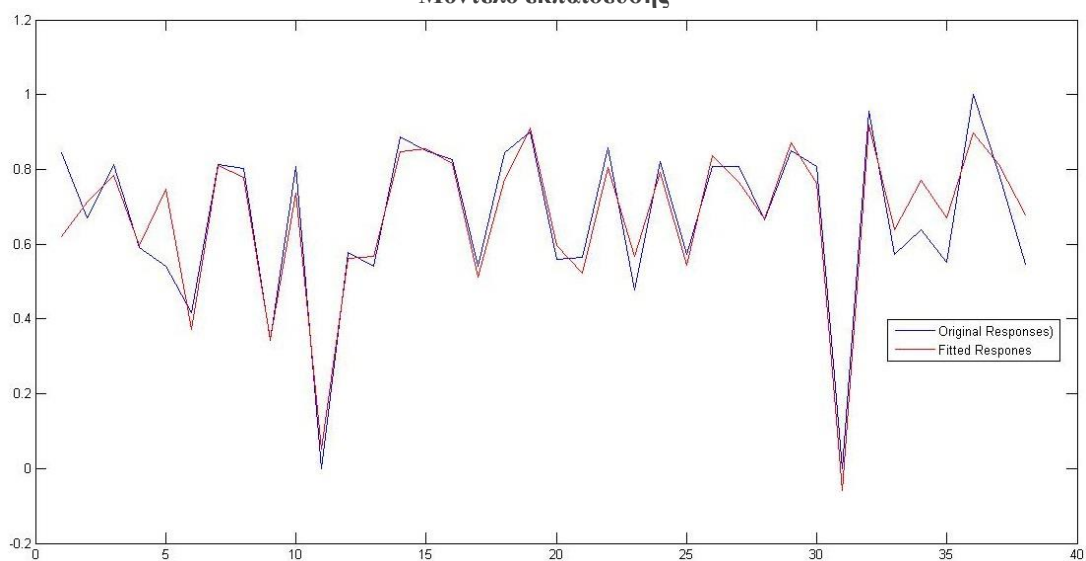


Ιστόγραμμα ελέγχου

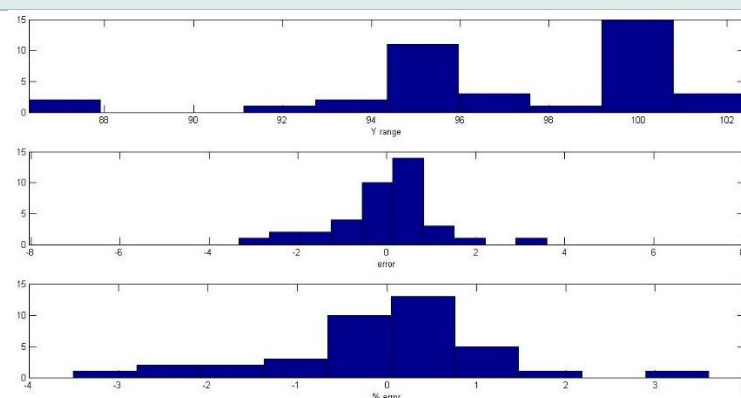
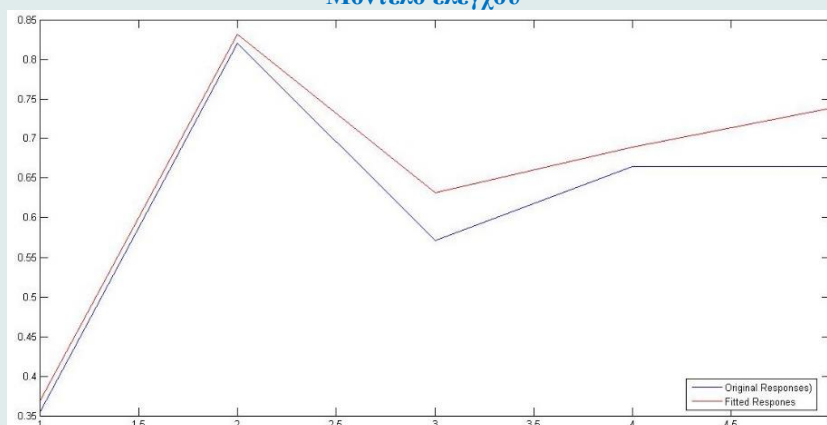
PCR 6N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

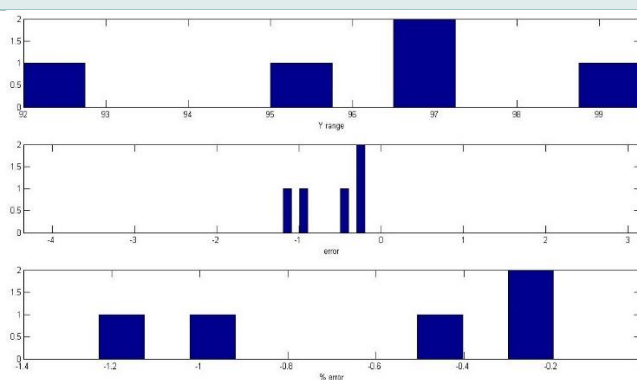
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

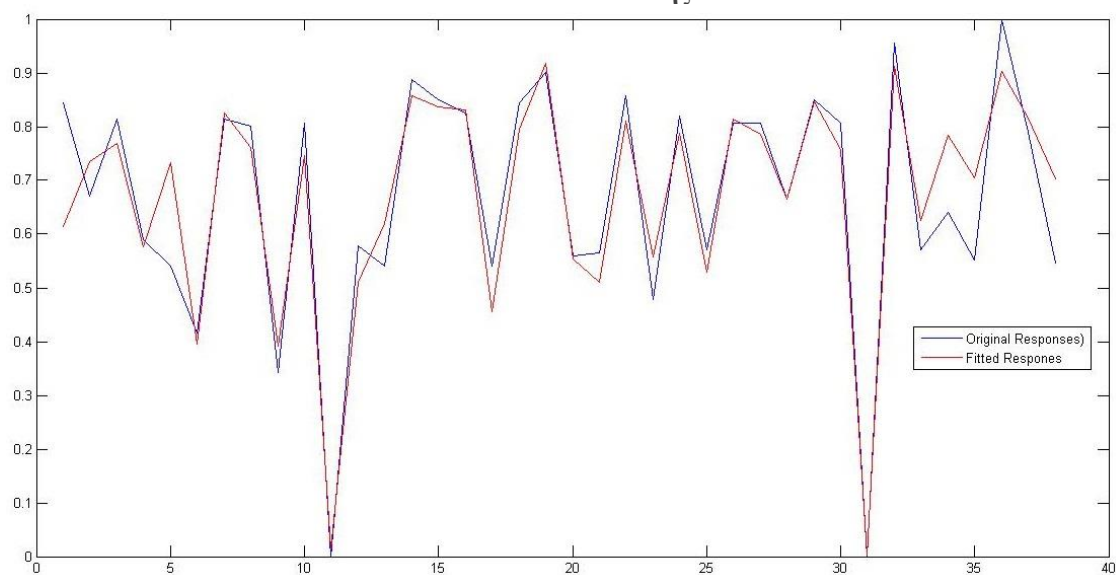


Ιστόγραμμα ελέγχου

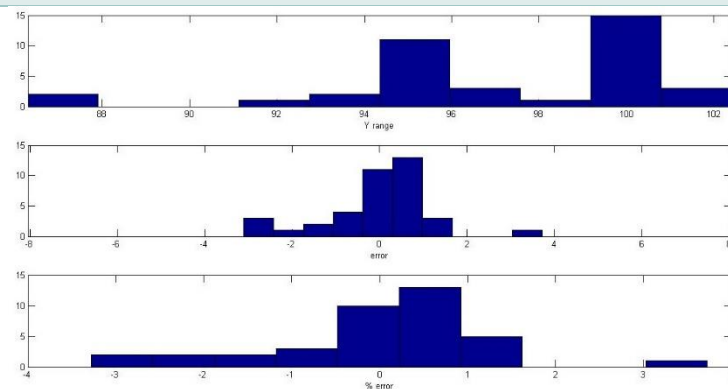
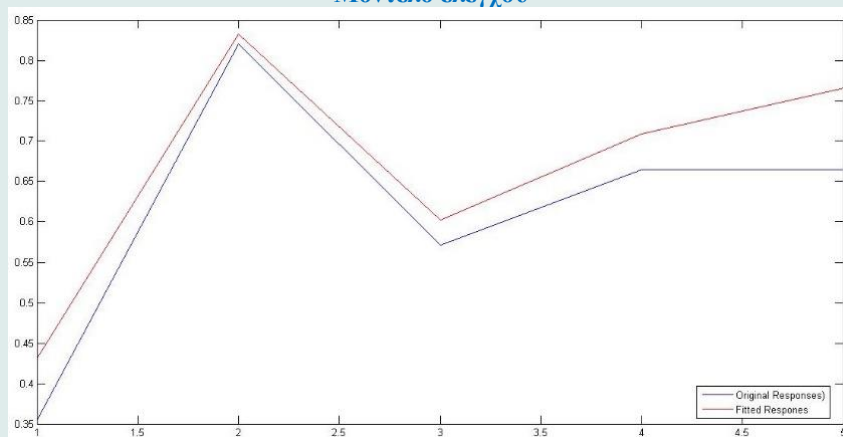
PCR 7N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

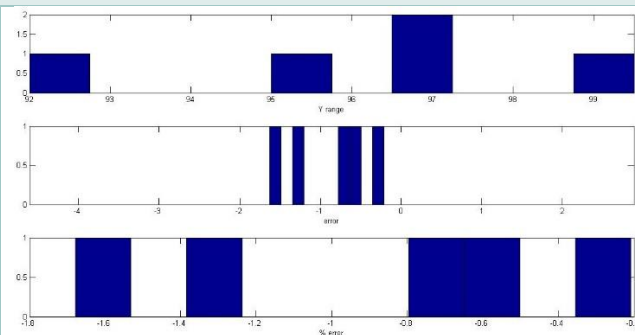
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



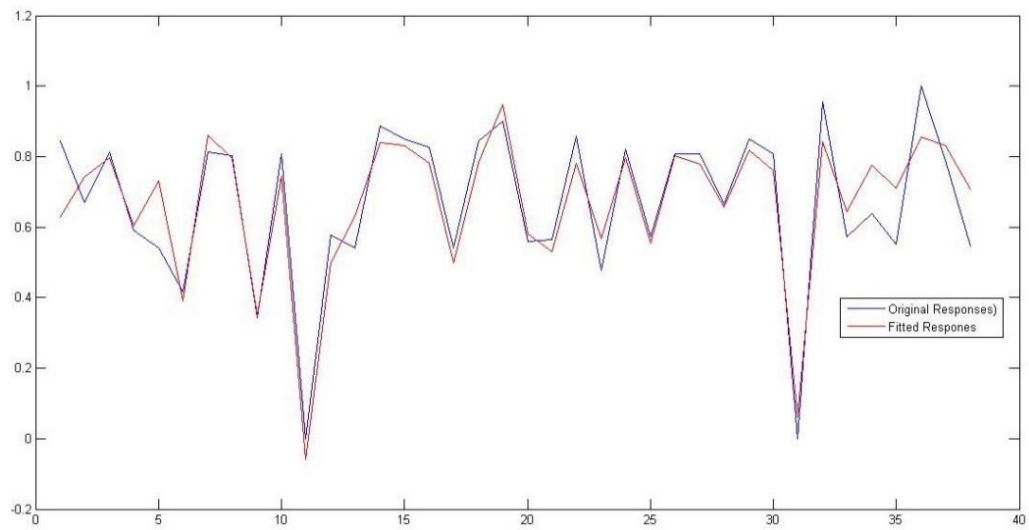
Ιστογράμμο εκπαίδευσης



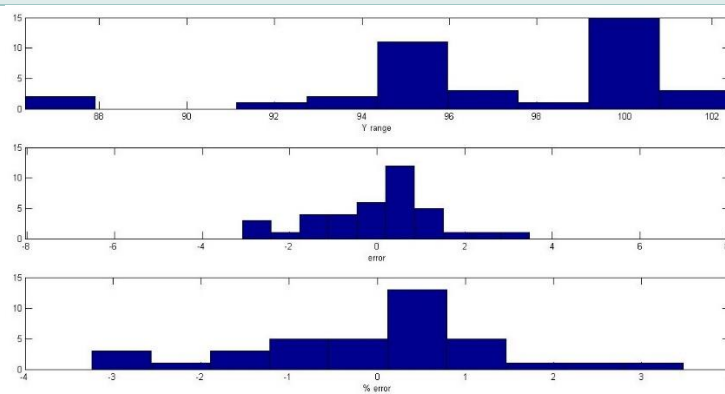
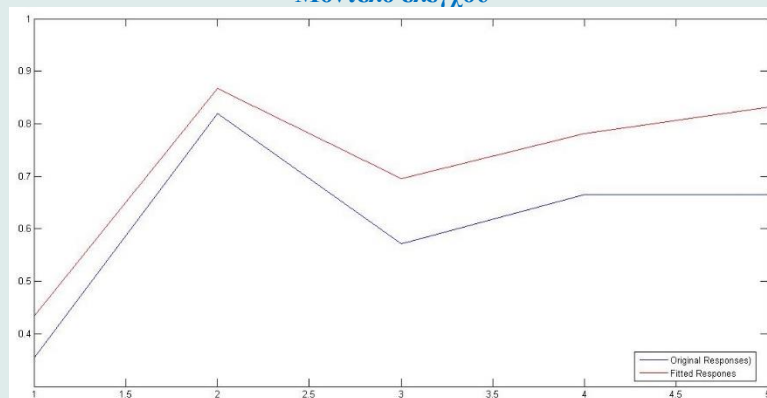
Ιστογράμμο ελέγχου

Εκπαίδευση & Έλεγχος

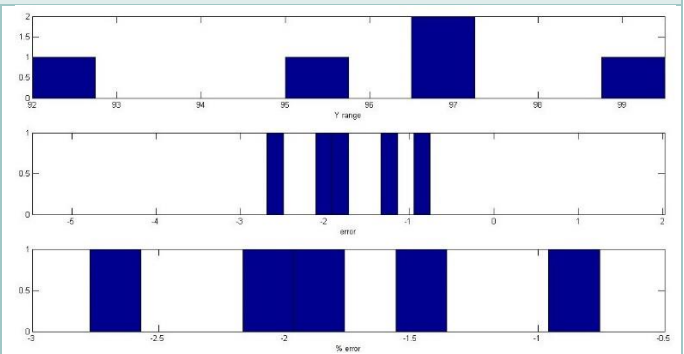
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



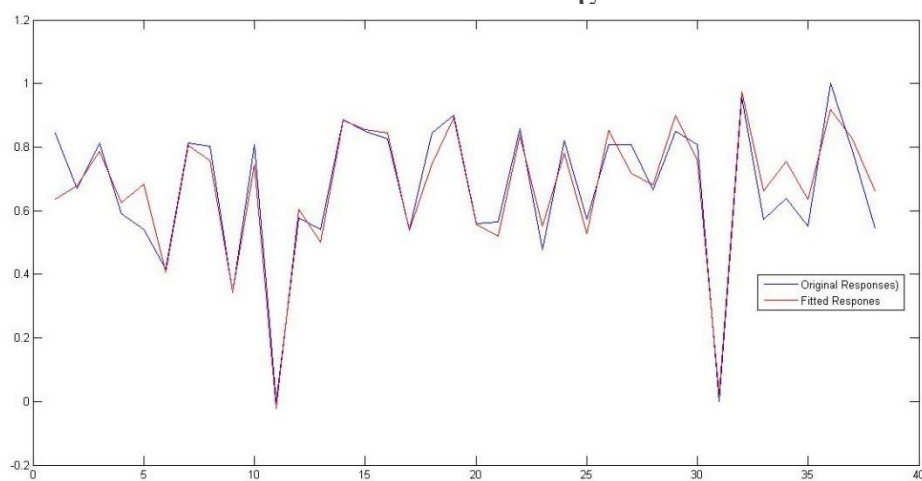
Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



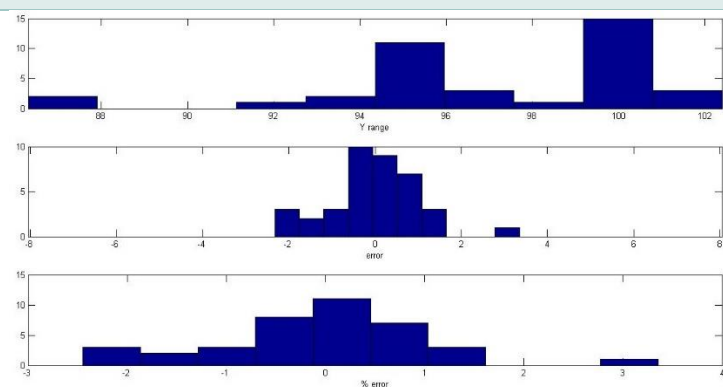
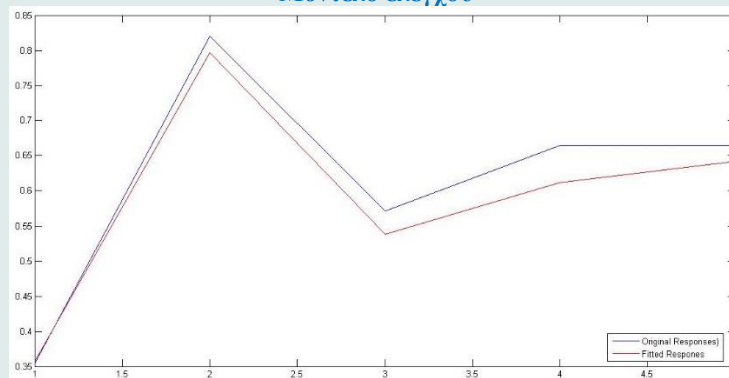
Ιστόγραμμα ελέγχου

Εκπαίδευση & Έλεγχος

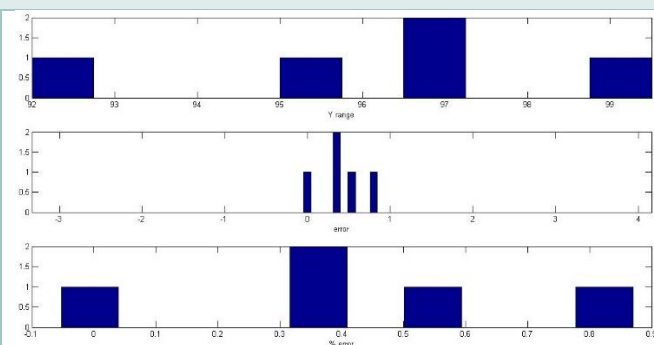
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης

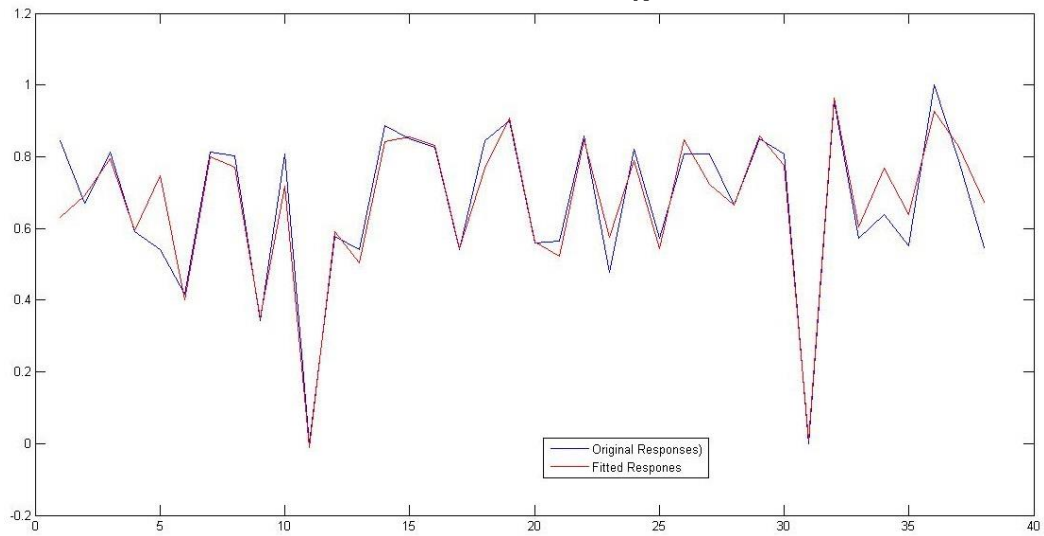


Ιστογράμμο ελέγχου

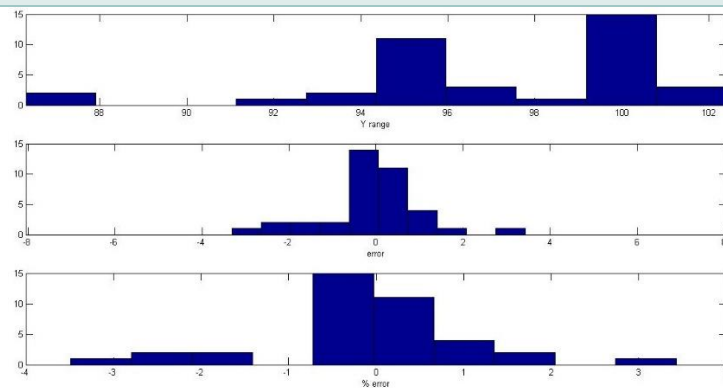
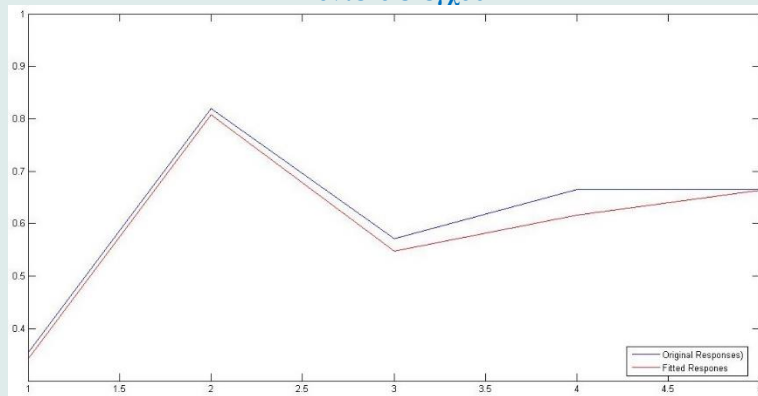
PCR 10N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

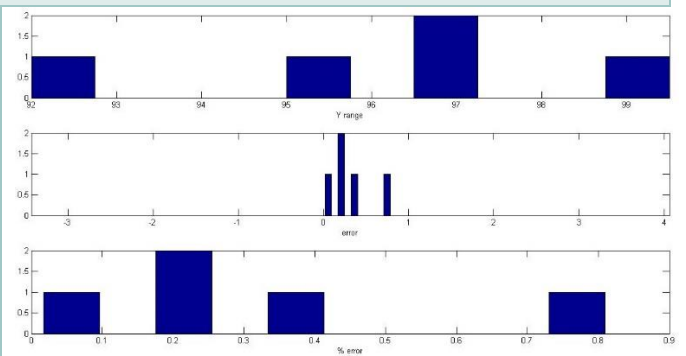
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



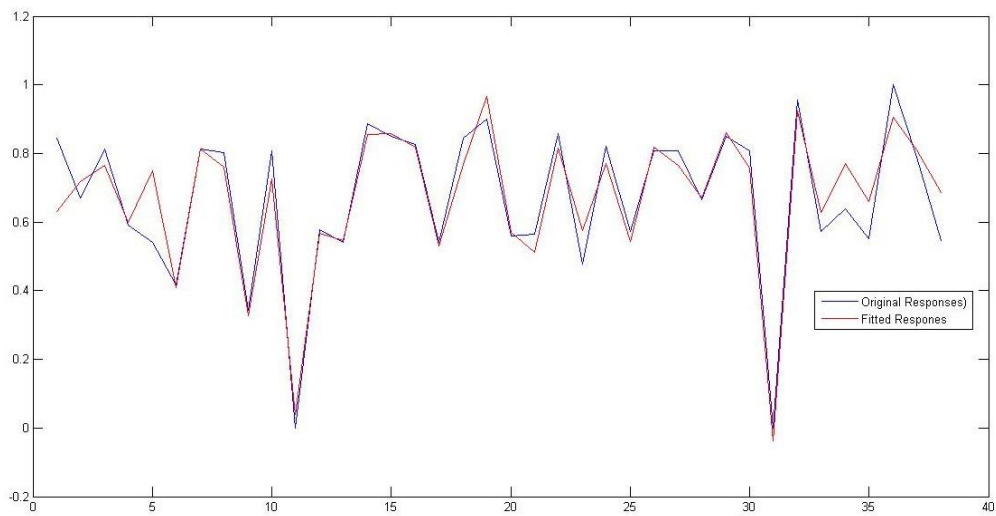
Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



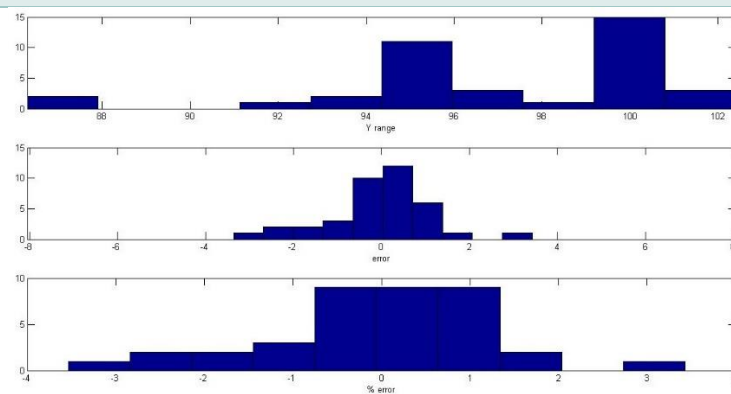
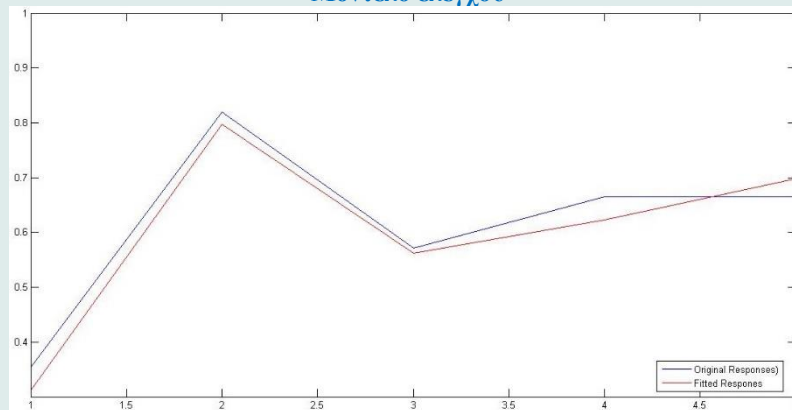
Ιστόγραμμα ελέγχου

Εκπαίδευση & Έλεγχος

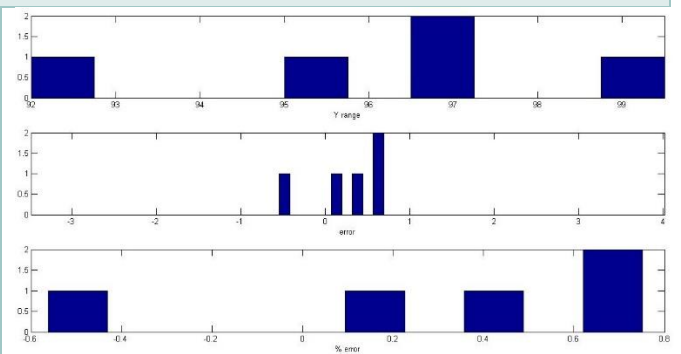
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

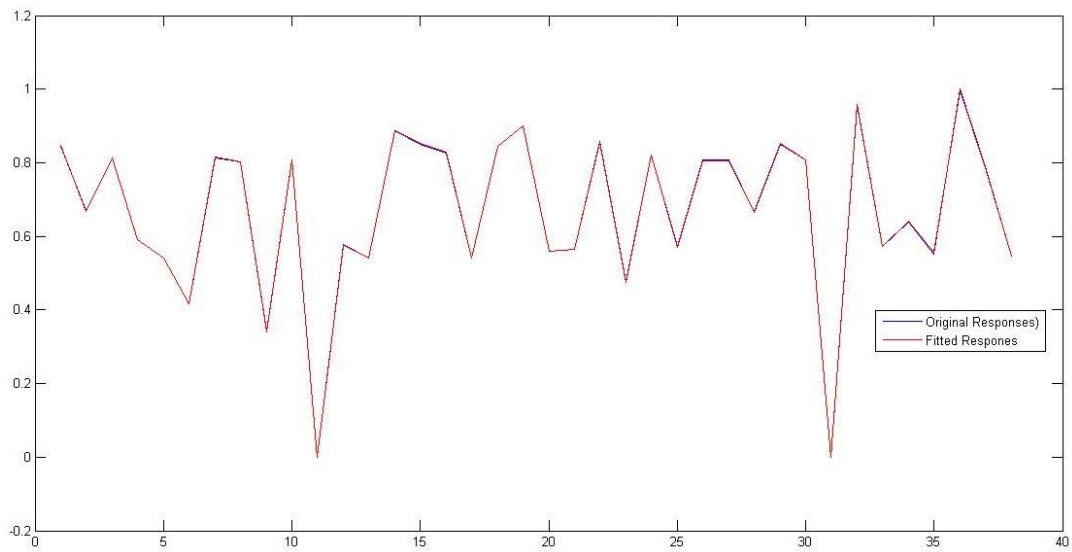


Ιστόγραμμα ελέγχου

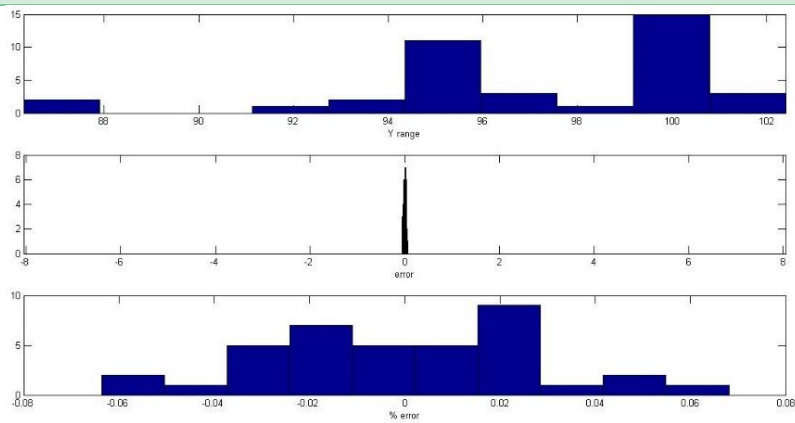
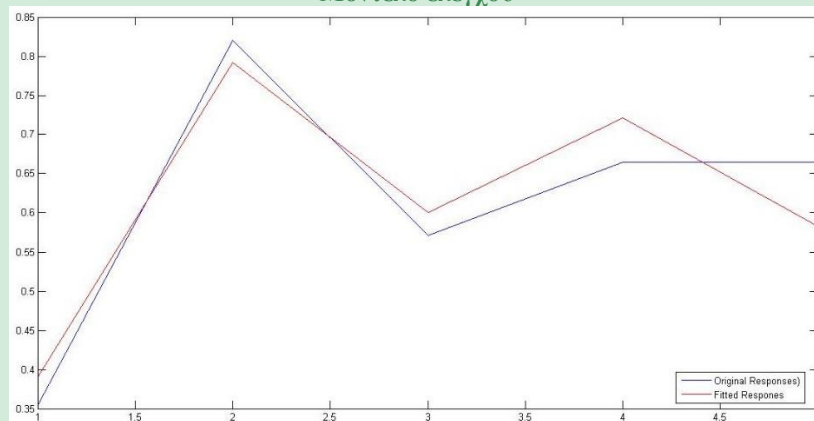
PLS 1N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

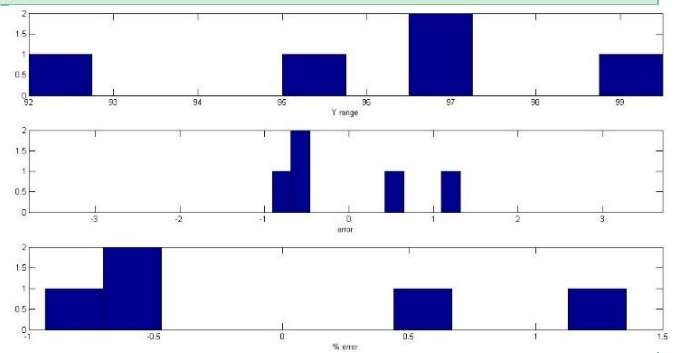
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

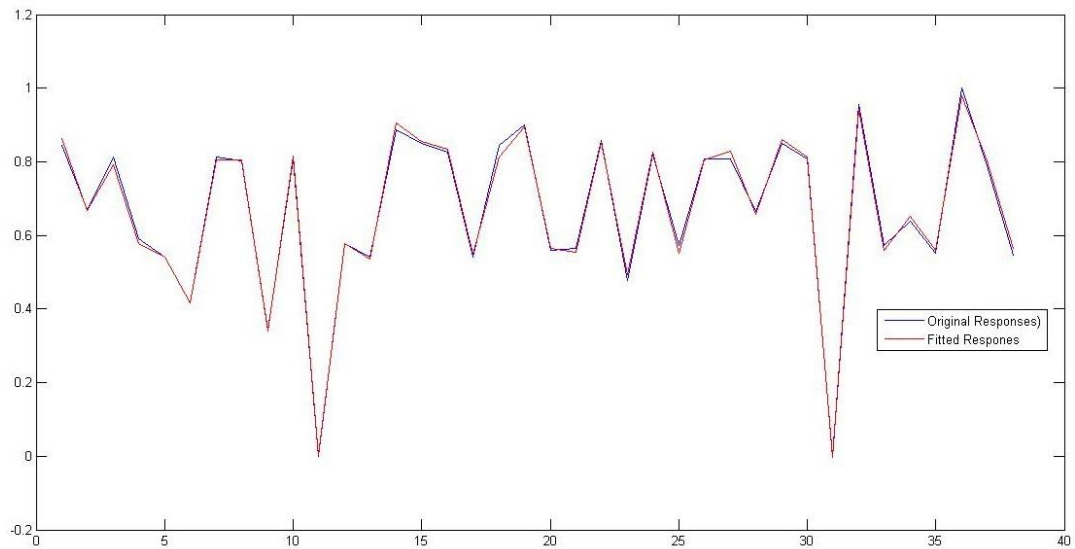


Ιστόγραμμα ελέγχου

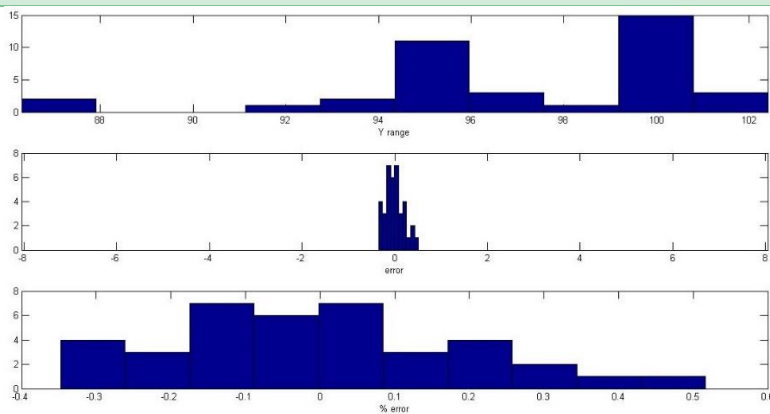
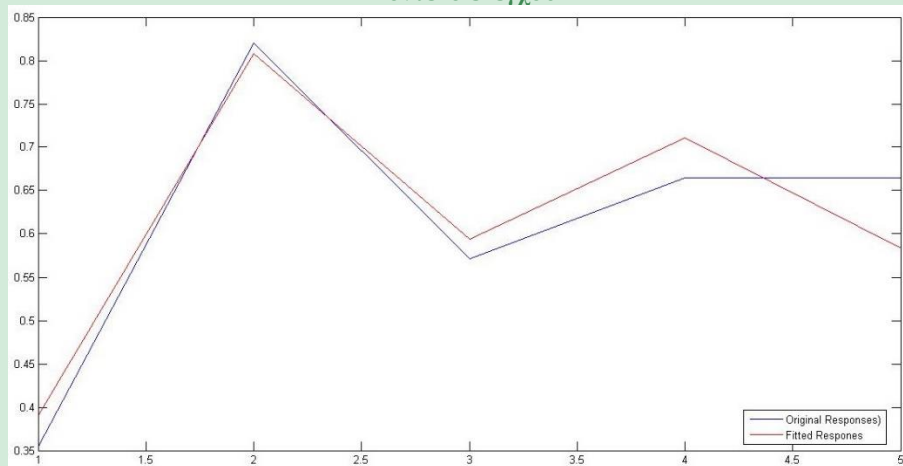
PLS 2N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

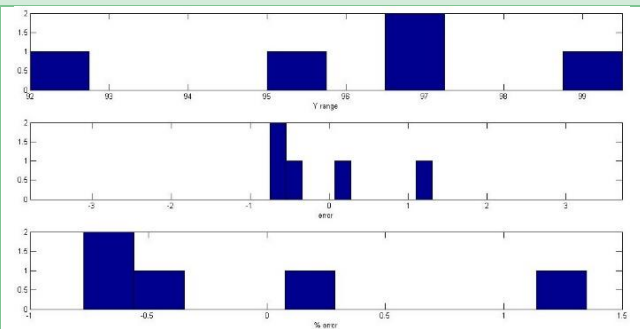
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

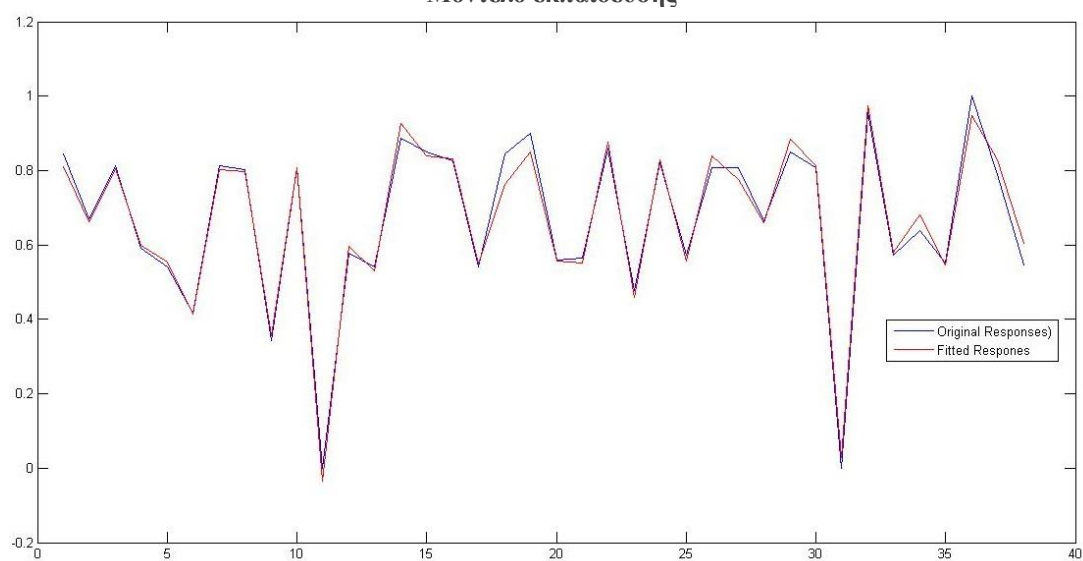


Ιστόγραμμα ελέγχου

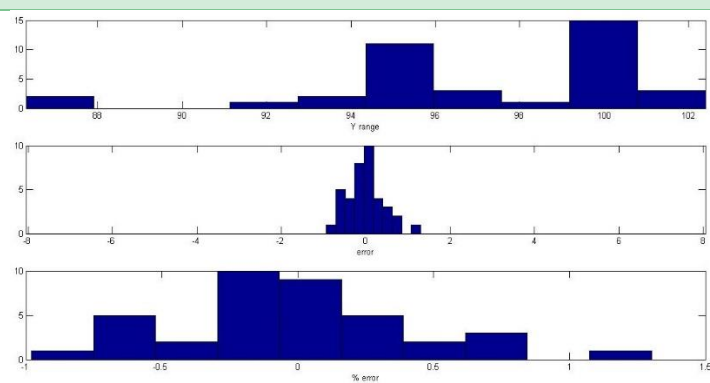
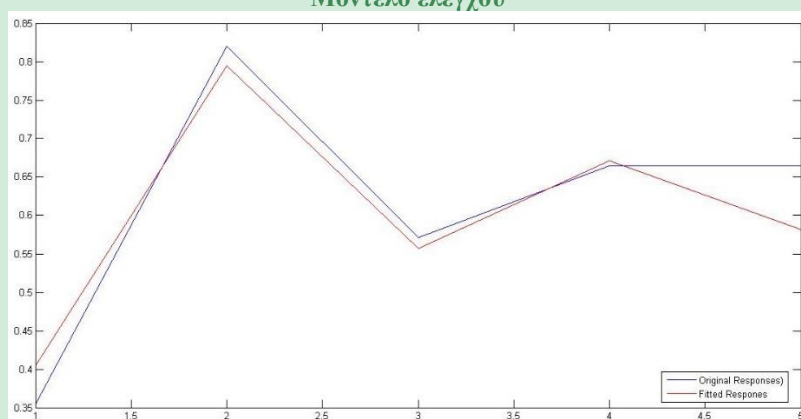
PLS 3N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

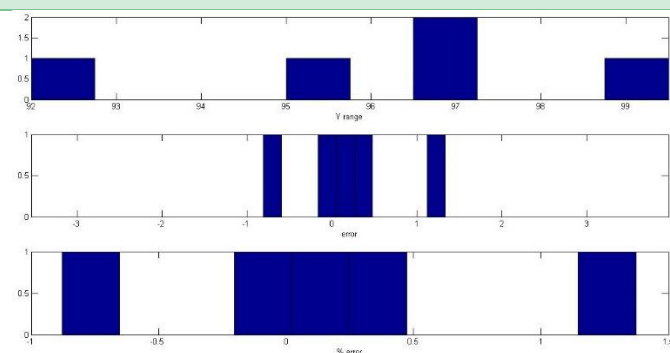
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

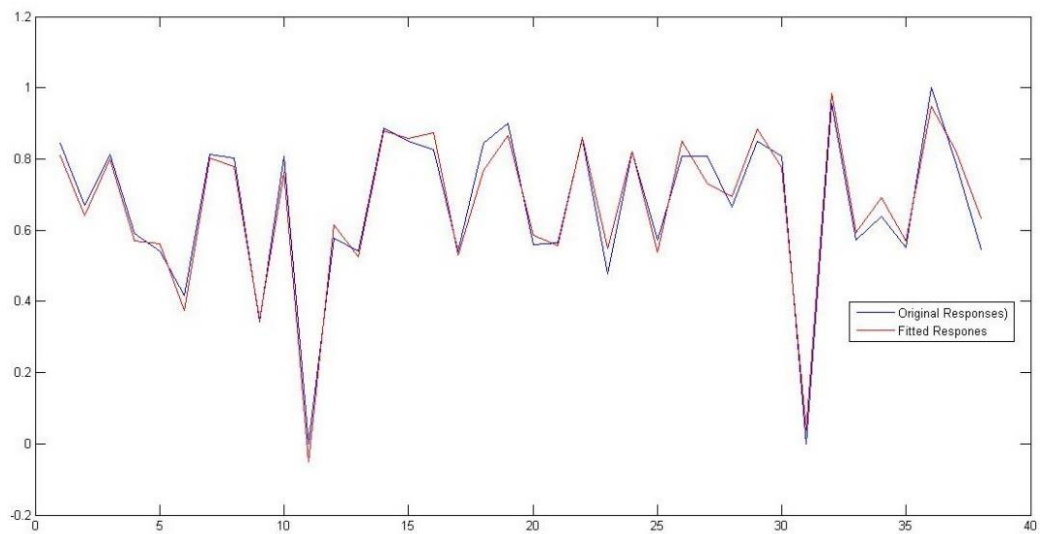


Ιστόγραμμα ελέγχου

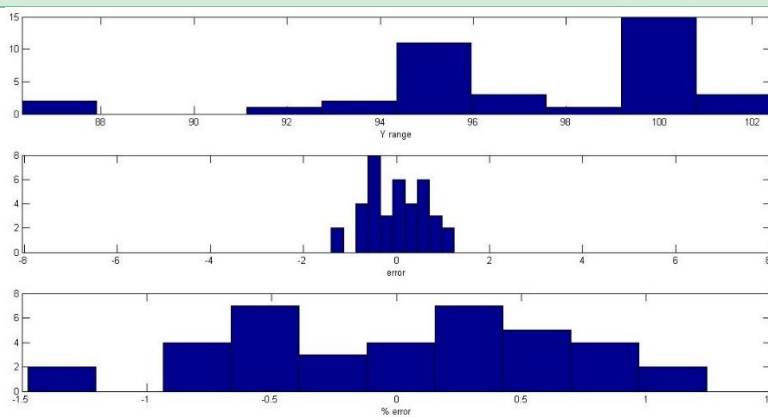
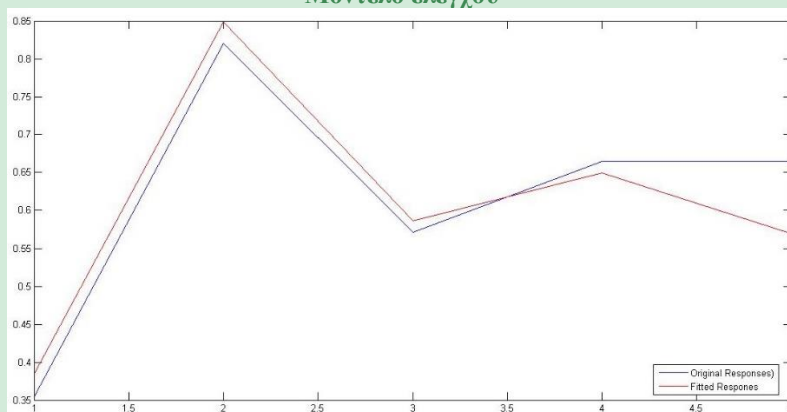
PLS 4N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

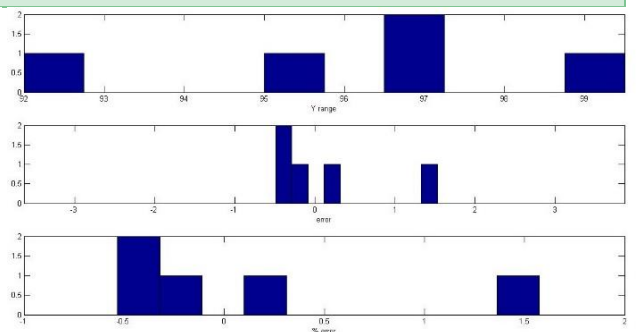
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

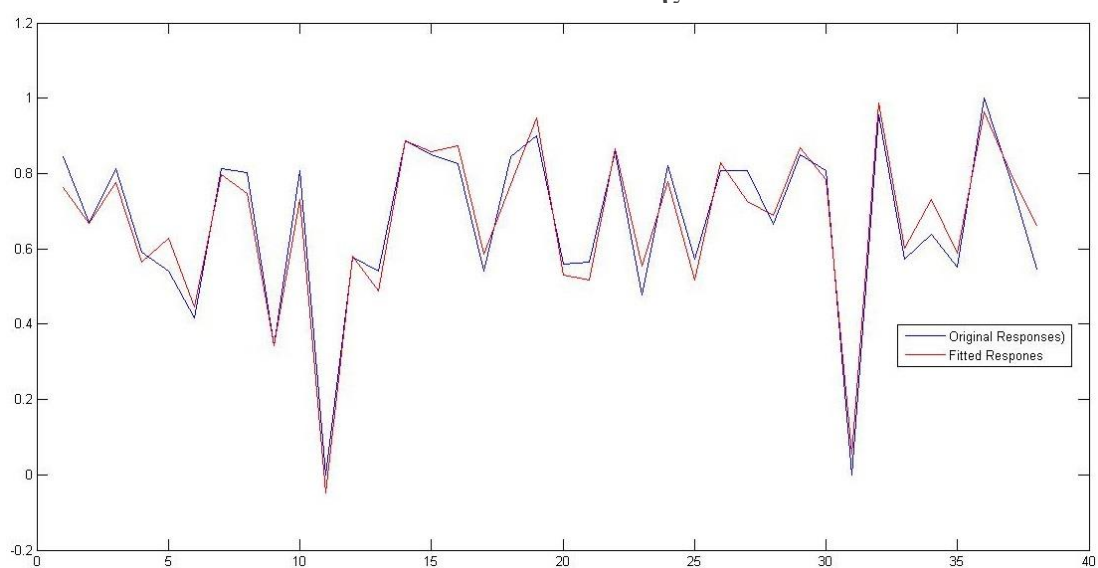


Ιστόγραμμα ελέγχου

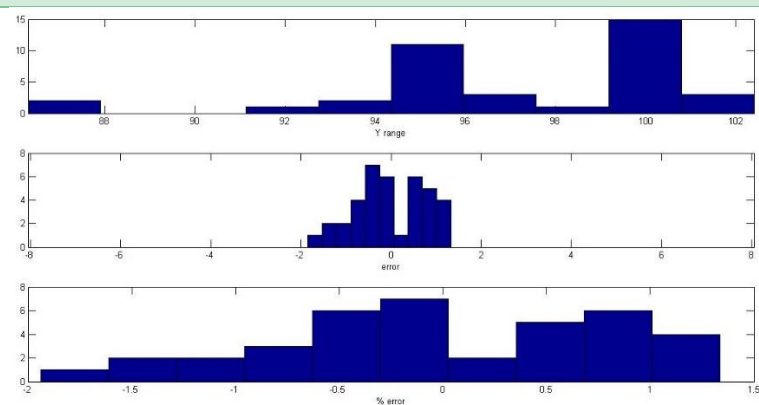
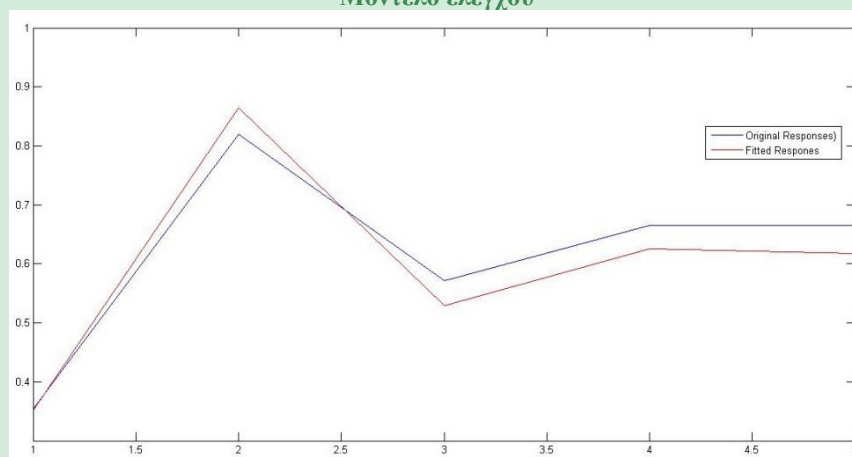
PLS 5N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

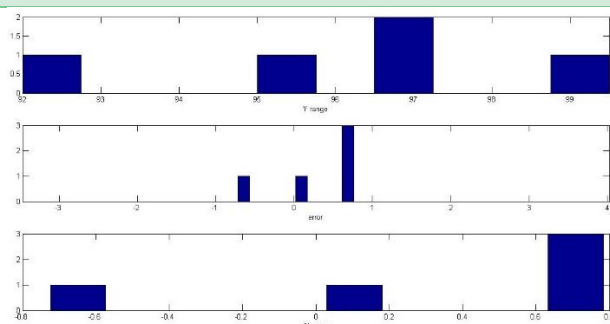
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης

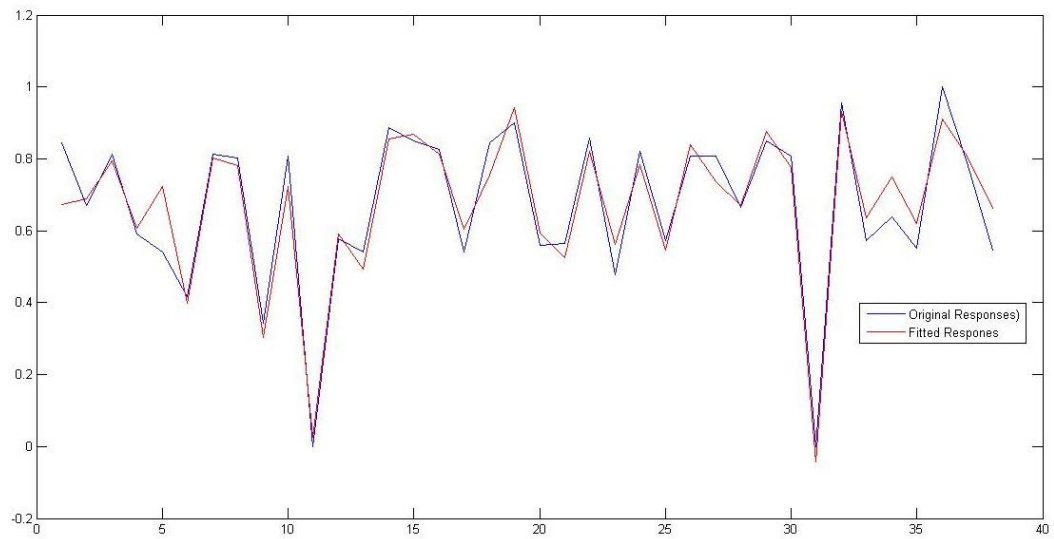


Ιστογράμμο ελέγχου

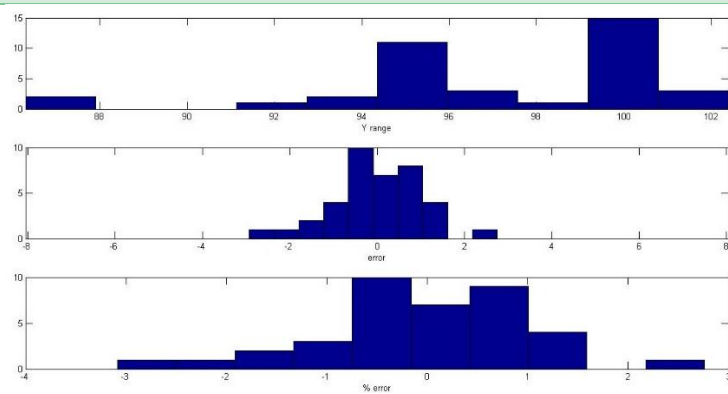
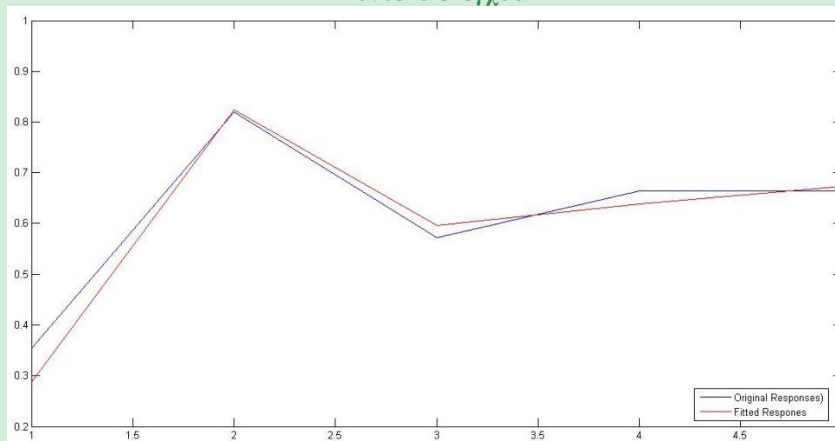
PLS 6N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

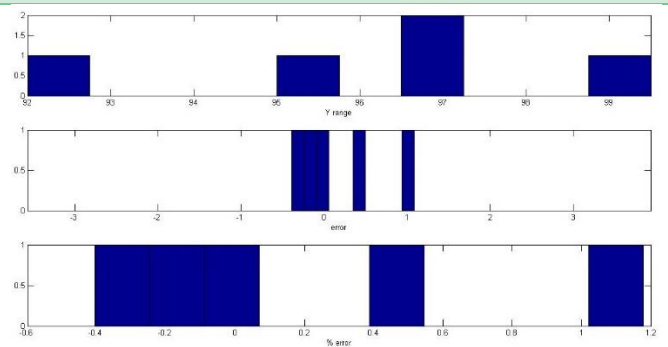
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης

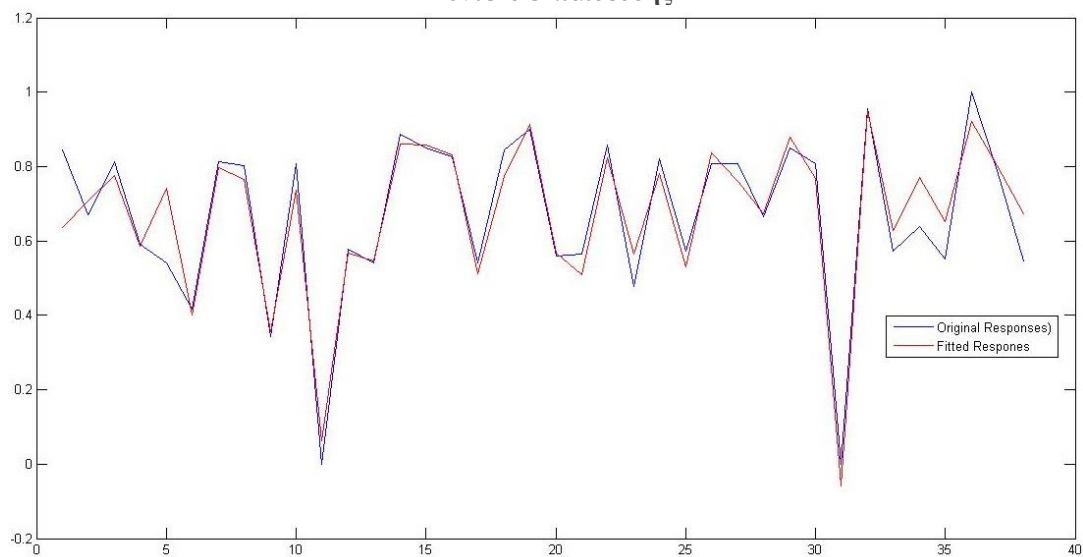


Ιστογράμμο ελέγχου

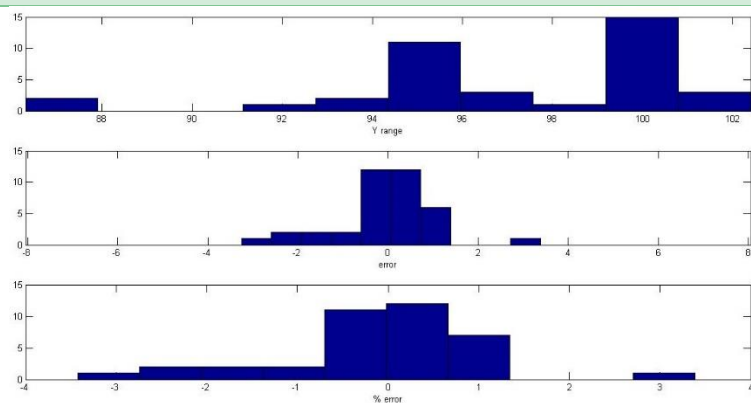
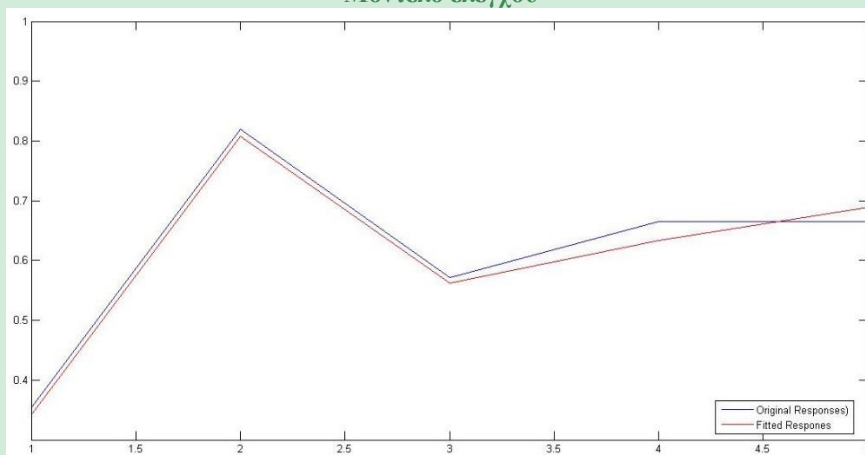
PLS 7N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

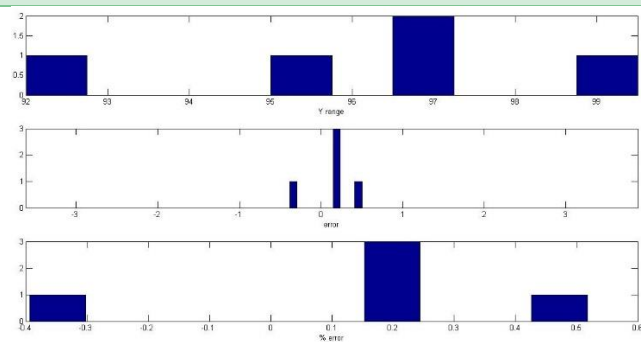
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



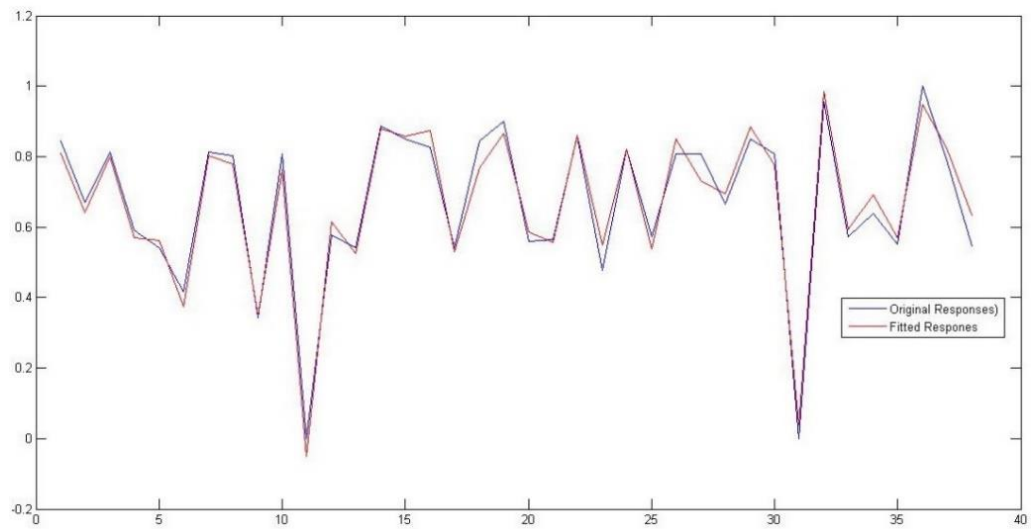
Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



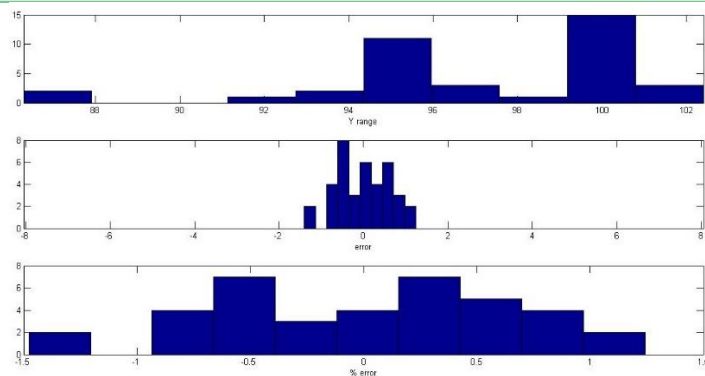
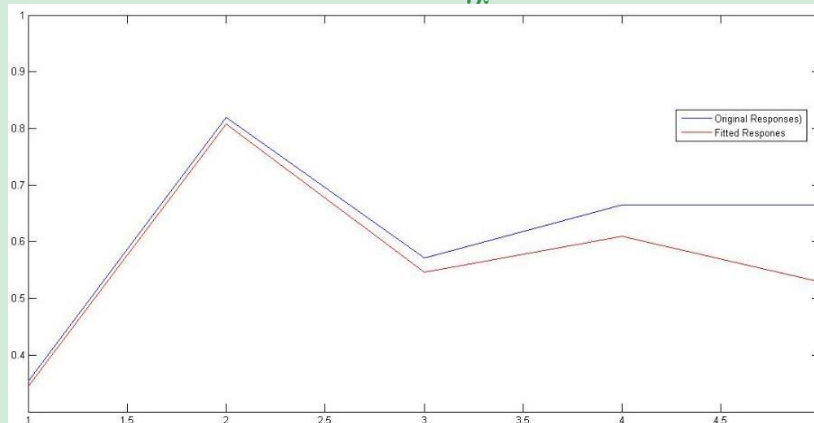
Ιστόγραμμα ελέγχου

Εκπαίδευση & Έλεγχος

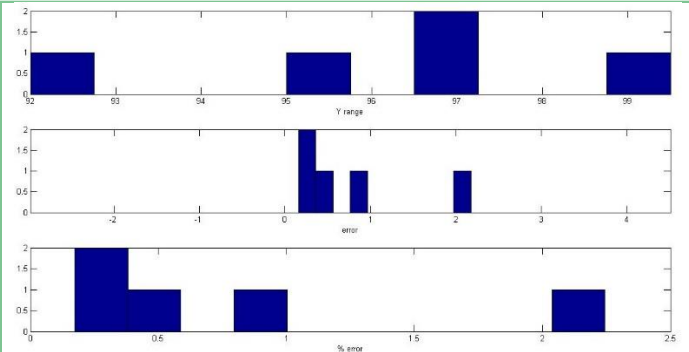
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

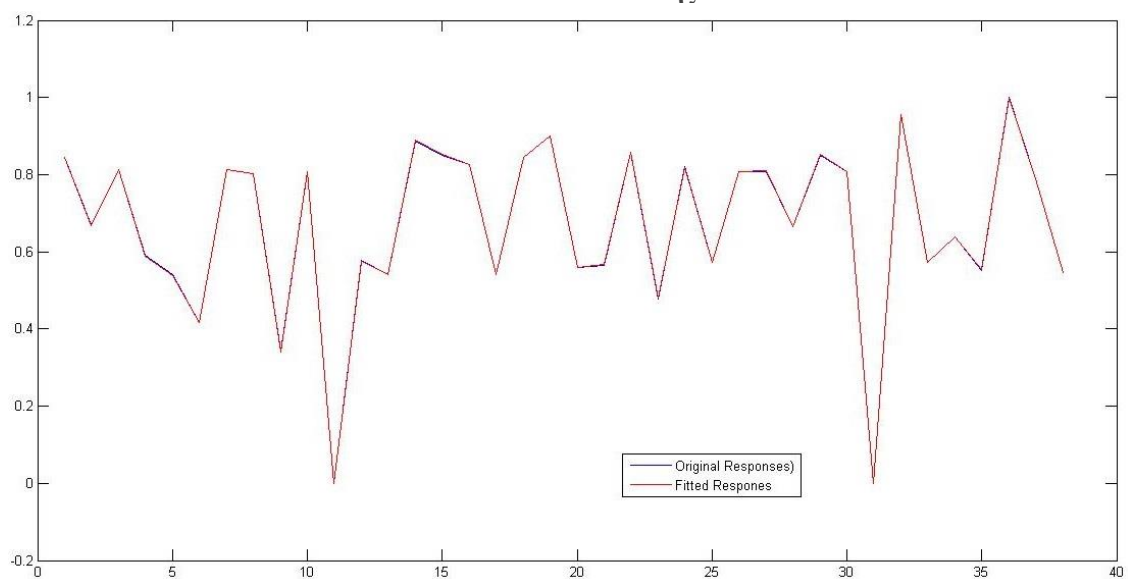


Ιστόγραμμα ελέγχου

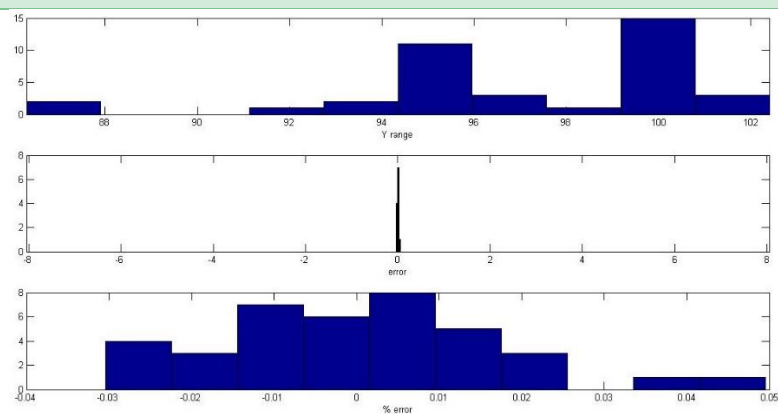
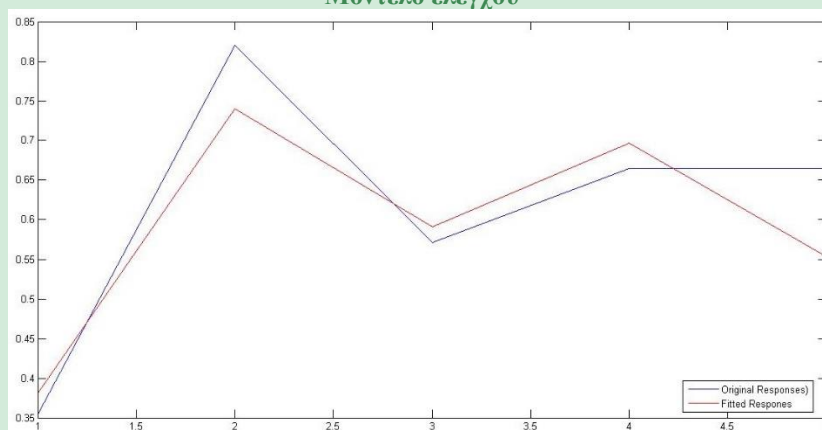
PLS 9N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

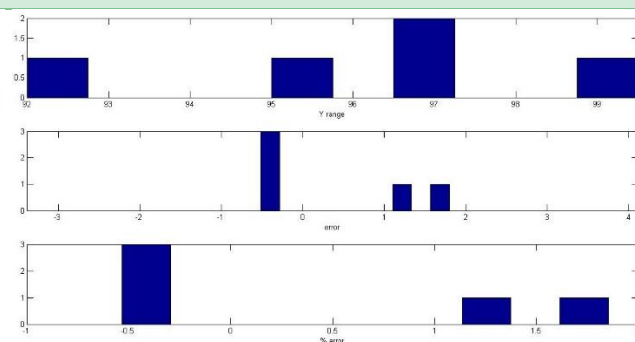
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστόγραμμα εκπαίδευσης

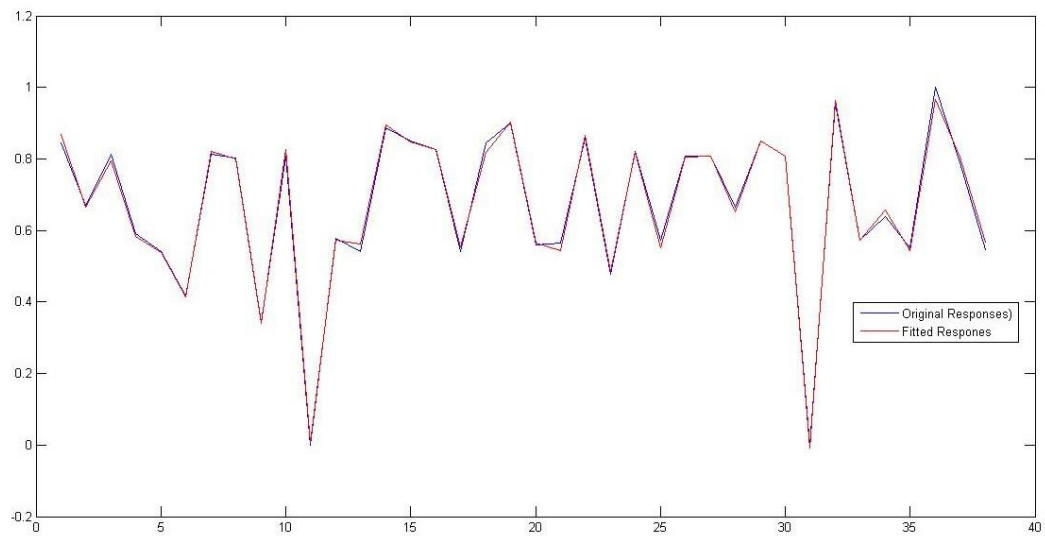


Ιστόγραμμα ελέγχου

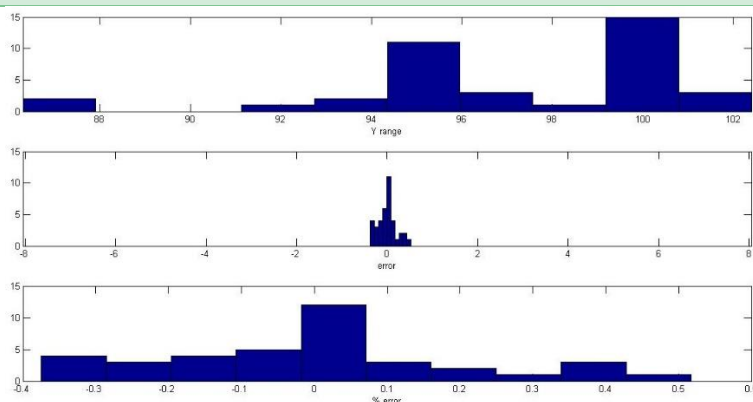
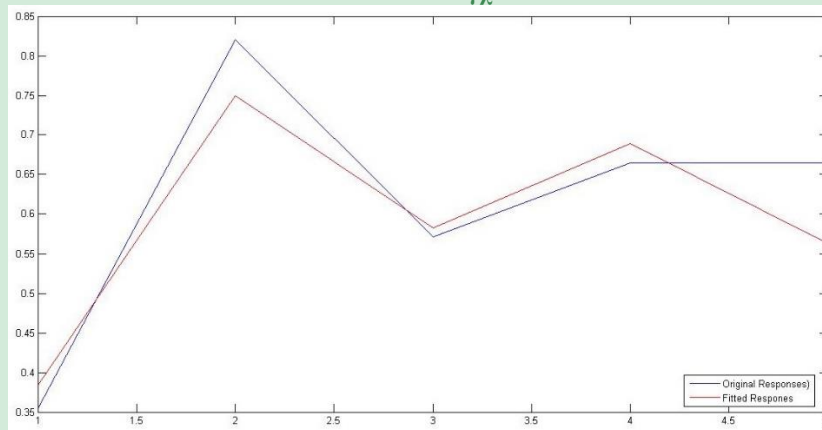
PLS 10N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

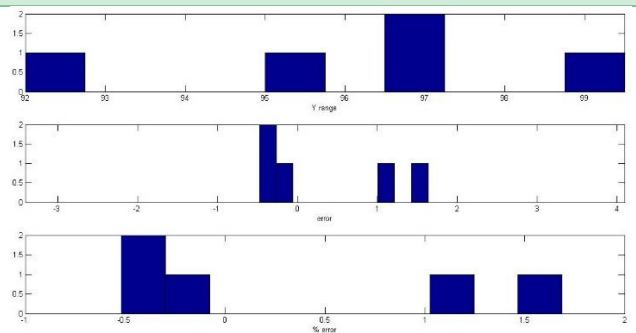
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης

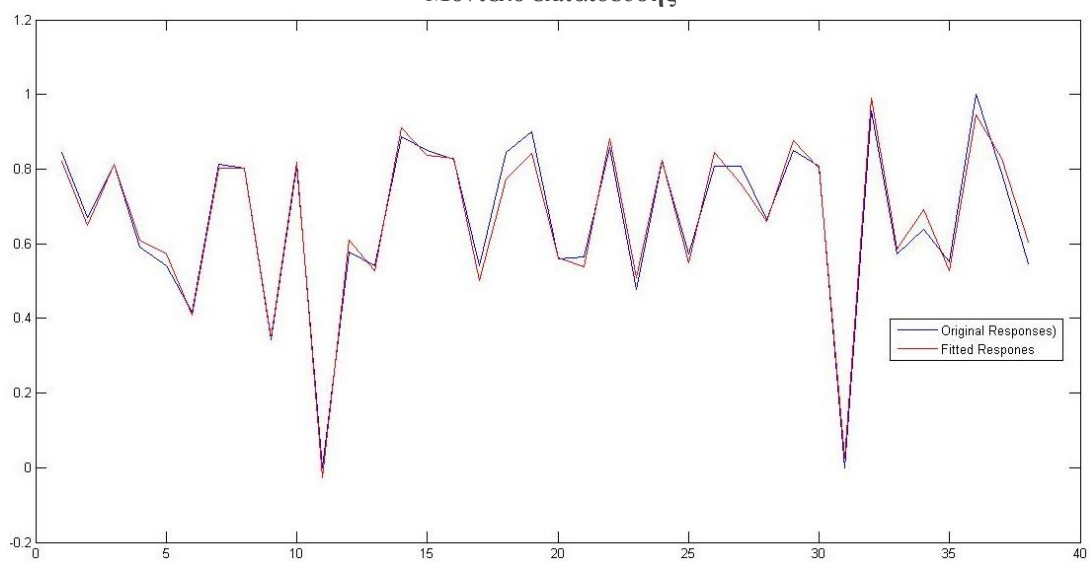


Ιστογράμμο ελέγχου

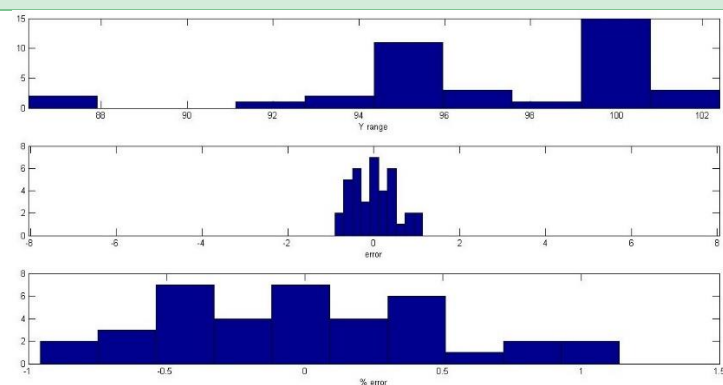
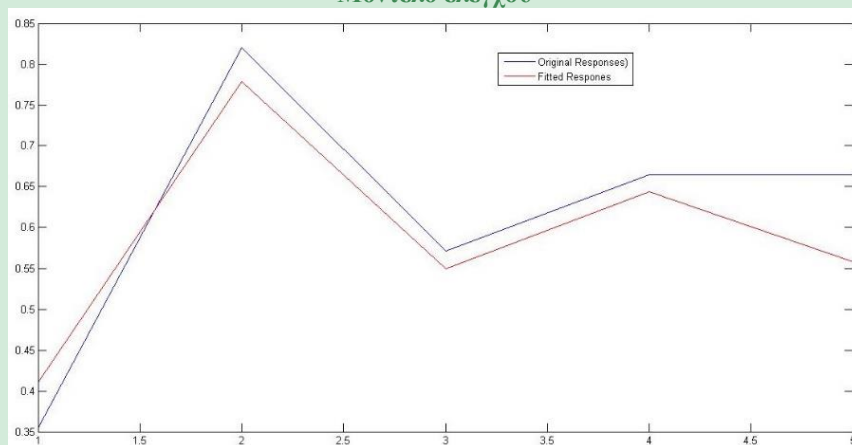
PLS 11N

Εκπαίδευση & Έλεγχος

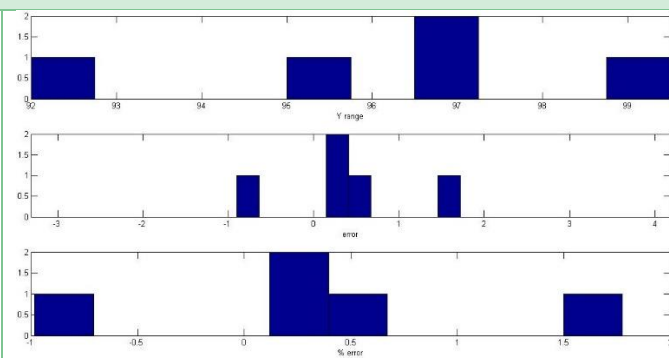
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



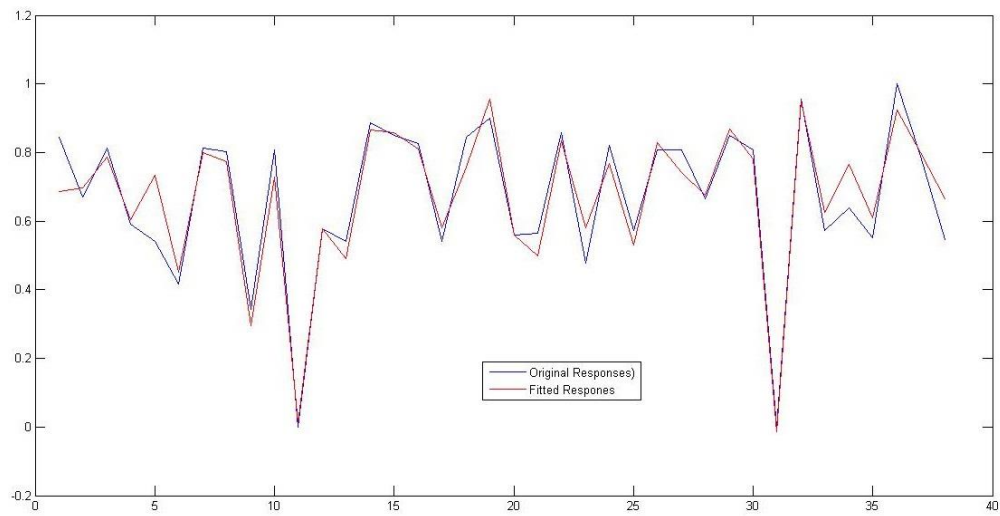
Ιστόγραμμα εκπαίδευσης



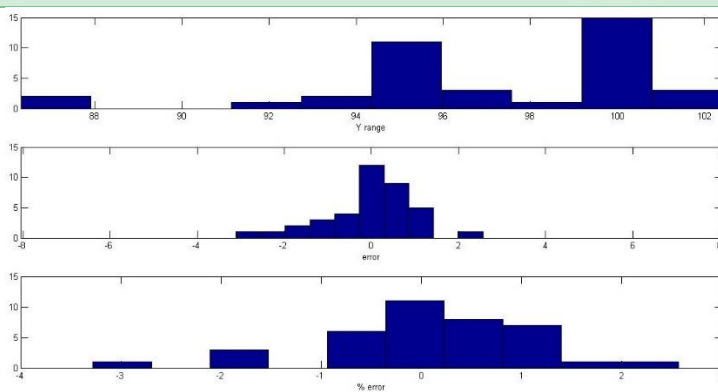
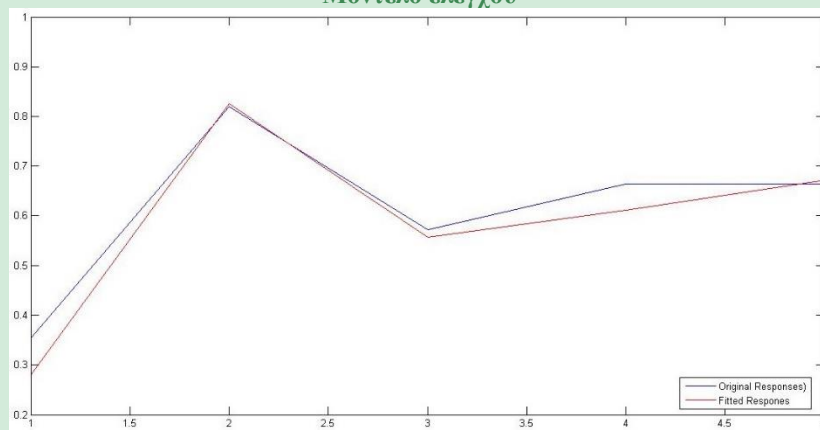
Ιστόγραμμα ελέγχου

Εκπαίδευση & Έλεγχος

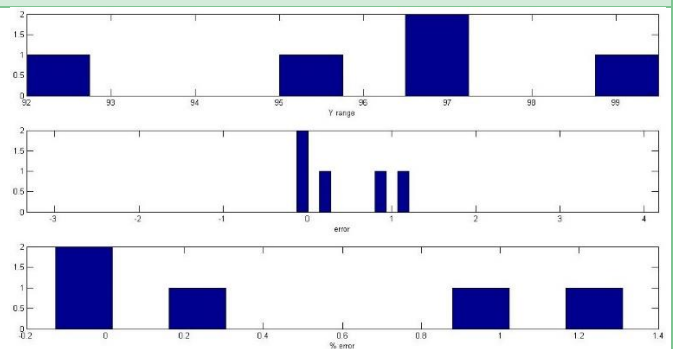
Μοντέλο εκπαίδευσης



Μοντέλο ελέγχου



Ιστογράμμο εκπαίδευσης



Ιστογράμμο ελέγχου