



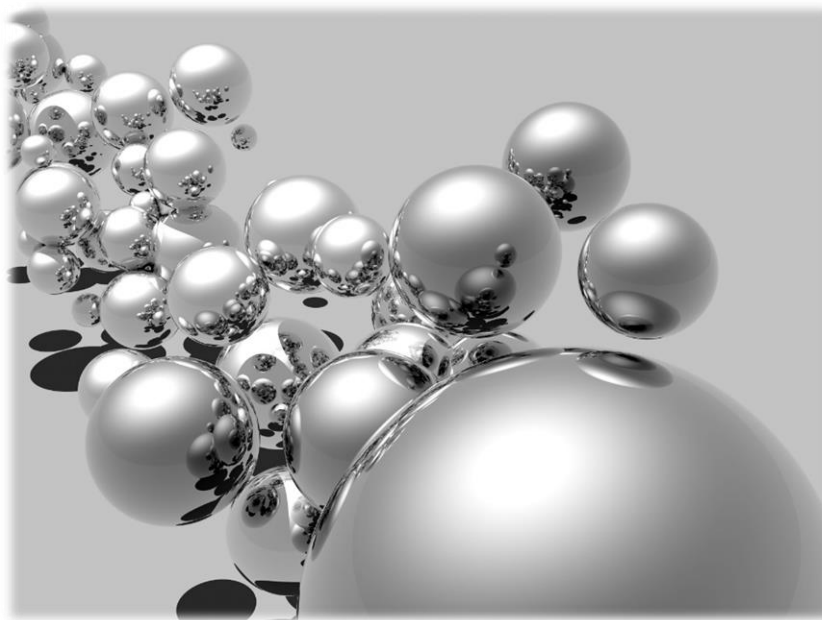
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και
Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καρδαμάκη Αργυρή



Προτυποποίηση και προβλεπτικός έλεγχος
διεργασιών παραγωγής νανοϋλικών

Επιβλέπων καθηγητής: Χ. Σαρίμβεης

Αθήνα, Οκτώβριος 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Αυτόματης Ρύθμισης και Πληροφορικής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.) κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου 2020 έως τον Οκτώβριο 2021.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Χαράλαμπο Σαρίμβη, Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου το συγκεκριμένο θέμα και για την υποστήριξη και καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κ. Αθανάσιο Νικολακόπουλο και στον κ. Φίλιππο Δογάνη, μέλη του εργαστηριακού διδακτικού προσωπικού (Ε.ΔΙ.Π.) στο Ε.Μ.Π., οι οποίοι με στήριξαν σε όλες τις δυσκολίες που προέκυψαν κατά την διάρκεια αυτού του δύσκολου εγχειρήματος και η βοήθεια τους ήταν πολύτιμη προκειμένου να ολοκληρωθεί η συγγραφή της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου σε κάθε βήμα μέχρι το τέλος.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περιεχόμενα	ii
Περίληψη	iv
Abstract	vi
Ευρετήριο εικόνων.....	viii
Ευρετήριο Διαγραμμάτων	ix
Ευρετήριο Πινάκων.....	x
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Εφαρμογές νανοσωματιδίων Ag	1
1.1.1. Υγεία και ιατρική.....	2
1.1.2. Περιβάλλον	5
1.1.3. Άλλοι τομείς	7
1.2. Μέθοδοι παραγωγής.....	7
1.2.1. Φυσική μέθοδος	9
1.2.2. Χημική μέθοδος	9
1.2.3. Βιολογική μέθοδος	10
1.3. Μηχανισμοί και στάδια αντίδρασης	11
1.3.1. Μηχανισμός La Mer	12
1.3.2. Ωρίμανση Ostwald	13
1.3.3. Μηχανισμός δύο σταδίων Finke-Watzky.....	14
1.3.4. Συνένωση και προσανατολισμένη συγκόλληση.....	15
1.3.5. Ενδοσωματιδιακή ανάπτυξη	15
1.4. Ασφάλεια και τοξικότητα.....	16
1.5. Συστήματα παρακολούθησης και ρύθμισης	18
Κεφάλαιο 2. Μοντελοποίηση διεργασίας παραγωγής ν.σ. Ag.....	21
2.1. Περιγραφή διεργασίας	21
2.1.1. Πειραματική διάταξη.....	21
2.1.2. Μηχανισμός παραγωγής νανοσωματιδίων.....	23
2.1.3. Κινητικές παράμετροι διεργασίας.....	24
2.2. Εξισώσεις μοντέλου βασικών αρχών.....	27
2.2.1. Ισοζύγια μάζας.....	28

2.2.2.	Ισοζύγιο ενέργειας.....	32
2.3.	Ανάπτυξη και υλοποίηση μοντέλων για την προσομοίωση και ρύθμιση της διεργασίας.....	33
2.3.1.	Ανάπτυξη μοντέλου βασικών αρχών (first principles) για τη μόνιμη κατάσταση.....	34
2.3.2.	Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου σε Aspen Plus Dynamics	40
2.3.3.	Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου νευρωνικού δικτύου από δεδομένα εισόδου-εξόδου ...	42
Κεφάλαιο 3. Ανάπτυξη συστήματος ελέγχου διεργασίας παραγωγής νανοϋλικών		63
3.1.	Γενικά στοιχεία για MPC.....	63
3.1.1.	Στρατηγική ρύθμισης προβλεπτικού μοντέλου.....	64
3.1.2.	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	66
3.1.3.	Εφαρμογές MPC στην βιομηχανία.....	68
3.2.	Ρύθμιση συστήματος παραγωγής μέσω MPC.....	69
3.2.1.	Διαμόρφωση προβλήματος βελτιστοποίησης	70
3.2.2.	Επιλογή σχεδιαστικών παραμέτρων.....	75
3.2.3.	Ρύθμιση μιας μεταβλητής εξόδου	81
3.2.4.	Ρύθμιση δύο μεταβλητών εξόδου	111
Συμπεράσματα.....		120
Βιβλιογραφία.....		122

Περίληψη

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας επιχειρείται η ανάπτυξη ενός ρυθμιστή προβλεπτικού ελέγχου (Model Predictive Control, MPC) σε περιβάλλον *Simulink-Matlab* με στόχο την αυτόματη ρύθμιση μιας διεργασίας παραγωγής νανοσωματιδίων Ag διαμέτρων 50 και 100 nm σε πραγματικό χρόνο, η οποία προσομοιώνεται στο περιβάλλον *Aspen Plus Dynamics*. Σύμφωνα με την εσωτερική δομή του MPC, απαραίτητη προϋπόθεση για το σχεδιασμό του ρυθμιστή είναι η ύπαρξη ενός μοντέλου που να μπορεί να περιγράψει τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιείται καταρχήν εκπαίδευση νευρωνικού δικτύου σε ένα σύνολο δεδομένων που παρήχθησαν με εφαρμογή βηματικών επιβολών στις μεταβλητές εισόδου της διεργασίας. Το νευρωνικό δίκτυο που παράγεται μπορεί να περιγράψει με πολύ μεγάλη ακρίβεια την μόνιμη κατάσταση και να εκτιμήσει τη δυναμική επίδραση των μεταβλητών εισόδου στο σύστημα σε ικανοποιητικό βαθμό. Με πρότυπο το μοντέλο του νευρωνικού δικτύου, αναπτύσσονται στη συνέχεια γραμμικά δυναμικά μοντέλα γύρω από τη μόνιμη κατάσταση, τα οποία ενσωματώνονται σε δομές ρύθμισης MPC με μία ή δύο ρυθμιζόμενες μεταβλητές. Στην πρώτη περίπτωση που εξετάστηκε, η ρυθμιζόμενη μεταβλητή εξόδου είναι η μαζική ροή των παραγόμενων νανοσωματιδίων διαμέτρου 50 nm και ζητούμενο είναι η διατήρηση της στην τιμή της αρχικής μόνιμης κατάστασης απορρίπτοντας την εμφάνιση πιθανών διαταραχών. Εξετάζεται ξεχωριστά η περίπτωση μετρήσιμων και μη μετρήσιμων διαταραχών και γίνεται αξιολόγηση του συστήματος ρύθμισης μέσω σύνδεσής του με την προσομοίωση του συστήματος στο *Aspen Plus Dynamics*. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ρυθμιστές που παράγονται στις δύο περιπτώσεις είναι λειτουργικοί και πετυχαίνουν τον στόχο τους, υπερέχει όμως ως προς την ταχύτητα και την ευρωστία ο ρυθμιστής που θεωρεί μη μετρήσιμες τις διαταραχές. Στην περίπτωση της πολυμεταβλητής ρύθμισης μελετάται η δυνατότητα ρύθμισης της συνολικής μετατροπής του Ag σε νανοσωματίδια και της κατανομής του σε νανοσωματίδια μεγεθών 50 nm και 100nm.

Εξετάζεται μόνο η περίπτωση μη μετρήσιμων διαταραχών και παράγεται ένας λειτουργικός ρυθμιστής που διακρίνεται τόσο για την ταχύτητα όσο και για την ευρωστία του.

Abstract

This diploma thesis addresses the challenge of producing an MPC controller in Simulink-Matlab software to achieve automated control of a process of silver nanoparticles (Ag NPs) synthesis with diameters of 50 and 100 nm. According to the standard structure of an MPC, a process model is required in order to describe the changes that occur in the system. To that end, a neural network is trained on a set of experimental data derived from a simulation of the process. The data is generated by a series of step tests on the input variables of *Aspen Plus Dynamics* dynamic model, which are set on each variable individually and then, on the entire set of variables simultaneously. The trained neural network can describe the states of the initial steady states with great precision but is constrained to work only in the area that was examined during the training. This neural network is used as a process model and is linked to a standard MPC controller in order to examine the control of one measured output individually and two measured outputs at once. In both cases, the streams of the process are linked to the network and the MPC by defining the volume flow rates as the manipulated variables and the compositions as the disturbances. The MPC uses an internal plant, linearized around an operating point describing the initial steady state and originating from the neural network. The measured output in the first instance is defined as the volume flow rate of Ag NPs with 50 nm diameter and the goal is to keep that variable to its initial steady state value in case of disturbances. Measured and unmeasured disturbances are studied separately and the final evaluation of the controller is carried out on the simulation by linking the MPC to the simulation environment in *Aspen Plus Dynamics*. The results of the evaluation show that the controllers created in both cases are functional and can achieve their primary goal of controlling the system but they do it in different ways depending on the type of disturbances occurring. More specifically, in the instance of unmeasured disturbances, the MPC controller seems to be faster and more robust due to wider training options whereas the MPC controller tackling measured disturbances required more time, mainly because of uncertainties in the internal plant. Finally, the case of training two measured outputs at the same time is examined and those outputs are the total conversion of Ag into

nanoparticles and the size distribution of the product as defined by the amount of Ag NPs with diameter 50 nm, which is the desired product, as compared to the total amount of Ag NPs. In this case, only unmeasured disturbances are studied and the result, again, is a functional MPC that combines speed and robustness. The above analysis is accompanied by the final conclusions.

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1. Βιομηχανικές εφαρμογές ναοσωματιδίων [23].....	2
Εικόνα 2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί αντιμικροβιακής δράσης των ν.σ. Ag [1].....	4
Εικόνα 3. Top-down και bottom-up προσέγγισης στην παραγωγή ναοσωματιδίων [26].....	8
Εικόνα 4. Σχεδιάγραμμα βασικών κατηγοριών μεθόδων παραγωγής ναοσωματιδίων Ag.....	8
Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού LaMer για την παραγωγή ν.σ. Ag [31].....	13
Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού La Mer [30].....	13
Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού ωρίμανσης Ostwald [30].....	14
Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού Finke-Watzky [30].....	15
Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση θεωρίας συνένωσης [30].....	15
Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση πιθανής τοξικής δράσης των ν.σ. Ag στον άνθρωπο [5].....	17
Εικόνα 11. Κύκλος ν.σ. Ag ανάμεσα σε άνθρωπο και περιβάλλον [34].....	17
Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής συστήματος ρύθμισης παραγωγής ν.σ. Ag [36].....	19
Εικόνα 13. Πλατφόρμα συστήματος παρακολούθησης και ρύθμισης διεργασίας ν.σ. Ag [36].....	19
Εικόνα 14. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης για την παραγωγή ν.σ. Ag.....	22
Εικόνα 15. Μηχανισμός παραγωγής ναοσωματιδίων [2].....	24
Εικόνα 16. Μηχανισμός σχηματισμού ναοσωματιδίων.....	25
Εικόνα 17. Ισοζύγιο μάζας ιόντων Ag +στο σύστημα.....	29
Εικόνα 18. Ισοζύγιο μάζας στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR).....	31
Εικόνα 19. Ισοζύγιο ενέργειας σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR).....	32
Εικόνα 20. Διάγραμμα ροής της εργασίας.....	34
Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής διεργασίας στην προσομοίωση μόνιμης κατάστασης στο Aspen Plus.....	37
Εικόνα 22. Περιβάλλον δυναμικού μοντέλου Aspen Plus Dynamics.....	41
Εικόνα 23. Αρχείο δυναμικής προσομοίωσης πολλαπλών μεταβολών Matlab-Simulink.....	47
Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση νευρωνικού δικτύου.....	49
Εικόνα 25. Αρχική οθόνη εργαλείου ntstool του Matlab.....	50
Εικόνα 26. Πληροφορίες δεδομένων για την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου.....	51
Εικόνα 27. Επιμερισμός δεδομένων κατά την εκπαίδευση.....	52
Εικόνα 28. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας MPC [43].....	65
Εικόνα 29. Διάγραμμα ροής λειτουργίας MPC [43].....	66
Εικόνα 30. Εφαρμογές MPC στην βιομηχανία.....	69
Εικόνα 31. Διάγραμμα σύνδεσης δικτύου με MPC για την εκπαίδευση σε MD.....	83
Εικόνα 32. Εκπαίδευση ρυθμιστή A με MD +20% στο TA_W.....	84
Εικόνα 33. Εκπαίδευση ρυθμιστή B με MD +20% στο TA_W.....	85
Εικόνα 34. Εκπαίδευση ρυθμιστή Γ με MD +20% στο TA_W.....	86
Εικόνα 35. Διάγραμμα σύνδεσης δ.μ. Aspen Dynamics με MPC για τον έλεγχο σε MD.....	87
Εικόνα 36. Διάγραμμα σύνδεσης δικτύου με MPC για την εκπαίδευση σε UD.....	98
Εικόνα 37. Εκπαίδευση ρυθμιστή A με UD +20% στο TA_W.....	99
Εικόνα 38. Εκπαίδευση ρυθμιστή B με UD +20% στο TA_W.....	100
Εικόνα 39. Εκπαίδευση ρυθμιστή Γ με UD +20% στο TA_W.....	100
Εικόνα 40. Διάγραμμα σύνδεσης δ.μ. Aspen Dynamics με MPC για τον έλεγχο σε UD.....	101
Εικόνα 41. Διάγραμμα σύνδεσης δικτύου με MPC για την εκπαίδευση σε UD σε 2 MO.....	112
Εικόνα 42. Διάγραμμα σύνδεσης δ.μ. Aspen Dynamics με MPC για την εκπαίδευση σε UD σε 2 MO.....	113

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Σήματα επιβολών στο δυναμικό μοντέλο Aspen Plus Dynamics για την ταυτοποίηση του συστήματος.....	46
Διάγραμμα 2. Ιστόγραμμα αποκλίσεων νευρωνικού δικτύου.....	55
Διάγραμμα 3. Αποτελέσματα και αποκλίσεις στον υπολογισμό της μαζικής ροής AG στο τελικό προϊόν.....	56
Διάγραμμα 4. Αυτοσυσχέτιση σφάλματος για τη μαζική ροή του AG στο τελικό προϊόν.....	57
Διάγραμμα 6. Απόκριση του δικτύου στην αρχική μόνιμη κατάσταση.....	58
Διάγραμμα 7. Απόκριση του δικτύου στην αύξηση κατά 50% στην ροή AG1.....	59
Διάγραμμα 8. Απόκριση του δικτύου στην αύξηση κατά 10% στην ροή SC.....	60
Διάγραμμα 9. Απόκριση του δικτύου στις μεταβολές +50% σε AG2, -25% σε SC και +6% σε SC_W.....	61
Διάγραμμα 10. Απόκριση του δικτύου σε αρχική διαταραχή και ακόλουθων ταυτόχρονων μεταβολών στις MV.....	62
Διάγραμμα 11. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 25 λεπτά.....	89
Διάγραμμα 12. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 250 λεπτά.....	89
Διάγραμμα 13. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 48 ώρες.....	90
Διάγραμμα 14. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή B για 350 λεπτά.....	91
Διάγραμμα 15. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή Γ για 250 λεπτά.....	92
Διάγραμμα 16. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με συντηρητικό ρυθμιστή Γ για 250 λεπτά.....	93
Διάγραμμα 17. Απόκριση προσομοίωσης σε MD -10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 150 λεπτά.....	94
Διάγραμμα 18. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά.....	95
Διάγραμμα 19. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD -10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά.....	95
Διάγραμμα 20. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά.....	96
Διάγραμμα 21. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD -10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά.....	96
Διάγραμμα 22. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 1500 λεπτά.....	102
Διάγραμμα 23. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο TA_W με ρυθμιστή B για 1500 λεπτά.....	103
Διάγραμμα 24. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο TA_W με ρυθμιστή Γ για 1500 λεπτά.....	103
Διάγραμμα 25. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο TA_W με τροποποιημένο A για 250 λεπτά.....	105
Διάγραμμα 26. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο TA_W με τροποποιημένο Γ για 250 λεπτά.....	105
Διάγραμμα 27. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 40 λεπτά.....	107
Διάγραμμα 28. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD -10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 120 λεπτά.....	108
Διάγραμμα 29. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 200 λεπτά.....	109
Διάγραμμα 30. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD -10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 50 λεπτά.....	109
Διάγραμμα 31. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 50 λεπτά.....	110
Διάγραμμα 32. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD -10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 130 λεπτά.....	110
Διάγραμμα 33. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD +10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 40 λεπτά.....	115
Διάγραμμα 34. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD -10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 60 λεπτά.....	116
Διάγραμμα 35. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD +10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 40 λεπτά.....	117
Διάγραμμα 36. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD -10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 60 λεπτά.....	117
Διάγραμμα 37. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD +10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 50 λεπτά.....	118
Διάγραμμα 38. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD -10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 60 λεπτά.....	118

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1. Συμβολισμοί ενώσεων στο σύστημα παραγωγής νανοσωματιδίων Ag	26
Πίνακας 2. Συστατικά που εισάγονται στο <i>Aspen Plus</i>	36
Πίνακας 3. Κινητικά δεδομένα προσομοίωσης.....	38
Πίνακας 4. Σχεδιαστικές επιλογές προσομοίωσης σε μόνιμη κατάσταση.....	39
Πίνακας 5. Αποτελέσματα προϊόντος διεργασίας σε μόνιμη κατάσταση.....	39
Πίνακας 6. Μεταβλητές εισόδου συστήματος και εύρος τιμών τους.....	45
Πίνακας 7. Μεταβλητές συστήματος παραγωγής ν.σ. Ag	45
Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά τελικού νευρωνικού δικτύου	53
Πίνακας 9. Υπολογισμοί νευρωνικού δικτύου σε μόνιμη κατάσταση	54
Πίνακας 10. Τιμές οριζόντων ρύθμισης και πρόβλεψης για τους ρυθμιστές που εξετάζονται.....	78
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά τελικού ρυθμιστή για την ρύθμιση της μαζικής ροής AGNP50 παρουσία MD.....	93
Πίνακας 12. Χαρακτηριστικά τελικού ρυθμιστή για την ρύθμιση της μαζικής ροής AGNP50 παρουσία MD.....	106
Πίνακας 13. Σύγκριση ρυθμιστή A με τις μεταγενέστερες μορφές του για την ρύθμιση 2 MO παρουσία UD	114

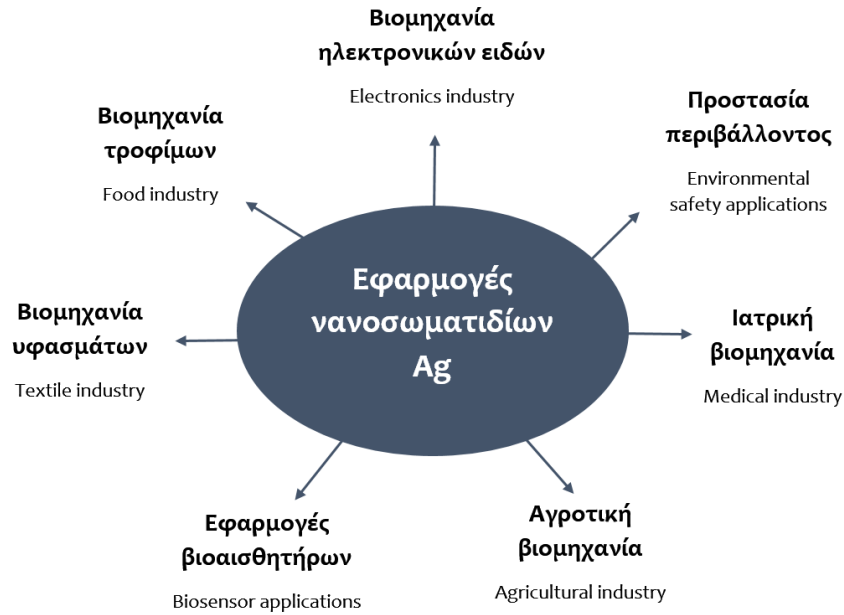
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Η νανοτεχνολογία έχει ένα ιστορικό που πλησιάζει τα 40 έτη, ωστόσο τα τελευταία χρόνια η παραγωγή νανοϋλικών γνωρίζει ιδιαίτερη ανάπτυξη καθώς βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές. Η εκδήλωση ενδιαφέροντος για προϊόντα που συντίθενται από υλικά με δομή στην νανοκλίμακα (συνήθως 1-100 nm) έχει οδηγήσει σε αυξανόμενη ζήτηση για την παραγωγή νανοσωματιδίων λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους όπως, για παράδειγμα, η πυκνότητα, η δύναμη και ο υψηλός λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο. Παράλληλα, η εξέλιξη της τεχνολογίας οδηγεί στην ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για την σύνθεση σωματιδίων με συγκεκριμένο μέγεθος και σχήμα [1].

Στα πλαίσια αυτά, η σύνθεση των νανοσωματιδίων Ag (ν.σ. Ag) γνωρίζει άνθηση καθώς έχει αποδειχθεί, μεταξύ άλλων, ότι ο Άργυρος διαθέτει την υψηλότερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με άλλα μέταλλα και έτσι μπορεί αποτελέσει τόσο υλικό σε ηλεκτρονικές διασυνδέσεις όσο και καταλύτη σε πλήθος χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, η έρευνα στην παραγωγή ν.σ. Ag έχει κεντρίσει ενδιαφέρον και λόγω των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των ιόντων Ag^+ που απελευθερώνονται από τα ν.σ. Ag καθιστώντας τα ιδανικά για εφαρμογές και στα πλαίσια της νανοτοξικολογίας [2]. Μερικά από τα κυριότερα πεδία εφαρμογών των νανοσωματιδίων Ag αναφέρονται παρακάτω.

1.1. Εφαρμογές νανοσωματιδίων Ag

Εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους, τα ν.σ. Ag βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς διαφορετικούς τομείς της βιομηχανίας. Η αντιμικροβιακή και καταλυτική τους δράση σε συνδυασμό με τις ιδιαίτερες ηλεκτροχημικές και οπτικές τους ιδιότητες έχουν ως αποτέλεσμα την ευρεία χρησιμοποίησή τους στις βιομηχανίες ιατρικής, τροφίμων και γεωργίας, υφασμάτων, ηλεκτρονικών διατάξεων, περιβάλλοντος καθώς και στην κατασκευή βιοαισθητήρων. Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα, απεικονίζονται οι κυριότεροι τομείς εφαρμογής των ν.σ. Ag.



Εικόνα 1. Βιομηχανικές εφαρμογές νανοσωματιδίων [23]

1.1.1. Υγεία και ιατρική

Η αντιμικροβιακή ιδιότητα των ν.σ. Ag είναι απόρροια των ιδιοτεροτήτων που εμφανίζει η επιφάνεια τους, η οποία χαρακτηρίζεται από την υψηλή σχέση της ως προς τον όγκο και την κρυσταλλογραφική της δομή [3]. Μελέτες για την αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων έχουν δείξει ότι τα ν.σ. Ag είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά κατά την αντιμετώπιση παθογόνων μικροοργανισμών.

Αντιβακτηριδιακή δράση

Τα ν.σ. Ag παρουσιάζονται ως εναλλακτικοί αντιβακτηριδιακοί παράγοντες στην θέση των αντιβιοτικών καθώς, φαίνεται να έχουν την ικανότητα να υπερκεράσουν την αντίσταση των βακτηρίων απέναντι στα αντιβιοτικά. Στα πλαίσια αυτά έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες με τις οποίες έχει πιστοποιηθεί η ιδιότητα των ν.σ. Ag, ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους, να αναχαιτίζουν την δράση ποικίλων ανθρώπινων παθογόνων βακτηρίων συμπεριλαμβανομένων των *E.Coli*, *S. Aureus*, *Salmonella typhi* και *Candida albicans*. Το μέγεθος της επίδρασης των ν.σ. Ag αποδεικνύεται ότι σχετίζεται άμεσα τόσο με την μέθοδο παραγωγής και την προέλευση τους

όσο και με την μορφολογία τους [3]. Επιπροσθέτως, οι Gurunathan et al [4] στην ερευνητική εργασία τους πάνω στην δράση των αντιβιοτικών και των νανοσωματιδίων Αργύρου πάνω στα στελέχη *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Staphylococcus aureus* και *Streptococcus pneumoniae* συμπεραίνουν ότι η ταυτόχρονη δράση των δύο παραγόντων μπορεί να προσφέρει σημαντική αντιμικροβιακή και αντι-βιοφίλμ δράση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από εκείνες που απαιτούνται όταν κάθε παράγοντας δρα ξεχωριστά, αναδεικνύοντας έτσι τα οφέλη της συνεργασίας των αντιβιοτικών με τα ν.σ. Ag.

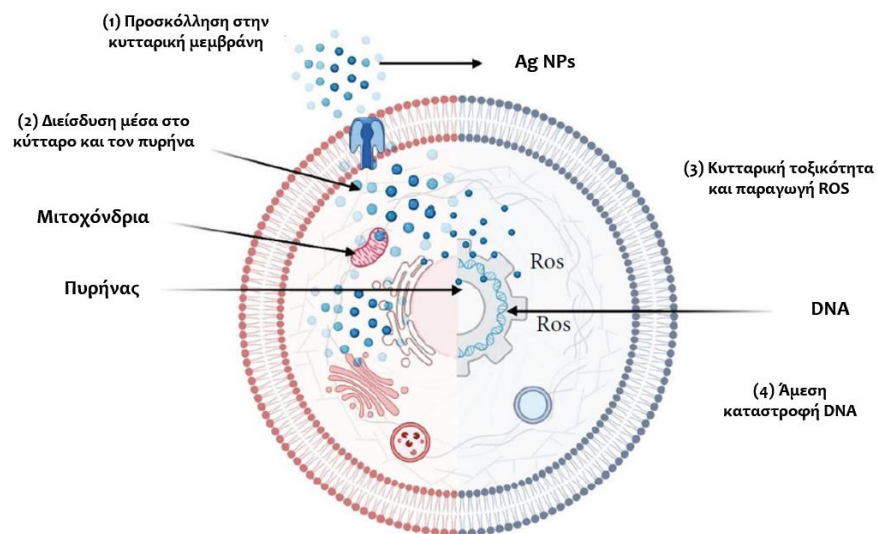
Παρόλο που η καλή αντιμικροβιακή συμπεριφορά των ν.σ. Ag έχει επισημανθεί πολλές φορές, ο μηχανισμός της δράσης δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί. Στα πλαίσια κατανόησης της δράσης των ν.σ. Ag κατά την καταπολέμηση βακτηρίων και μικροβίων έχουν προταθεί οι παρακάτω μηχανισμοί:

- i) Καταστροφή της βακτηριακής μεμβράνης και διαρροή των κυτταρικών περιεχομένων
- ii) Παραγωγή ROS¹ και διακοπή αναπνευστικής αλυσίδας
- iii) Καταστροφή της δομής του DNA και παρεμπόδιση της αναπαραγωγής του
- iv) Απενεργοποίηση ενζύμων και πρωτεϊνών

Εξαιτίας αυτών των μηχανισμών, τα ν.σ. Ag εμφανίζουν μεγάλο εύρος αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά μέσα σε πλήθος ιατρικών εφαρμογών όπως η επούλωση των πληγών, η αποκατάσταση των οστών και η καταπολέμηση των φλεγμονών [5].

Στην παρακάτω εικόνα [1] παρουσιάζονται σχηματικά οι προτεινόμενοι μηχανισμοί της αντιμικροβιακής δράσης των ν.σ. Ag.

¹ ROS (Reactive Oxygen Species): μία ομάδα βραχύβιων, αντιδραστικών μορίων που περιέχουν οξυγόνο και μπορούν να προκαλέσουν καταστροφή της αλυσίδας του DNA.



Εικόνα 2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί αντιμικροβιακής δράσης των ν.σ. Ag [1]

Αντιμυκητιασική δράση

Η αναγκαιότητα καταπολέμησης των μολύνσεων που οφείλονται σε μύκητες λόγω του περιορισμένου αριθμού διαθέσιμων φαρμάκων εντείνει την ανάγκη ανάπτυξης βιοσυμβατών, μη τοξικών και φιλικών προς το περιβάλλον αντιμυκητιασικών παραγόντων. Προς την κατεύθυνση αυτή, μπορούν να συμβάλλουν τα ν.σ. Ag καθώς έχει αποδειχθεί ότι διαθέτουν μεταξύ άλλων και ισχυρή αντιμυκητιασική δράση. Σύμφωνα με κλινικές μελέτες, τα νανοσωματίδια Ag παρουσιάζουν αντιμυκητιασική δραστηριότητα απέναντι σε διάφορα είδη μυκήτων όπως, μεταξύ άλλων, τα *Trichophyton mentagrophytes*, *Candida albicans*, *Issatchenkia orientalis*, *Aspergillus niger*, *Phoma glomerata*, *Phoma herbarum*, *Fusarium semitectum*, *Trichoderma sp.* και *Candida tropical* [3].

Αντικαρκινική δράση

Τα τελευταία χρόνια, τα νανοσωματίδια έχουν προσελκύσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην θεραπεία κατά του καρκίνου εξαιτίας των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους ανοίγοντας έτσι το πεδίο της αντικαρκινικής νανοϊατρικής. Τα ν.σ. Ag επιδεικνύουν καλή αντικαρκινική δράση σε περιπτώσεις καρκίνου του μαστού [6], του τραχήλου της μήτρας [7], των ωοθηκών [8], του εντέρου [9], του πνεύμονα [10], μελανώματος [11], οστεοσαρκώματος

[12] και άλλων. Η αντικαρκινική δράση των νανοσωματιδίων έχει βρεθεί ότι σχετίζεται άμεσα με ποικίλους παράγοντες όπως το μέγεθος και το σχήμα των ν.σ. Ag, η δόση/συγκέντρωση και ο χρόνος [5].

Βιοαισθητήρες και βιοαπεικόνιση

Εξαιτίας των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, τα ν.σ. Ag μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην κατασκευή βιοαισθητήρων για την ανίχνευση της γλυκόζης στο αίμα, των ενζύμων καθώς και μοριακών δεικτών καρκινικών κυττάρων ή παθογόνων. Η προσθήκη ν.σ. Ag σε συνθετικά υλικά μπορεί να βελτιώσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την βιοσυμβατότητα των αισθητήρων καθιστώντας τους ιδανικότερους για την μελέτη ενζυμικής δραστηριότητας [3].

1.1.2. Περιβάλλον

Ένας άλλος ευρύς τομέας εφαρμογής των ν.σ. Ag αφορά περιβαλλοντικά θέματα όπως η απολύμανση υδάτων, η καταπολέμηση της ρύπανσης σε λύματα, η προστασία καλλιεργειών και η ανίχνευση και παρακολούθηση επικίνδυνων ενώσεων σε διάφορες σοδειές και τρόφιμα. Η χρήση των ν.σ. Ag σε αυτόν τον τομέα σχετίζεται άμεσα με την αντιβακτηριδιακή και καταλυτική τους δράση.

Διάσπαση ρυπαντών

Τα ν.σ. Ag, λόγω της ικανότητας τους να απελευθερώνουν ιόντα Ag^+ τα οποία μπορούν να εναλλάσσονται ανάμεσα σε αναγωγικά μέσα (όπως το $NaBH_4$) και βαφές, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά την διάσπαση οργανικών ρυπαντών που περιέχονται στα λύματα. Μπορούν να δράσουν ως νανοκαταλύτες κατά την διάσπαση βαφών σε υγρά απόβλητα, την αναγωγή αλογονωμένων οργανικών ρυπαντών με BH_4 και να συμβάλλουν σημαντικά στην μετατροπή του CO_2 σε CO κατά την ηλεκτρόλυση του διοξειδίου του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί εκτενώς η συνεισφορά τους στην φωτοκαταλυτική διάσπαση ρυπαντικών ουσιών όπως το κρυσταλλικό ιώδες, το κυανό του μεθυλενίου και το πράσινο του μαλαχίτη. Παράλληλα, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση των σωματιδίων ν.σ. Ag κατά την λεύκανση οργανικών βαφών

με $K_2S_2O_8$ οδηγεί και σε αύξηση της κινητικής σταθεράς, επιταχύνοντας έτσι την ταχύτητα της αντίδρασης και αυξάνοντας την απόδοση [1].

Απολύμανση υδάτων

Η συμβολή των ν.σ. Ag είναι καταλυτική και κατά την απολύμανση των υδάτων διότι μπορούν να συμβάλλουν στην καταπολέμηση των παθογόνων μικροοργανισμών λόγω της αντιμικροβιακής τους δράσης, χωρίς τον σχηματισμό παραπροϊόντων, όπως συμβαίνει με τις συνήθεις μεθόδους απολύμανσης [13]. Η κατασκευή ειδικών μεμβρανών καθαρισμού με την χρήση νανοσωματιδίων Ag έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να αναχαιτίσει σε μεγάλο βαθμό την ανάπτυξη μικροβιακών κοινοτήτων όπως *E.coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomona aeruginosa* και *S.aureus* [14]. Ακόμη και η ροή υδάτων με βακτηριακό φορτίο μέσα από χάρτινα φίλτρα με ενσωματωμένα ν.σ. Ag μπορεί να αποτελέσει έναν αποτελεσματικό τρόπο καθαρισμού.

Κατασκευή βιοαισθητήρων

Τα ν.σ. Ag χρησιμοποιούνται ακόμη στην κατασκευή βιοαισθητήρων που βασίζονται στην χρωματομετρία και διακρίνονται από πολλά πλεονεκτήματα όπως απλότητα, υψηλή ευαισθησία, αποτελεσματικότητα, ταχύτητα και ευκολία στην μέτρηση [15]. Συμβάλλουν επίσης στην ενίσχυση των χρωματομετρικών μεθόδων λόγω του ισχυρού συντονισμού επιφανειακού πλάσμονιου (SPR) που τα χαρακτηρίζει και μπορούν να αξιοποιηθούν κατά τον εντοπισμό βαρέων μετάλλων όπως Ni, Co και Hg (II) [16], [17]. Παράλληλα, οι αισθητήρες αυτού του τύπου μπορούν να ανιχνεύσουν και υπολείμματα βλαβερών ουσιών όπως το ζιζανιοκτόνο Ατραζίνη (Atz) και το πράσινο του μαλαχίτη που χρησιμοποιείται παραδοσιακά ως βαφή [1].

Καλλιέργεια τροφίμων

Η αντιμικροβιακή δράση των ν.σ. Ag επεκτείνει την χρήση τους και στην γεωργία όπου αξιοποιούνται για την καταπολέμηση παθογόνων μυκήτων που καταστρέφουν τις γεωργικές καλλιέργειες. Συγκεκριμένα, επισημαίνεται η ευεργετική τους παρουσία σε διάφορα είδη καλλιεργειών όπως το ρύζι [18], η ντομάτα [19], το κρεμμύδι [20] και το σπαράγγι [21] συντηρώντας την ποιότητα της σοδειάς, μειώνοντας την απώλεια βάρους και περιορίζοντας τις χρωματικές αλλοιώσεις. Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση της γλυκόζης

στον χυμό και το γάλα [22] καθώς και τον εντοπισμό υπολειμμάτων από ζιζανιοκτόνα πάνω στην επιφάνεια φρούτων και λαχανικών [1].

1.1.3. Άλλοι τομείς

Υφαντουργία

Εξαιτίας της αντιμικροβιακής τους δράσης, προωθείται η αξιοποίησή τους στην υφαντουργία κατά την παραγωγή διαφορετικών ειδών υφασμάτων. Προς την κατεύθυνσή αυτή, κατασκευάζονται συνθετικές ίνες που έχουν ενσωματωμένα νανοσωματίδια Ag στο εσωτερικό του υφάσματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα υφάσματα αυτά να επιδεικνύουν υψηλή αντιμικροβιακή δράση απέναντι στην *Escherichia Coli* [23] [24].

Ηλεκτρικά κυκλώματα

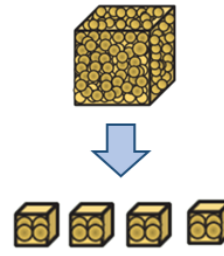
Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ν.σ. Ag συμβάλλουν στην ενσωμάτωσή τους σε αισθητήρες στην δομή της νανοκλίμακας οι οποίοι μπορούν να προσφέρουν ταχύτερους χρόνους αντίδρασης και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης [24]. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια Ag χρησιμοποιούνται ευρέως και στην παραγωγή ηλεκτρικών κυκλωμάτων με τεχνολογία inkjet. Στα πλαίσια αυτά, έχουν αναπτυχθεί συστήματα για την εκτύπωση αγώγιμων υλικών πάνω σε μη-πορώδεις επιφάνειες. Τα αγώγιμα «μελάνια» που χρησιμοποιούνται περιέχουν νανοσωματίδια μετάλλων, όπως ο Ag, τα οποία μπορούν να απομονωθούν από το υπόλοιπο υλικό ενώ, συγχρόνως, βελτιώνουν και την ηλεκτρική αγωγιμότητα [25].

1.2. Μέθοδοι παραγωγής

Οι μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωματιδίων μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: τις μεθόδους **top-down** και τις μεθόδους **bottom-up**. Η **top-down** προσέγγιση

υπαγορεύει τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων από χύδην υλικά (bulk materials) μέσω της αξιοποίησης διαφόρων μορφών ενέργειας όπως η μηχανική, η ηλεκτρική και η θερμική ενέργεια [5]. Με μέθοδο αυτή, στην ουσία πραγματοποιείται σταδιακή αφαίρεση των κρυσταλλικών δομών που υπάρχουν ήδη πάνω στην επιφάνεια των υλικών. Αντιθέτως, η προσέγγιση **bottom-down** υπαγορεύει η κατασκευή των νανοδομών να γίνεται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος στοιβάζοντας το ένα άτομο πάνω στο άλλο και δημιουργώντας κρυσταλλικές δομές οι οποίες στην συνέχεια δίνουν τα νανοσωματίδια. Η δεύτερη προσέγγιση θεωρείται ότι πλεονεκτεί έναντι της πρώτης καθώς συγκεντρώνει περισσότερες πιθανότητες να παράξει νανοδομές με λιγότερα ελαττώματα και μεγαλύτερη ομοιογένεια στην χημική σύσταση [26]. Στην διπλανή εικόνα [26], φαίνεται η κατεύθυνση που ακολουθεί κάθε προσέγγιση.

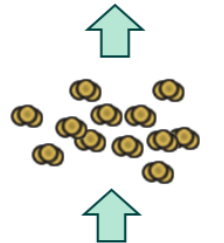
Top-down προσέγγιση



Χύδην υλικό
Bulk material



Νανοδομίες
Nanoparticles



Συσσωματώματα
Clusters

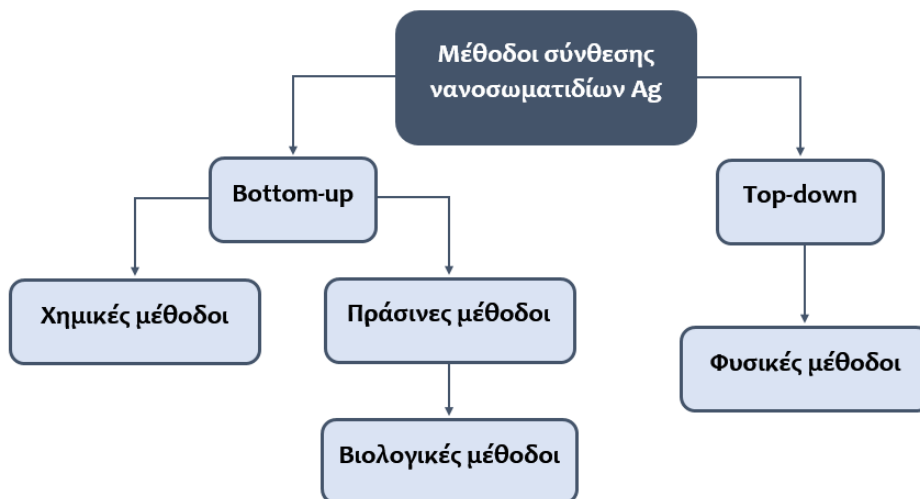


Άτομα
Atoms

Bottom-up προσέγγιση

Εικόνα 3. Top-down και bottom-up προσέγγισης στην παραγωγή νανοσωματιδίων [26]

Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα δίνεται η επιμέρους κατηγοριοποίηση των μεθόδων παραγωγής ξεκινώντας από τις δύο προσεγγίσεις που αναλύθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 4. Σχεδιάγραμμα βασικών κατηγοριών μεθόδων παραγωγής νανοσωματιδίων Ag

1.2.1. Φυσική μέθοδος

Η προσέγγιση top-down αναφέρεται εναλλακτικά και ως **φυσική** σύνθεση των νανοσωματιδίων και μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή καθαρών νανοσωματιδίων με διαστάσεις από 10 έως 100 nm, χωρίς την ανάγκη χημικών πρόσθετων. Η απουσία χημικών αντιδραστηρίων αποτελεί ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα της φυσικής μεθόδου καθώς, εξαλείφει τον κίνδυνο τοξικότητας πιθανών αντιδραστηρίων και υπολειμμάτων τους απέναντι στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Παράλληλα, όμωσ, θέτει ορισμένες προκλήσεις ως προς την πρόληψη της συσσωμάτωσης και την συντήρηση των νανοσωματιδίων χωρίς την παρουσία παραγόντων κάλυψης και σταθεροποίησης. Η φυσική μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή νανοσωματιδίων σε μεγάλη κλίμακα και σύντομα χρονικά διαστήματα αλλά, συγχρόνως, απαιτεί ιδιαίτερα σύνθετο εξοπλισμό και υψηλά ποσά κατανάλωσης ενέργειας [5].

1.2.2. Χημική μέθοδος

Από την άλλη πλευρά, η **bottom-down** προσέγγιση περιλαμβάνει την παραγωγή νανοσωματιδίων μέσω της σύνθεσης πολύπλοκων χημικών ενώσεων από μοριακά συστατικά αξιοποιώντας τις διαδικασίες πυρηνογένεσης και ανάπτυξης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν δύο διακριτές μορφές μεθόδων, οι χημικές και οι βιολογικές μέθοδοι σύνθεσης μέσω των οποίων μπορούν να παραχθούν νανοσωματίδια από την αναγωγή πρόδρομων αλάτων.

Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από τις τεχνικές που χρησιμοποιούν χημικά αντιδραστήρια για την αναγωγή αλάτων Ag σε άτομα Ag^0 τα οποία τοποθετούνται πάνω από τον πυρήνα και λειτουργούν ως βάση για την κρυσταλλική ανάπτυξη των σωματιδίων σε νανοκλίμακα. Η κατηγορία αυτή συγκροτεί τις **χημικές** μεθόδους και συνοδεύεται στις περισσότερες περιπτώσεις από την χρήση ουσιών που δρουν με στόχο, μεταξύ άλλων, την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων, την πρόληψη της συσσωμάτωσης και τον έλεγχο της μορφολογίας [27].

Η χημική σύνθεση μπορεί να συζευχθεί με εναλλακτικές μορφές ενέργειας όπως η φωτοχημική και η ηλεκτροχημική ενέργεια (photochemical, electrochemical methods) αλλά, και η ακτινοβολία οδηγώντας σε διάφορες υποκατηγορίες μεθόδων με χαρακτηριστικά παραδείγματα την σύνθεση με την βοήθεια μικροκυμάτων (microwave-assisted method) και την σύνθεση με την βοήθεια υπερηχητικών κυμάτων (sonochemical method). Παρόλο που η χημική μέθοδος μπορεί να αξιοποιηθεί για την γρήγορη παραγωγή ποικίλων σχημάτων νανοσωματιδίων και είναι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής, η χρήση επικίνδυνων χημικών πρόσθετων μπορεί να περιορίσει σημαντικά τις ιατρικές εφαρμογές των παραγόμενων σωματιδίων [27].

Η μέθοδος παραγωγής ν.σ. Ag που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία ανήκει στην κατηγορία των χημικών μεθόδων και είναι αναγωγή AgNO_3 προς σχηματισμό των νανοσωματιδίων παρουσία ταννικού ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) και κιτρικού οξέος ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Η χρήση των δύο αυτών οξέων έρχεται να αντικαταστήσει ενώσεις όπως το NaBH_4 το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή των νανοϋλικών αλλά, έχει χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερα τοξικό προς το περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό, η αναθεωρημένη χημική μέθοδος που χρησιμοποιείται κατατάσσεται επιπλέον στις μεθόδους πράσινης χημείας που θα αναλυθούν στην επόμενη παράγραφο και αποσκοπούν στην προστασία του περιβάλλοντος από την χρήση επικίνδυνων χημικών ενώσεων κατά την διαδικασία παραγωγής [28]. Πιο αναλυτική περιγραφή της διεργασίας που μελετάται γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο.

1.2.3. Βιολογική μέθοδος

Στα πλαίσια αντιμετώπισης αυτών των περιορισμών, έχει αναπτυχθεί η δεύτερη κατηγορία μεθόδων της προσέγγισης bottom-up, οι **βιολογικές** μέθοδοι σύνθεσης, οι οποίες βασίζονται σε μακρομοριακές ουσίες που συναντώνται στα βακτήρια, τους μύκητες και τις άλγες καθώς και σε οργανικά συστατικά από φυτικά εκχυλίσματα.

Οι βιολογικές μέθοδοι αναφέρονται συχνά ως υποκατηγορία της **πράσινης** σύνθεσης των νανοσωματιδίων. Η πράσινη σύνθεση είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την παραγωγή των νανοσωματιδίων με την χρήση τεχνικών φιλικών προς το

περιβάλλον. Στον κλάδο αυτό, εκτός από την σύνθεση με βιολογικούς παράγοντες, συμπεριλαμβάνεται και η σύνθεση νανοσωματιδίων με την χρήση χημικών ουσιών που δεν είναι τοξικές προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον όπως για παράδειγμα, το γαλλικό οξύ ($C_6H_2(OH)_3CO_2H$), το ταννικό οξύ ($C_{76}H_{52}O_{46}$) και το κιτρικό νάτριο ($Na_3C_6H_5O_7$). Οι ενώσεις αυτές έρχονται να αντικαταστήσουν τα κυριότερα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιούνται έως σήμερα στις χημικές μεθόδους αλλά διακρίνονται για την υψηλή τοξικότητά τους και μπορούν να χαρακτηριστούν έως και καρκινογόνα. Στην κατηγορία αυτών των ενώσεων χαρακτηριστικότερα παραδείγματα είναι η υδραζίνη (N_2H_4), η φορμαλδεΐδη (CH_2O) και το τετραϋδροβορικό νάτριο ($NaBH_4$) [28].

Η **βιολογική** σύνθεση είναι μία οικονομική, απλή, αξιόπιστη και φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση. Θα πρέπει, ωστόσο, λόγω της προέλευσης των ενώσεων που χρησιμοποιούνται κατά την σύνθεση, να λαμβάνονται υπόψη τα συστατικά στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων κατά την εφαρμογή τους [5].

1.3. Μηχανισμοί και στάδια αντίδρασης

Η παραγωγή των νανοϋλικών έχει μελετηθεί ιδιαίτερα στο πέρασμα των χρόνων με στόχο την κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων και την βελτιστοποίηση των μεθόδων παραγωγής. Στα πλαίσια αυτά, έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες αναφορικά με την παραγωγική διαδικασία οι οποίες βασίζονται κατά κύριο λόγο σε έναν κοινό άξονα. Σύμφωνα με αυτόν τον κεντρικό άξονα, η παρασκευή των νανοσωματιδίων διακρίνεται σε δύο βασικά στάδια, το στάδιο της πυρηνογένεσης και το στάδιο της ανάπτυξης.

Ως **πυρηνογένεση** (nucleation) καλείται η διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται οι αρχικοί πυρήνες (seeds) που θα δράσουν μετέπειτα ως βάσεις για την κρυσταλλική ανάπτυξη. Κατά το επόμενο στάδιο, το στάδιο της **ανάπτυξης** (growth), τα μόρια του μονομερούς (precursor) προσκολλούνται πάνω στους πυρήνες, αυξάνοντας έτσι το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η ανάπτυξη εξαρτάται από δύο μηχανισμούς, την αντίδραση στην επιφάνεια των πυρήνων και την διάχυση του μονομερούς έως την επιφάνεια. Σύμφωνα με την

βιβλιογραφία, κατά την παραγωγή νανοσωματιδίων σε διάλυμα, υπάρχει μία κρίσιμη τιμή για την ακτίνα των νανοσωματιδίων. Πάνω από αυτή την ακτίνα παρατηρείται σχηματισμός και ανάπτυξη των σωματιδίων ενώ σε τιμές χαμηλότερες της κρίσιμης ακτίνας τα νανοσωματίδια διαλύονται ξανά μες στο διάλυμα [29].

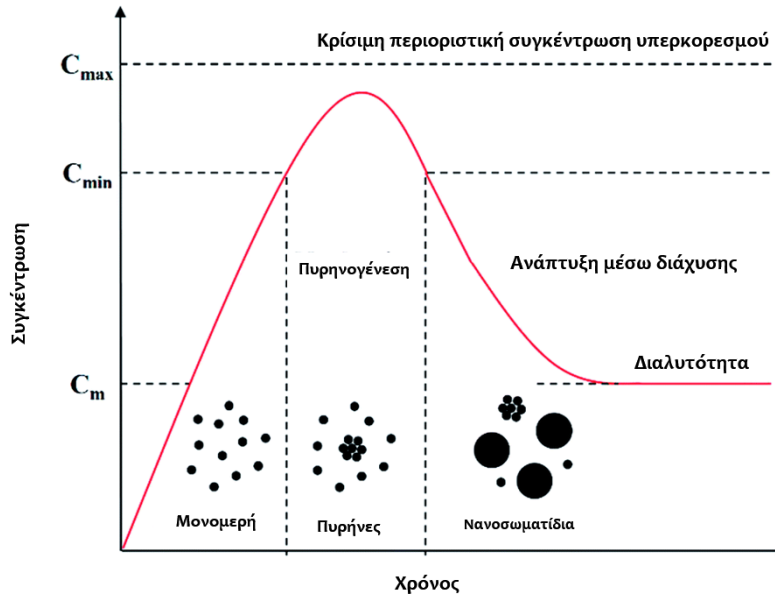
Το μέγεθος των σωματιδίων και η τελική κατανομή του εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το περιβάλλον pH, η φύση και η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο χρόνος παραμονής καθώς και οι ροές εντός και εκτός αντιδραστήρα [30]. Στις περισσότερες περιπτώσεις, στόχος της παραγωγής είναι η μονοδιασπορά των νανοσωματιδίων, δηλαδή, η επίτευξη μιας στενής κατανομής μεγεθών με αποτέλεσμα τα παραγόμενα νανοσωματίδια να χαρακτηρίζονται από παραπλήσιες διαμέτρους. Η εκτενής μελέτη της παραγωγής νανοϋλικών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ποικίλων θεωριών για τα στάδια πυρηνογένεσης και ανάπτυξης. Οι σημαντικότερες από αυτές θα αναφερθούν παρακάτω.

1.3.1. Μηχανισμός La Mer

Ο μηχανισμός La Mer αναγνωρίζει τον διαχωρισμό της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης σε δύο διαφορετικά στάδια. Σύμφωνα με αυτό τον μηχανισμό, η συνολική διεργασία μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη:

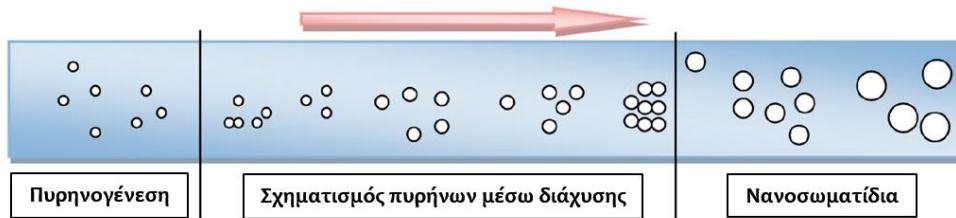
- i. Απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων μονομερών στο διάλυμα.
- ii. Ξαφνική και «εκρηκτική» ανάπτυξη πυρήνων (burst nucleation) από το μονομερές με δραστική μείωση της συγκέντρωσης του ελεύθερου μονομερούς στο διάλυμα.
- iii. Ανάπτυξη των νανοσωματιδίων υπό τον έλεγχο της διάχυσης των ελεύθερων μονομερών στο διάλυμα [29].

Τα τρία στάδια αυτά απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα [31].



Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού LaMer για την παραγωγή ν.σ.Αg [31]

Στο μοντέλο La Mer δίνεται έμφαση στον κυρίαρχο ρόλο του ρυθμού διάχυσης του μονομερούς με τον μηχανισμό ανάπτυξης να καθορίζεται από την βαθμίδα της συγκέντρωσης. Μια γραφική απεικόνιση του μηχανισμού La Mer δίνεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα [30].

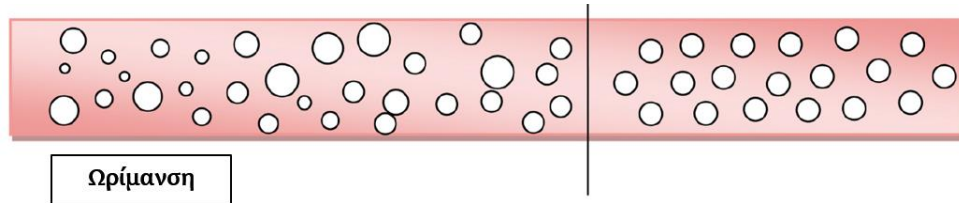


Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού La Mer [30]

1.3.2. Ωρίμανση Ostwald

Σύμφωνα με την θεωρία της ωρίμανσης Ostwald (Ostwald Ripening) ο μηχανισμός ανάπτυξης πυροδοτείται από την αλλαγή στην διαλυτότητα των νανοςωματιδίων ανάλογα με το μέγεθος τους και περιγράφεται από την εξίσωση Gibbs-Thomson. Τα μικρότερα σωματίδια μες στο διάλυμα, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας τους και της δραστηκής επιφάνειας τους, εμφανίζουν αυξημένη κινητικότητα απέναντι σε σωματίδια ίδιου μεγέθους. Αυτό έχει ως

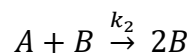
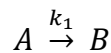
αποτέλεσμα την επαναδιάλυση τους, δίνοντας την δυνατότητα στα μεγαλύτερα σωματίδια να αναπτυχθούν περισσότερο. Στα πλαίσια της μελέτης έχει αναπτυχθεί και το αντίστροφο της παραπάνω θεωρίας (Digestive Ripening), σύμφωνα με το οποίο τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια διαλύονται προς σχηματισμό μικρότερων και η διεργασία του σχηματισμού ελέγχεται και πάλι από την δραστική επιφάνεια των σωματιδίων [29]. Η σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού Ostwald δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού ωρίμανσης Ostwald [30]

1.3.3. Μηχανισμός δύο σταδίων Finke-Watzky

Ο μηχανισμός δύο σταδίων Finke-Watzky θεωρεί ότι τα στάδια της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης λαμβάνουν χώρα συγχρόνως. Το πρώτο στάδιο είναι μία αργή συνεχής πυρηνογένεση και το δεύτερο είναι μία γρήγορη αυτοκαταλυτική επιφανειακή ανάπτυξη η οποία δεν ελέγχεται από την διάχυση. Η θεωρία αυτή περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις, όπου A είναι το μονομερές και B είναι τα νανοσωματίδια:



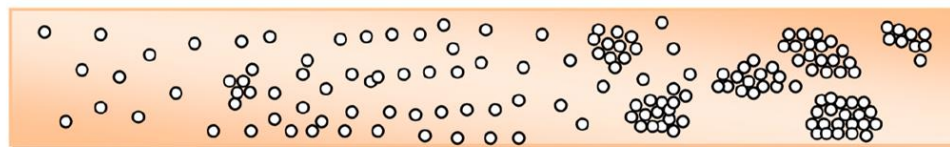
Οι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν την πορεία των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις.

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{d[B]_t}{dt} = k_1[A]_t + k_2[A]_t[B]_t$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot \frac{k_1 + k_2[A]_0}{k_2[A]_0 + k_1 \cdot e^{(k_1+k_2[A]_0)t}}$$

$$[B]_t = [A]_0 \cdot \left(1 - \frac{k_1 + k_2[A]_0}{k_2[A]_0 + k_1 \cdot e^{(k_1+k_2[A]_0)t}}\right)$$

Σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις, η καμπύλη της συγκέντρωσης των παραγόμενων νανοσωματιδίων με τον χρόνο παρουσιάζει σιγμοειδή μορφή, όπως ακριβώς και η καμπύλη απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου με την μέθοδο φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) [32].

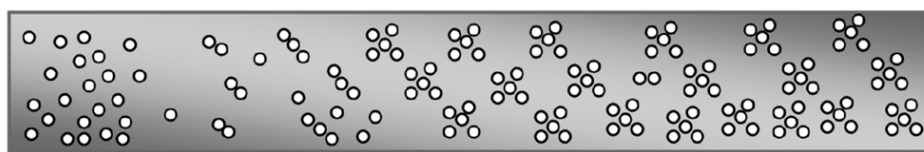


Αργή πυρηνογένεση με ταυτόχρονη ανάπτυξη

Εικόνα 8. Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού Finke-Watzky [30]

1.3.4. Συνένωση και προσανατολισμένη συγκόλληση

Οι θεωρίες συνένωσης (coalescence) και προσανατολισμένης συγκόλλησης (orientated attachment) είναι πανομοιότυπες αλλά διαφέρουν ως προς τον προσανατολισμό του κρυσταλλικού πλέγματος στα όρια των κόκκων. Η πρώτη θεωρία δεν αναφέρει κάποια συγκεκριμένη προτίμηση για τον τρόπο συνένωσης των σωματιδίων ενώ η δεύτερη, προϋποθέτει μία κοινή κρυσταλλογραφική ευθυγράμμιση [29].



Προσανατολισμένη σύνδεση πυρήνων

Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση θεωρίας συνένωσης [30]

1.3.5. Ενδοσωματιδιακή ανάπτυξη

Τέλος, υπάρχει και η περίπτωση της ενδοσωματιδιακής ωρίμανσης κατά την οποία η διάχυση των μονομερών πάνω στην επιφάνεια των νανοϋλικών αλλάζει το σχήμα των σωματιδίων με το πέρασμα του χρόνου. Αυτή η περίπτωση είναι σπάνια και συμβαίνει μόνο υπό

ορισμένες συνθήκες κατά τις οποίες η ενέργεια των μονομερών στο διάλυμα είναι χαμηλότερη από εκείνη εντός του κρυσταλλικού πλέγματος των νανοσωματιδίων [29].

Στην παρούσα διπλωματική, η διεργασία που μελετάται ακολουθεί τον μηχανισμό La Mer ο οποίος διακρίνεται από την «εκρηκτική» πυρηνογένεση και την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων μέσω διάχυσης. Η διάκριση του μηχανισμού στα δύο παραπάνω στάδια θα διατηρηθεί και κατά την παρούσα μελέτη.

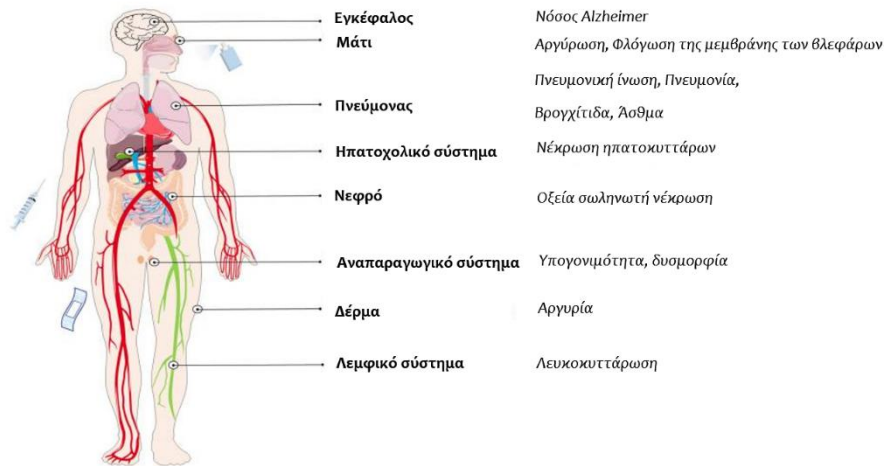
1.4. Ασφάλεια και τοξικότητα

Η ανακάλυψη των μοναδικών ιδιοτήτων των ν.σ. Ag έχει οδηγήσει στην εκτεταμένη χρήση προϊόντων με ενσωματωμένα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα τον κίνδυνο αύξησης του περιβαλλοντικού Ag σε τοξικά επίπεδα. Παράλληλα, η εφαρμογή των νανοσωματιδίων στους τομείς της ιατρικής λόγω των θεραπευτικών ικανοτήτων τους, καθιστά αναγκαία την μελέτη της τοξικότητας τους τόσο απέναντι στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον.

Στα πλαίσια αυτά, έχει μελετηθεί εκτενώς η πιθανότητα πρόκλησης βλάβης στα διάφορα όργανα και συστήματα του ανθρωπίνου σώματος από τα νανοσωματίδια Ag. Σύμφωνα με έρευνες, τα νανοσωματίδια μικρών διαστάσεων είναι πολύ εύκολο να διεισδύσουν στο σώμα και να διαπεράσουν βιολογικά φράγματα, φτάνοντας ακόμη μέχρι τον εγκέφαλο και τα αναπαραγωγικά όργανα. Πέρα από τους ιστούς που μπορούν να εκτεθούν άμεσα, τα νανοσωματίδια μπορούν να μεταφερθούν σε διάφορα όργανα και μέσω της κυκλοφορίας του αίματος [5].

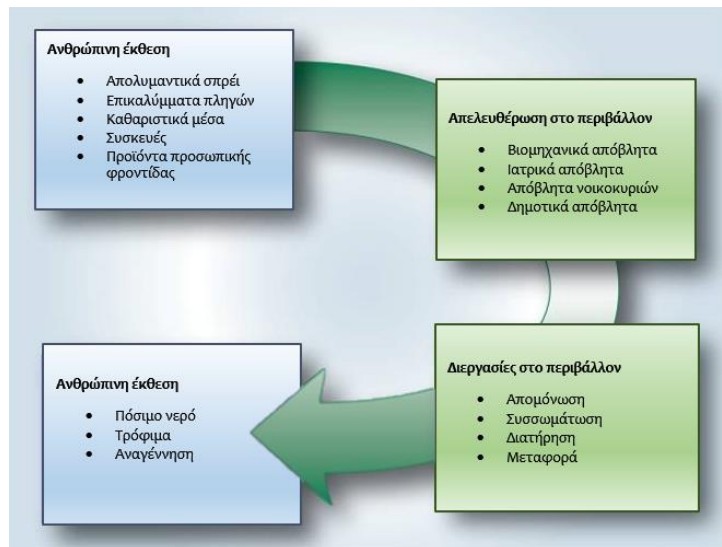
Η πιθανή κυτταροτοξικότητα των ν.σ. Ag σχετίζεται με τις οδούς διανομής στον ανθρώπινο οργανισμό και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων όπως το μέγεθος, το σχήμα, η επίστρωση (coating), η συγκέντρωση και το είδος των κυττάρων που προσβάλλονται [33]. Στην παρακάτω εικόνα [5] φαίνονται οι κυριότεροι τρόποι μεταφοράς των νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα, όπως είναι η εισπνοή, η έγχυση στο στομάχι, η επαφή με το δέρμα και η υποδόρια ή ενδοφλέβια ένεση, ενώ παράλληλα υποδεικνύονται και τα συστήματα τα οποία προσβάλλονται

κατά βάση με κυριότερα παραδείγματα το δέρμα, το αναπνευστικό, το πεπτικό, το νευρωνικό, το ανοσοποιητικό και το αναπαραγωγικό σύστημα. Μεγαλύτερη κατανομή των ν.σ. Ag παρατηρείται στην σπλήνα, το συκώτι, το νεφρό και τον πνεύμονα ενώ χαμηλότερα ποσοστά εντοπίζονται σε δόντια και τα οστά. Τέλος, αναφέρονται και ορισμένες ασθένειες που μπορεί να προκληθούν από την προσβολή νανοσωματιδίων σε τοξικές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση πιθανής τοξικής δράσης των ν.σ. Ag στον άνθρωπο [5]

Σύμφωνα με το διπλανό σχεδιάγραμμα [34], η απελευθέρωση και βιοσυσσώρευση των νανοσωματιδίων Ag μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα από διάφορες οδούς. Εξαιτίας της ολοένα αυξανόμενης χρήσης τους σε βιομηχανικά προϊόντα όπως είδη καθαριότητας, υφάσματα, ιατρικοί επίδεσμοι και προϊόντα προσωπικής υγιεινής, τα νανοσωματίδια είτε απελευθερώνονται άμεσα στο περιβάλλον, είτε ενσωματώνονται στα διάφορα οικοσυστήματα μέσω των βιομηχανικών,



Εικόνα 11. Κύκλος ν.σ. Ag ανάμεσα σε άνθρωπο και περιβάλλον [34]

ιατρικών και οικιακών αποβλήτων. Εκεί είτε διατηρούνται ως έχει, συσσωρεύονται, είτε μεταφέρονται σε άλλες πηγές και εν τέλει καταλήγουν ξανά στον άνθρωπο.

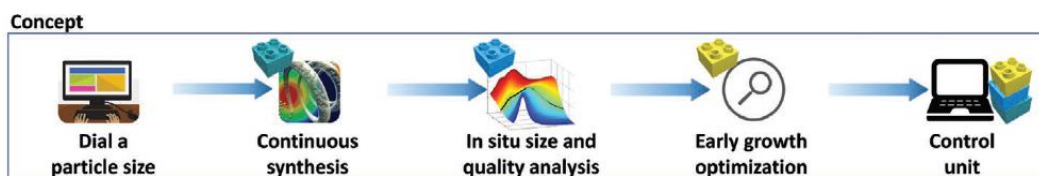
Κατά την παραμονή τους στο περιβάλλον είναι πιθανό να υποστούν διαδικασίες μεταμόρφωσης όπως η οξείδωση, η διάλυση, η συσσωμάτωση, η χλωρίωση, η θείωση και η αναγέννηση. Σε όλες αυτές τις μορφές τα ν.σ. Ag θέτουν σε κίνδυνο διάφορους οργανισμούς είτε πρόκειται για θηλαστικά, είτε για υδρόβιους οργανισμούς καταστρέφοντας το DNA, διαταράσσοντας την διαδικασία του μεταβολισμού και την έκφραση των γονιδίων με μηχανισμούς αντίστοιχους με εκείνους που διακρίνουν την αντιμικροβιακή τους ιδιότητα [35].

1.5. Συστήματα παρακολούθησης και ρύθμισης

Σε αντίθεση με τις συμβατικές χημικές ουσίες, οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όπως είναι το σχήμα ή το μέγεθος. Ακόμη και μικρές διαφοροποιήσεις από τις προδιαγραφές σχεδιασμού, μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα των παραγόμενων σωματιδίων αλλά και να προκαλέσουν αποκλίσεις από τις προδιαγραφές ασφαλείας. Οι διεργασίες παραγωγής νανοσωματιδίων χαρακτηρίζονται από σημαντικές αβεβαιότητες και είναι ζητούμενα η βελτίωση της επαναληψιμότητας και η ανάπτυξη τεχνολογιών που να εξασφαλίζουν ότι τα τελικά προϊόντα θα ικανοποιούν τις επιθυμητές προδιαγραφές. Προς αυτήν την κατεύθυνση μπορεί να συμβάλει σημαντικά η ανάπτυξη συστημάτων αυτοματοποίησης και ελέγχου των διεργασιών παραγωγής νανοσωματιδίων.

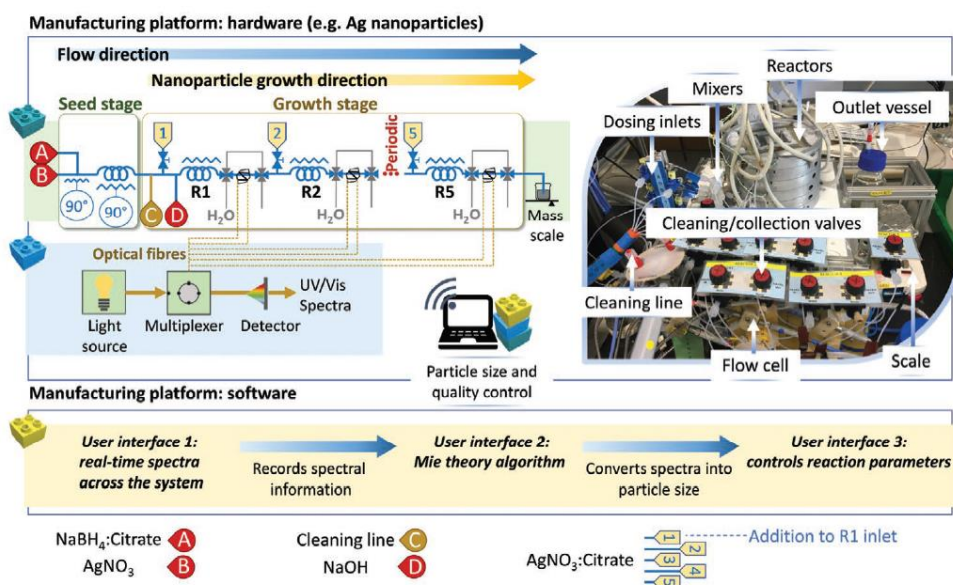
Ένα τέτοιο σύστημα περιγράφεται από τους Pinho & Murciano (2021) [36] και αφορά τον αυτόματο έλεγχο διεργασίας παραγωγής ν.σ. Ag με μεγέθη από 4 έως 100 nm. Η ρύθμιση γίνεται μέσω ενός αλγόριθμου βελτιστοποίησης ο οποίος βρίσκεται σε επικοινωνία με την διεργασία σε πραγματικό χρόνο και επιδρά στο σύστημα μεταβάλλοντας την ροή εισόδου του άλατος Ag στον αντιδραστήρα. Οι μεταβολές αυτές επιδρούν έμμεσα στην τοπική συγκέντρωση του αντιδρώντος και μη αντιδρώντος Ag, την ιοντική δύναμη, και τον χρόνο παραμονής.

Η φιλοσοφία του συστήματος φαίνεται στην εικόνα 12: Συλλέγονται δεδομένα από την συνεχή διεργασία μέσω του λογισμικού *LabView*, αναλύονται για να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μέγεθος και την ποιότητα των ν.σ. Ag και στην συνέχεια, γίνεται μία βελτιστοποίηση των αρχικών σταδίων ανάπτυξης η οποία αποτυπώνεται στις αποφάσεις που λαμβάνονται από την μονάδα ρύθμισης.



Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής συστήματος ρύθμισης παραγωγής ν.σ. Ag [36]

Στην παρακάτω εικόνα δίνονται επιπλέον στοιχεία σχετικά με την πειραματική διάταξη και την χρονική σειρά λήψης αποφάσεων.



Εικόνα 13. Πλατφόρμα συστήματος παρακολούθησης και ρύθμισης διεργασίας ν.σ. Ag [36]

Όπως γίνεται φανερό, τα δεδομένα από την πειραματική διάταξη λαμβάνονται μέσω μετρήσεων του φάσματος των προϊόντων με την τεχνολογία φασματοσκοπίας υπεριώδους-

ορατού (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis). Οι πληροφορίες του φάσματος μεταφράζονται σε ποσοτικά χαρακτηριστικά για τα νανοσωματίδια, καθώς συσχετίζονται η ένταση της ακτινοβολίας και το μήκος κύματος με την διάμετρο και τον ρυθμό ανάπτυξης μέσω της θεωρίας **Mie Theory**². Τα δεδομένα που έχουν προκύψει για την μορφολογία των νανοσωματιδίων δίνονται στο σύστημα ελέγχου, το οποίο υπολογίζει την αντίστοιχη ρυθμιστική δράση.

Η λογική λειτουργίας του παραπάνω συστήματος πλησιάζει σε μεγάλο βαθμό το σύστημα που θα μελετηθεί στις επόμενες παραγράφους, με τη διαφορά ότι τη θέση του πραγματικού συστήματος θα πάρει ένα δυναμικό μοντέλο που αναπτύσσεται με εφαρμογή βασικών αρχών (first principles) κινητικής και ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

Όπως, είναι λογικό, το στάδιο που παραλείπεται σε σύγκριση με το παραπάνω σύστημα είναι η λήψη μετρήσεων μέσω UV-Vis και η μετατροπή τους σε ποσοτικά χαρακτηριστικά για την μορφολογία των νανοσωματιδίων. Αντιθέτως, αξιοποιούνται οι μετρήσεις που δίνονται απευθείας από το περιβάλλον του δυναμικού μοντέλου της προσομοίωσης, οι οποίες αφορούν ροές και συστάσεις του τελικού προϊόντος, και αποτελούν τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές. Ο έλεγχος του μεγέθους των νανοσωματιδίων που παράγονται γίνεται μέσω της προτεραιοποίησης της αντίδρασης που παράγει το επιθυμητό μέγεθος των 50 nm έναντι των άλλων ανταγωνιστικών αντιδράσεων. Περαιτέρω ανάλυση της διεργασίας θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο.

² Η μέθοδος Mie Theory αποτελεί μία φυσικό-μαθηματική προσέγγιση η οποία συσχετίζει τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (ένταση, μήκος κύματος) με την μορφολογία των νανοσωματιδίων [60]

Κεφάλαιο 2. Μοντελοποίηση διεργασίας παραγωγής ν.σ. Ag

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται μία συγκεκριμένη παραγωγική διαδικασία νανοσωματιδίων Ag και επιχειρείται η εξαγωγή ενός μοντέλου το οποίο να μπορεί να λαμβάνει λειτουργικά δεδομένα της διεργασίας και να προβλέπει την τελική κατανομή των νανοσωματιδίων στο προϊόν.

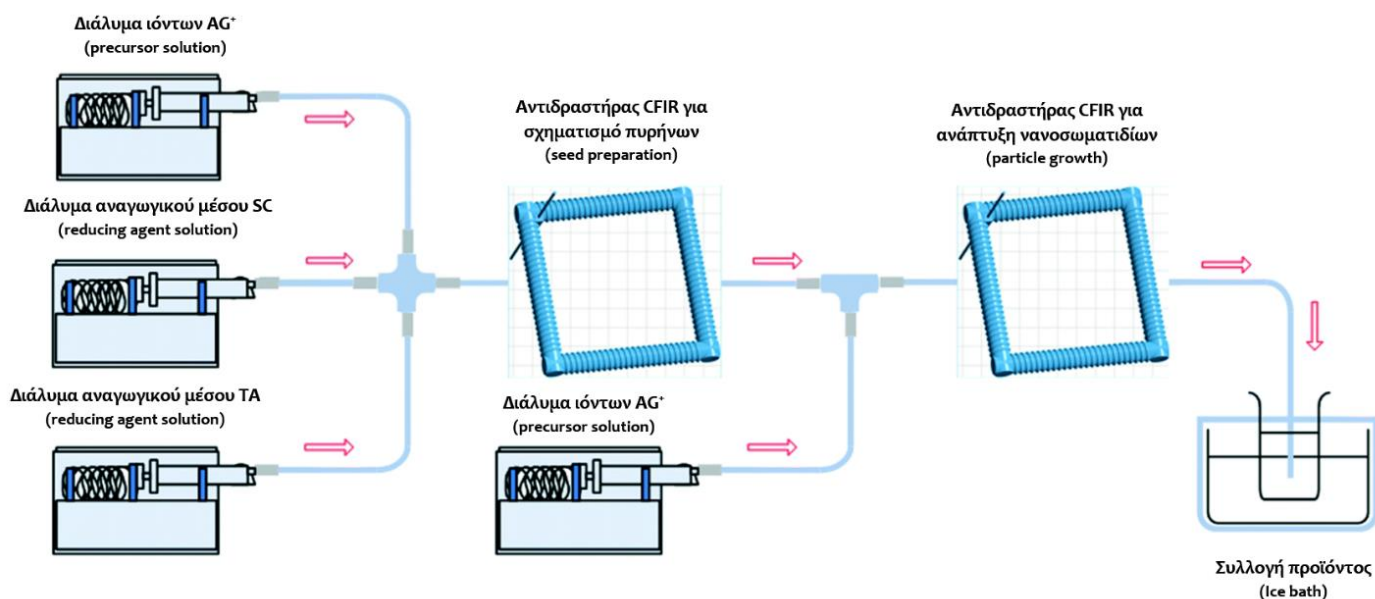
2.1. Περιγραφή διεργασίας

2.1.1. Πειραματική διάταξη

Η διεργασία σχεδιάζεται στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Leeds με σκοπό την παραγωγή ν.σ. Ag με καθορισμένα επιθυμητά μεγέθη μέσω μιας μεθόδου που βασίζεται στον σχηματισμό και την ανάπτυξη σπόρων (seed-mediated growth). Η επιλογή της πειραματικής μεθόδου και εργαστηριακής διάταξης αποσκοπεί κυρίως στην παραγωγή νανοσωματιδίων με διάμετρο ίση με 50 nm ωστόσο, ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος η διάμετρος αυτή μπορεί να κυμανθεί από 50 έως 100 nm. Σύμφωνα με την μέθοδο που εφαρμόζεται, η πυρηνογένεση και η ανάπτυξη λαμβάνουν χώρα σε διαδοχικά στάδια και ξεχωριστούς αντιδραστήρες και συνεπώς, και σε ξεχωριστό χημικό περιβάλλον [37].

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην διεργασία περιλαμβάνουν υδατικό διάλυμα AgNO_3 το οποίο παρέχει τα ιόντα Ag^+ στο σύστημα (silver precursor), κιτρικό νάτριο $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ και ταννικό οξύ $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ τα οποία δρουν ως αναγωγικά μέσα (reducing agents) και διαμορφώνουν τις κατάλληλες συνθήκες για την παραγωγή των ν.σ. Ag. Τα τρία διαλύματα εισάγονται ξεχωριστά στον πρώτο αντιδραστήρα ενώ στην συνέχεια, πριν τον δεύτερο αντιδραστήρα, συμπληρώνεται ποσότητα από το διάλυμα του AgNO_3 για να ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων.

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα³.



Εικόνα 14. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης για την παραγωγή ν.σ. Ag

Στόχος είναι να σχεδιαστεί η διεργασία σε εργαστηριακή κλίμακα και στη συνέχεια να γίνει κλιμάκωση σε βιομηχανικά μεγέθη. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται στην παρούσα φάση αντιδραστήρες που ανήκουν στην κατηγορία των **μικροαντιδραστήρων** (microreactors). Εξαιτίας του μεγέθους τους, οι μικροαντιδραστήρες αποτελούν ιδανικό περιβάλλον για να αναπτυχθούν συνθήκες καλής ανάδευσης και έτσι ευνοούν την κινητική της αντίδρασης. Η υψηλή ειδική επιφάνεια και ο μικρός όγκος αυξάνουν τον ρυθμό μεταφοράς μάζας και μπορούν κατά συνέπεια να μειώσουν δραστικά τους χρόνους αντίδρασης από μερικές ώρες σε λίγα δευτερόλεπτα [30]. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες που ανήκουν στην κατηγορία των CFI (Coiled flow inverter), με στόχο την επίτευξη εντονότερων συνθηκών ανάμειξης με χαμηλότερο αποτύπωμα επιφάνειας.

Η πειραματική διάταξη που παρουσιάστηκε έχει υλοποιηθεί σε εργαστηριακό περιβάλλον. Ωστόσο, στην παρούσα διπλωματική εργασία τα απαιτούμενα λεπτομερή

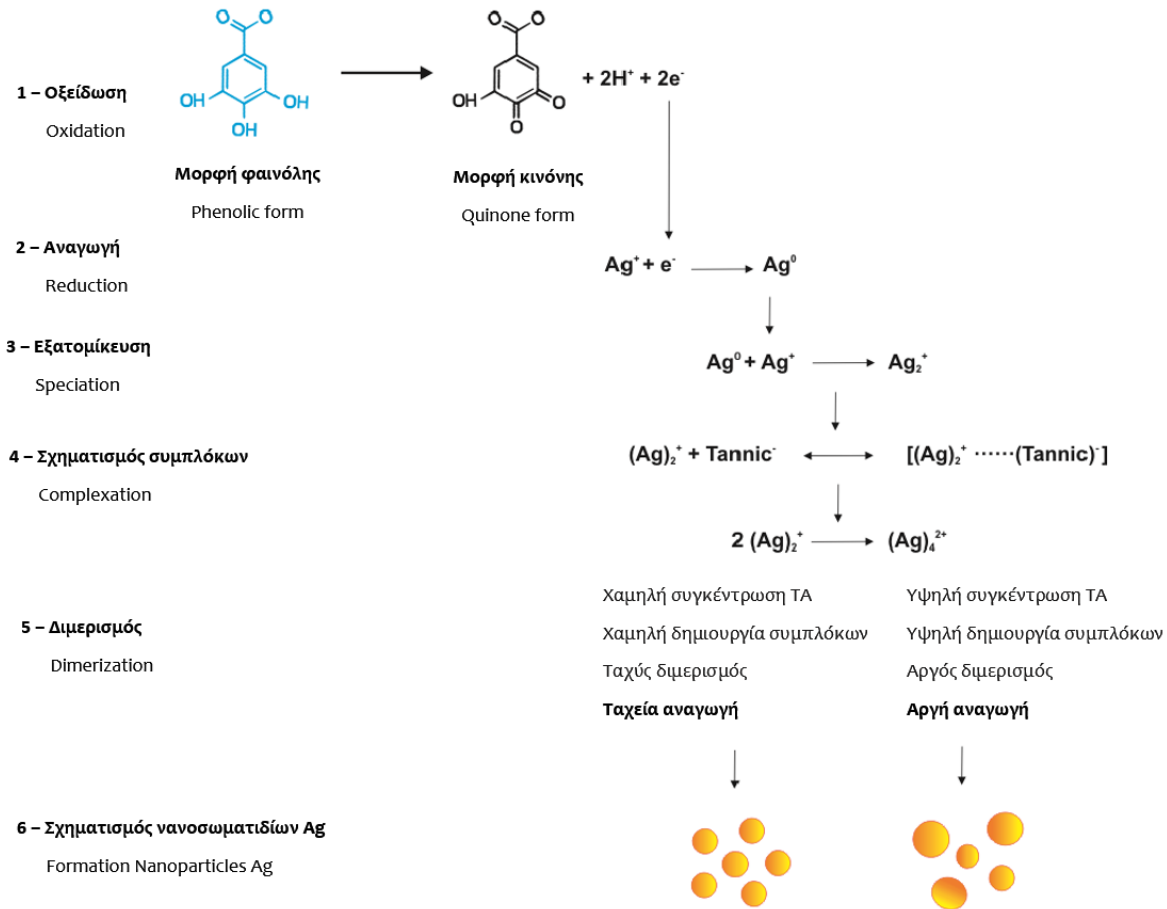
³ Τα γραφικά στοιχεία της εικόνας 14 προέρχονται από την πηγή [37]

δεδομένα της διεργασίας δεν θα προκύψουν από εργαστηριακά πειράματα αλλά, μέσω ενός προγράμματος προσομοιώσεων (*Aspen Plus* και *Aspen Plus Dynamics*). Στο περιβάλλον του *Aspen* θα τηρηθεί αυστηρά η παραπάνω διάταξη με σκοπό την προσέγγιση της πραγματικής διεργασίας με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αξιοπιστία.

2.1.2. Μηχανισμός παραγωγής νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια Ag παράγονται παρουσία ταννικού και κιτρικού οξέος. Τα δύο οξέα δρουν κυρίως ως αναγωγικά μέσα αλλά, παράλληλα παίζουν και τον ρόλο παραγόντων σταθεροποίησης και συμπλοκοποίησης. Ο ρόλος των αναγωγικών μέσων είναι ότι παρέχουν τα ηλεκτρόνια για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή των ιόντων Ag^+ σε άτομα Ag^0 . Στην συνέχεια, τα άτομα Ag^0 αντιδρούν ξανά με τα ιόντα προς σχηματισμό Ag_2^+ το οποίο διμερίζεται προς Ag_4^{2+} . Η τελευταία μορφή, Ag_4^{2+} , αποτελεί το μονομερές για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων με την βοήθεια των αναγωγικών μέσων που συμμετέχουν στην δημιουργία ενδιάμεσων συμπλόκων. Ο μηχανισμός αυτός απεικονίζεται στην εικόνα της επόμενης σελίδας [2]. Η εικόνα αναφέρεται στην επίδραση του TA κατά την παραγωγή των νανοσωματιδίων ωστόσο, παρόμοια δράση έχει και το SC.

Η δημιουργία συμπλόκων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των αναγωγικών μέσων. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του TA (και κατ' επέκταση και του SC) αυξάνεται η παραγωγή συμπλόκων με το Ag_2^+ και επιβραδύνεται η μετατροπή του Ag_2^+ σε Ag_4^{2+} με αποτέλεσμα ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων να γίνεται πιο αργά. Ο αργός σχηματισμός ευνοεί την δημιουργία μεγάλων και πολυδιάσπαρτων νανοσωματιδίων Ag. Αντιθέτως, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τα οξέα δρουν κυρίως ως αναγωγικά μέσα και οδηγούν σε ταχεία αναγωγή με σχηματισμό μονοδιάσπαρτων νανοσωματιδίων μικρότερου μεγέθους. Ο παραπάνω μηχανισμός αντιστοιχεί στον σχηματισμό La Mer που αναπτύχθηκε σε προηγούμενη παράγραφο [2].



Εικόνα 15. Μηχανισμός παραγωγής νανοσωματιδίων [2]

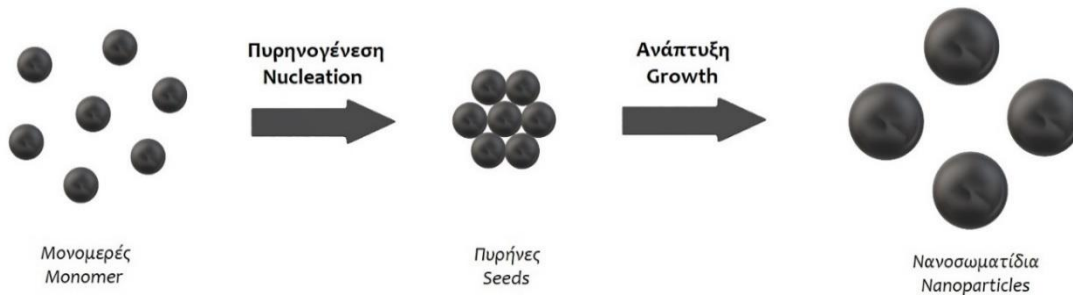
Η παραπάνω ανάλυση υπογραμμίζει τον βαθμό επίδρασης των αναγωγικών μέσων στο τελικό μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων.

2.1.3. Κινητικές παράμετροι διεργασίας

Σύμφωνα με την προηγούμενη παράγραφο, ο μηχανισμός παραγωγής των νανοσωματιδίων Ag στην διεργασία που μελετάται είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος και διακρίνεται από πολλά ενδιάμεσα στάδια. Για την μελέτη των κινητικών μεγεθών, συνηθίζεται να εξετάζονται μόνο τα δύο βασικά στάδια, το στάδιο της πυρηνογένεσης και το στάδιο της ανάπτυξης.

Στην βιβλιογραφία συχνά ακολουθείται η προσέγγιση, για λόγους απλοποίησης, η παραγωγή των νανοσωματιδίων να περιγράφεται με ένα μόνο στάδιο, μεταβαίνοντας από τα ιόντα του μετάλλου απευθείας στα νανοσωματίδια. Ουσιαστικά συνδυάζονται τα επιμέρους στάδια και δημιουργείται μία φαινομενική κινητική σταθερά η οποία επαρκεί για να περιγράψει όλη την διεργασία [38], [39], [40].

Η παραδοχή αυτή μπορεί να δώσει καλά εμπειρικά αποτελέσματα με βάση την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων σε καμπύλες αλλά, δεν προτιμάται στην παρούσα μελέτη καθώς δεν ανταποκρίνεται στην πραγματική διεργασία που συναντάται στην φύση. Έτσι, για την ανάλυση που θα ακολουθήσει επιλέγεται το μοντέλο των δύο σταδίων, όπως αυτό δίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 16. Μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων

Παρακάτω δίνονται ξανά οι κινητικές αντιδράσεις για τον μηχανισμό δύο σταδίων όπως δόθηκαν σε προηγούμενη ενότητα όπου A είναι τα ιόντα Ag^+ , B οι πυρήνες που σχηματίζονται αρχικά και $2B$ τα νανοσωματίδια τελικού μεγέθους.

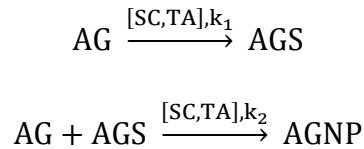


Τα αντιδραστήρια και τα προϊόντα που συναντώνται στο σύστημα δίνονται στον παρακάτω πίνακα μαζί με τους συμβολισμούς τους στο περιβάλλον του *Aspen*:

Πίνακας 1. Συμβολισμοί ενώσεων στο σύστημα παραγωγής νανοσωματιδίων Ag

AG	Ιόντα Ag
AGS	Πυρήνες Ag (seeds)
AGNP	Νανοσωματίδια Ag (NP)
SC	Κιτρικό νάτριο
TA	Ταννικό οξύ

Έτσι, οι παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να διατυπωθούν εναλλακτικά ως εξής:



Σημειώνεται ότι τα SC και TA δρουν ως αναγωγικά μέσα και δεν συμμετέχουν στις αντιδράσεις μεταβάλλοντας την δομή τους αλλά, απλώς παρέχουν το κατάλληλο περιβάλλον για να λάβει χώρα η κάθε αντίδραση.

Οι τιμές των κινητικών σταθερών k_1, k_2 δεν είναι εύκολο να ανακτηθούν βιβλιογραφικά καθώς, οι διαφορές από διεργασία σε διεργασία, όσο μικρές κι αν είναι επιδρούν σημαντικά στα κινητικά δεδομένα. Παράλληλα, η ανάπτυξη μοντέλου κινητικής έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις στο εργαστηριακό προσωπικό και τον εξοπλισμό, καθιστώντας την εύρεση της κινητικής μιας διεργασίας δύσκολη. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [41], η διαφορά δύο τάξεων μεγέθους ανάμεσα στις κινητικές σταθερές k_1 και k_2 ($k_1 \sim 10^{-3}$ και $k_2 \sim 10^{-1}$) υποδεικνύει έναν μηχανισμό δύο σταδίων με αργή πυρηνογένεση και ταχεία αυτοκαταλυτική ανάπτυξη των ν.σ. Ag στην επιφάνεια των πυρήνων.

Στο περιβάλλον του *Aspen*, οι κινητικές σταθερές δίνονται μέσω του νόμου Arrhenius $k = A e^{-\frac{EA}{RT}}$ και συνεπώς, είναι απαραίτητη η γνώση κινητικών παραμέτρων όπως η ενέργεια ενεργοποίησης E_A και ο προεκθετικός παράγοντας k_0 . Όπως γίνεται κατανοητό, καθώς η διεργασία των νανοϋλικών είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και δεν έχει μελετηθεί σε μεγάλο βάθος, δεν υπάρχουν διαθέσιμα αναλυτικά βιβλιογραφικά δεδομένα στην παρούσα φάση. Στην προκειμένη περίπτωση, για να υπερκεραστεί το εμπόδιο αυτό γίνεται μία εκτίμηση των

κινητικών παραμέτρων με κύριο γνώμονα την τάξη μεγέθους κάθε αντίδρασης και την απαραίτητη διαφορά μεγέθους ανάμεσα στις δύο κινητικές σταθερές, ελέγχοντας παράλληλα τη συμφωνία των υπολογισμών με τις πληροφορίες που είναι διαθέσιμες για την διεργασία. Τα τελικά κινητικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση θα δοθούν στην παράγραφο μοντελοποίησης της διεργασίας.

2.2. Εξισώσεις μοντέλου βασικών αρχών

Το *Aspen Plus* και το *Aspen Plus Dynamics* για την περιγραφή της διεργασίας χρησιμοποιούν ένα σύνολο αλγεβρικών ή διαφορικών εξισώσεων για την περιγραφή των χημικών ισορροπιών και τον υπολογισμό των ιδιοτήτων που ορίζονται μέσα από θερμοδυναμικά μοντέλα. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται είναι εξισώσεις βασικών αρχών (first principles) και συμβολίζονται ως **MESH**. Στο σύνολο τους περιλαμβάνουν ισοζύγια μάζας (**Mass conservation**), εξισώσεις και αρχές θερμοδυναμικής ισορροπίας (**Equilibrium Conditions** και **Summation condition**) και ισοζύγια ενέργειας (**Enthalpy conservation**). Η διαφορά ανάμεσα στην μόνιμη κατάσταση και την δυναμική κατάσταση είναι ότι στην περίπτωση του *Aspen Plus Dynamics* στις εξισώσεις συνεισφέρουν και οι χρονικές παράγωγοι.

Ύστερα από τον σαφή καθορισμό του διαγράμματος ροής της διεργασίας, είναι δυνατή η καταγραφή των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας που αφορούν κάθε αντιδραστήρα, το σύστημα συνολικά αλλά, και τα επιμέρους συστατικά στην μόνιμη κατάσταση. Στην παράγραφο αυτή θα γίνει αναφορά στα βασικά ισοζύγια που διέπουν την λειτουργία των αντιδραστήρων εμβολικής ροής καθώς και στο συνολικό ισοζύγιο μάζας του συστήματος για τα ιόντα Ag^+ .

2.2.1. Ισοζύγια μάζας

Συνολικό σύστημα

Σύμφωνα με την πειραματική διάταξη, στον πρώτο αντιδραστήρα εισέρχονται τα τρία διαλύματα AG, TA και SC και πραγματοποιείται η πυρηνογένεση. Στον δεύτερο αντιδραστήρα, γίνεται προσθήκη επιπλέον ποσότητας AG και συντελείται το στάδιο της ανάπτυξης. Οι δύο αντιδράσεις γίνονται ξεχωριστά σε κάθε αντιδραστήρα.

Η γενική μορφή του ισοζυγίου μάζας σε ένα σύστημα [42] δίνεται ως εξής:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = \text{Συσσώρευση}$$

Στην περίπτωση μόνιμης κατάστασης, η συσσώρευση θεωρείται μηδενική και το ισοζύγιο αναδιατυπώνεται:

$$\text{Είσοδος} - \text{Έξοδος} + \text{Παραγωγή} - \text{Κατανάλωση} = 0$$

Αν χρησιμοποιηθούν οι μαζικές ροές για την απόδοση των παραπάνω όρων, η σχέση γράφεται ως εξής:

$$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} + \dot{r}_{gen} - \dot{r}_{cons} = 0$$

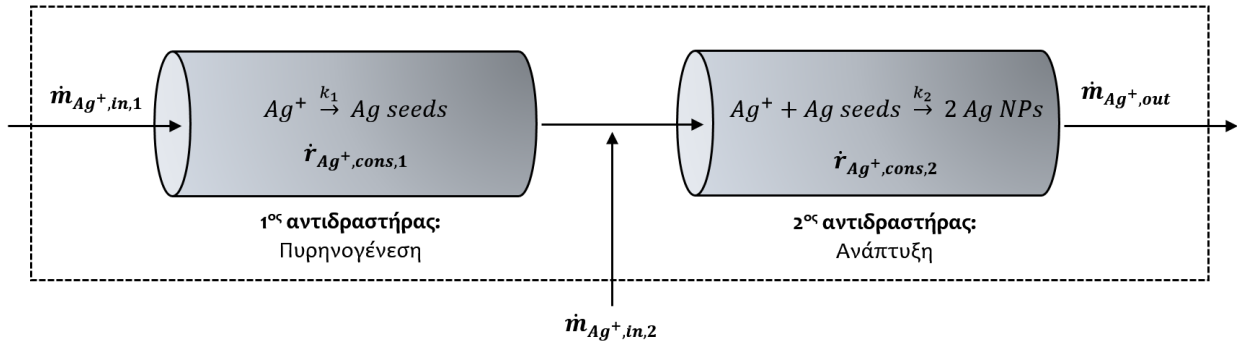
Όπου:

- \dot{m}_{in} η μαζική ροή εισόδου του συστατικού στο σύστημα σε kg/h
- \dot{m}_{out} η μαζική ροή εξόδου του συστατικού από το σύστημα σε kg/h
- \dot{r}_{gen} ο ρυθμός παραγωγής του συστατικού στο σύστημα σε kg/h
- \dot{r}_{cons} ο ρυθμός κατανάλωσης του συστατικού στο σύστημα σε kg/h

Το κύριο συστατικό της διεργασίας είναι ο Ag. Ο Ag, σύμφωνα με τον μηχανισμό της διεργασίας, εισέρχεται στο σύστημα σε ιοντική μορφή Ag^+ και μεταβαίνει σε διάφορες άλλες μορφές (Ag^0 , Ag_2^+ , Ag_4^{2+}) μέχρι τελικά να μετατραπεί σε νανοσωματίδια. Το ισοζύγιο μάζας επιλέγεται να διατυπωθεί για τα ιόντα Ag^+ .

$$\dot{m}_{Ag^+,in} - \dot{m}_{Ag^+,out} + \dot{r}_{Ag^+,gen} - \dot{r}_{Ag^+,cons} = 0$$

Στην παρακάτω εικόνα δίνεται ένα απλοποιημένο σχεδιάγραμμα της διεργασίας στο οποίο αποτυπώνονται οι ροές των ιόντων Ag^+ που εισέρχονται και εξέρχονται από το σύστημα.



Εικόνα 17. Ισοζύγιο μάζας ιόντων Ag^+ στο σύστημα

Όπως φαίνεται στην εικόνα, στο σύστημα υπάρχουν δύο εισοδοί ιόντων Ag^+ , μία στον πρώτο ($\dot{m}_{Ag^+,in,1}$) και μία στον δεύτερο αντιδραστήρα ($\dot{m}_{Ag^+,in,2}$) και μία έξοδος από τον δεύτερο αντιδραστήρα ($\dot{m}_{Ag^+,out}$). Τα ιόντα Ag^+ καταναλώνονται και στους δύο αντιδραστήρες και έτσι ο συνολικός ρυθμός κατανάλωσης διακρίνεται σε δύο επιμέρους όρους, $\dot{r}_{Ag^+,cons,1}$ και $\dot{r}_{Ag^+,cons,2}$. Τέλος, δεν υπάρχει παραγωγή ιόντων Ag^+ εντός του συστήματος διότι θεωρείται ότι δεν τα παραγόμενα νανοσωματίδια δεν επαναδιαλύονται μετά τον σχηματισμό τους και για αυτό ο όρος της παραγωγή μηδενίζεται.

Οι ρυθμοί κατανάλωσης $\dot{r}_{Ag^+,cons,1}$ και $\dot{r}_{Ag^+,cons,2}$ αναλύονται μέσω των κινητικών εκφράσεων για τις αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις δίνονται και στην εικόνα ως εξής:



Η πυρηνογένεση είναι αντίδραση 1^{ης} τάξης και η σταθερά της έχει μονάδες s^{-1} στο SI⁴ ενώ, η ανάπτυξη ως αντίδραση 2^{ης} τάξης έχει κινητική σταθερά με μονάδες $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ή $M^{-1} \cdot s^{-1}$.

⁴ SI (international System of Units) : διεθνές σύστημα μονάδων

Σύμφωνα με τον νόμο δράσης των μαζών, οι ρυθμοί κατανάλωσης θα είναι ίσοι με:

$$r_{Ag^+,cons,1} = k_1 C_{Ag^+} \text{ και } r_{Ag^+,cons,2} = k_2 C_{Ag^+} C_{Ag\ seeds}$$

Με την παραπάνω έκφραση ο ρυθμός δίνεται σε μονάδες $M \cdot s^{-1}$. Στο *Aspen* οι κινητικές σταθερές δίνονται σε μονάδες SI και συνεπώς αναφέρονται στην παραπάνω σχέση. Για να διατυπωθεί η σχέση αυτή από τις μονάδες συγκεντρώσεις στις μονάδες της μάζας, διατηρώντας τις ίδιες κινητικές σταθερές, χρησιμοποιούνται οι παρακάτω σχέσεις για τους δύο αντιδραστήρες:

$$\dot{r}_{Ag^+,cons,1} = k_1 C_{Ag^+} V_1 M_{r,Ag} \frac{3600s}{h} \text{ και } \dot{r}_{Ag^+,cons,2} = k_2 C_{Ag^+} C_{Ag\ seeds} V_2 M_{r,Ag} \frac{3600s}{h}$$

Πλέον, οι παραπάνω ρυθμοί είναι εκφρασμένοι σε μονάδες kg/h. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι δύο αντιδραστήρες έχουν τον ίδιο όγκο ισχύει ότι: $V_1 = V_2$. Έτσι, το συνολικό ισοζύγιο μάζας για τα ιόντα Ag^+ με τις κινητικές σταθερές που δίνονται στο *Aspen* γράφεται ως εξής:

$$\dot{m}_{Ag^+,in,1} + \dot{m}_{Ag^+,in,2} - \dot{m}_{Ag^+,out} - C_{Ag^+} V_1 M_{r,Ag} \frac{3600s}{h} (k_1 + k_2 C_{Ag\ seeds}) = 0$$

Εναλλακτικά, χωρίς την χρήση των κινητικών σταθερών, η σχέση μπορεί να γραφτεί με την βοήθεια των μαζικών ροών για τα προϊόντα:

$$\dot{m}_{Ag^+,in,1} + \dot{m}_{Ag^+,in,2} = \dot{m}_{Ag^+,out} + \dot{m}_{seeds,out} + \dot{m}_{Ag\ NPs,out}$$

Οι όροι $\dot{m}_{seeds,out}$ και $\dot{m}_{Ag\ NPs,out}$ χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την ποσότητα των ιόντων Ag^+ που καταναλώνεται στους δύο αντιδραστήρες.

Αντιδραστήρες εμβολικής ροής (PFR)

Στο διάγραμμα ροής της διεργασίας οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται καλούνται αντιδραστήρες εμβολικής ροής ή αυλωτοί αντιδραστήρες (Plug Flow Reactor, PFR). Στους αντιδραστήρες εμβολικής ροής, σε αντίθεση με τους αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), δεν υπάρχει ενιαία συγκέντρωση μες στον αντιδραστήρα αλλά, παρατηρείται μία βαθμίδα συγκέντρωσης κατά μήκος του PFR. Έτσι, το

ισοζύγιο για έναν αυλωτό αντιδραστήρα όγκου V_R γράφεται σε όγκο ΔV_R ή dV_R στον οποίο η συγκέντρωση μπορεί να θεωρηθεί σταθερή.

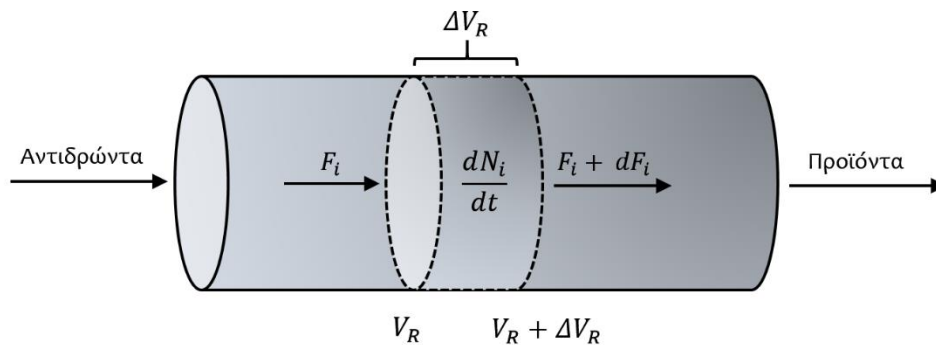
Για κάθε συστατικό i η βασική σχέση [42] δίνεται ως εξής:

$$F_i - (F_i + dF_i) + r_i dV_R = \frac{dN_i}{dt}$$

Όπου

- F_i η μοριακή ροή του συστατικού i
- r_i ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού i μες στον αντιδραστήρα
- $\frac{dN_i}{dt}$ ο αριθμός των moles που συσσωρεύονται εντός του αντιδραστήρα

Οι ροές που συμμετέχουν στο ισοζύγιο μάζας φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 18. Ισοζύγιο μάζας στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR)

Στην μόνιμη κατάσταση δεν υπάρχει συσσώρευση και ο όρος $\frac{dN_i}{dt}$ μηδενίζεται.

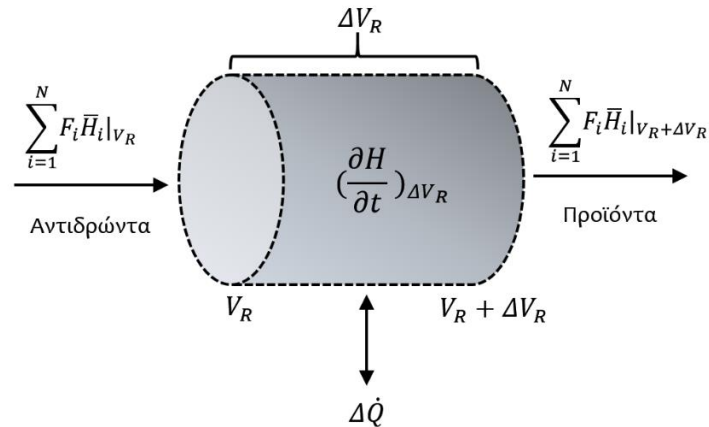
$$-dF_i + r_i dV_R = 0 \Rightarrow \frac{dF_i}{dV_R} = r_i$$

Συγκεκριμένα για τα ιόντα Ag^+ το ισοζύγιο θα γραφτεί ως εξής: $\frac{dF_{Ag^+}}{dV_R} = r_{Ag^+,cons}$

Η σχέση αυτή ισχύει στην γενική της μορφή και για τους δύο αντιδραστήρες με διαφορετικές μοριακές ροές και διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης. Στον ρυθμό της αντίδρασης ενσωματώνονται οι κινητικές σχέσεις της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε κάθε αντιδραστήρα.

2.2.2. Ισοζύγιο ενέργειας

Το ισοζύγιο ενέργειας για έναν αντιδραστήρα PFR όγκου V_R μπορεί να γραφτεί γενικά επιμερίζοντας τον αντιδραστήρα σε τμήματα όγκου ΔV_R . Για κάθε τμήμα ΔV_R , η ροή της ενέργειας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 19. Ισοζύγιο ενέργειας σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR)

Η έκφραση για το ισοζύγιο ενέργειας είναι η ακόλουθη:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{\Delta V_R} = \Delta V_R \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^N F_i \bar{H}_i|_{V_R} - \sum_{i=1}^N F_i \bar{H}_i|_{V_R + \Delta V_R} + \Delta \dot{Q}$$

Όπου:

- $\frac{\partial H}{\partial t}$ η μεταβολή της ενθαλπίας μες στον αντιδραστήρα σε σχέση με τον χρόνο
- $\frac{dP}{dt}$ η χρονική βαθμίδα της πίεσης
- \bar{H}_i η ενθαλπία κάθε συστατικού i
- F_i η μολαρική ροή κάθε συστατικού i
- $\Delta \dot{Q}$ η μεταφορά θερμότητας από και προς το περιβάλλον

Στη μόνιμη κατάσταση μηδενίζονται οι χρονικές παράγωγοι και προκύπτει:

$$0 = \sum_{i=1}^N F_i \bar{H}_i|_{V_R} - \sum_{i=1}^N F_i \bar{H}_i|_{V_R+\Delta V_R} + \Delta \dot{Q} \Rightarrow \frac{d}{dV_R} \left(\sum_{i=1}^N F_i \bar{H}_i \right) = \frac{d\dot{Q}}{dV_R}$$

Το παραπάνω ισοζύγιο ενέργειας εφαρμόζεται και στους δύο αντιδραστήρες εμβολικής ροής και το *Aspen* με την βοήθεια θερμοδυναμικών μοντέλων κάνει τις εκτιμήσεις για την μεταβολή της ενθαλπίας κάθε συστατικού ενώ παράλληλα υπολογίζει και το ποσό θερμότητας που εισέρχεται ή εξέρχεται από τον αντιδραστήρα.

2.3. Ανάπτυξη και υλοποίηση μοντέλων για την προσομοίωση και ρύθμιση της διεργασίας

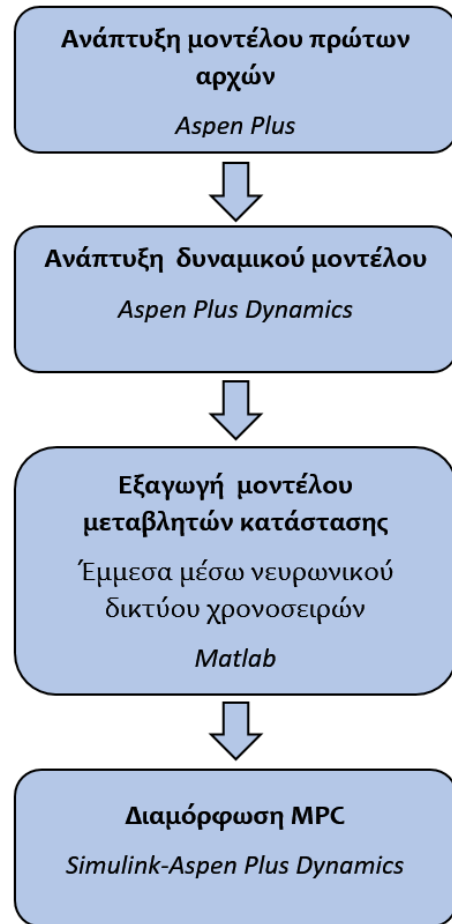
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα στάδια της ανάπτυξης των μοντέλων, στα οποία θα βασιστεί το ολοκληρωμένο σύστημα προσομοίωσης και ρύθμισης της διεργασίας (Εικόνα 20).

- **(Βήμα 1)** Αναπτύσσεται μοντέλο πρώτων αρχών (first principles) στο *Aspen Plus V11* που προσομοιώνει τη μόνιμη κατάσταση, με βάση τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 2.2,. Το *Aspen Plus* είναι ένα εργαλείο μοντελοποίησης διεργασιών το οποίο χρησιμοποιείται για τον σχεδιασμό, την παρακολούθηση και την βελτιστοποίηση διεργασιών από τις χημικές βιομηχανίες. Περιλαμβάνει μία πολύ ευρεία βάση χημικών ενώσεων και διαθέτει πλήθος μεθόδων υπολογισμού των χημικών ισορροπιών και των ποικίλων αντιδράσεων.
- **(Βήμα 2)** Καταστρώνεται μοντέλου προσομοίωσης σε δυναμικές συνθήκες στο *Aspen Dynamics V11*. Ενώ το *Aspen Plus* χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του συστήματος

σε μόνιμη κατάσταση, η προέκταση του, *Aspen Plus Dynamics*, χρησιμεύει για την μετατροπή αυτής της προσομοίωσης σε δυναμική και την μελέτη του συστήματος σε βάθος χρόνου. Το μοντέλο αυτό θα παίξει το ρόλο της πραγματικής διεργασίας στο ολοκληρωμένο σύστημα προσομοίωσης και ρύθμισης.

- **(Βήμα 3)** Χρησιμοποιείται το δυναμικό μοντέλο της διεργασίας στο *Simulink* του *Matlab*, όπου είναι δυνατή η πραγματοποίηση δοκιμών για τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος, σε διαφορετικές επιβολές και διαταραχές, λαμβάνοντας την απόκριση του συστήματος μέσω σύνδεσης του *Matlab* με το *Aspen Plus Dynamics*. Στην περίπτωση που μελετάται επειδή δεν ήταν δυνατό να εξαχθεί μοντέλο μεταβλητών κατάστασης, προσεγγίζεται το δυναμικό μοντέλο με Νευρωνικό Δίκτυο Χρονοσειρών.

- **(Βήμα 4)** Με γραμμικοποίηση του μοντέλου νευρωνικών δικτύων διαμορφώνονται τα προβλεπτικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται από τον ρυθμιστή MPC για την πρόβλεψη της μελλοντικής δυναμικής συμπεριφοράς της διεργασίας.



Εικόνα 20. Διάγραμμα ροής της εργασίας

2.3.1. Ανάπτυξη μοντέλου βασικών αρχών (first principles) για τη μόνιμη κατάσταση

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα χαρακτηριστικό της διεργασίας των νανοσωματιδίων είναι το κατά πόσο επιδρούν στο τελικό μέγεθος οι πειραματικές συνθήκες. Στην διεργασία που εξετάζεται, το εύρος των διαμέτρων στην τελική κατανομή είναι γνωστό ότι

κυμαίνεται από 50 έως 100 nm. Αν επιχειρούνταν να προσομοιωθεί πιστά η κατανομή αυτή, θα έπρεπε να δοθεί ξεχωριστά καθεμία αντίδραση που αντιστοιχεί σε διάμετρο από 50 έως 100 nm. Κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατόν όχι μόνο διότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα τόσα πολλά δεδομένα αλλά και γιατί ένα τόσο μεγάλο πλήθος αντιδράσεων θα καθιστούσε την προσομοίωση ιδιαίτερα πολύπλοκη και θα αύξανε σημαντικά τον υπολογιστικό φόρτο. Για τον λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία, η προσομοίωση θα περιλαμβάνει μόνο δύο κατηγορίες αντιδράσεων, αυτές που αφορούν τα 50 nm και αυτές που αφορούν τα 100 nm.

Οι δύο αντιδράσεις αυτές ανταγωνίζονται για την κατανάλωση των ιόντων Ag^+ με αποτέλεσμα να επικρατεί στο τέλος μία κατανομή νανοσωματιδίων ανάμεσα στα 50 nm και στα 100 nm. Η επικράτηση της μιας διαμέτρου έναντι της άλλης εξαρτάται από τους κινητικούς παράγοντες κάθε αντίδρασης (ενέργεια ενεργοποίηση και προεκθετικός παράγοντας) και το περιβάλλον που διαμορφώνουν τα αναγωγικά μέσα (ταννικό οξύ και κιτρικό νάτριο). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, επιλέγονται ως θερμοκρασία λειτουργίας οι 70°C καθώς στις συνθήκες αυτές επικρατεί η παραγωγή των νανοσωματιδίων με διάμετρο 50 nm, που αποτελούν και το επιθυμητό προϊόν.

Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω ανάλυση, μπορεί πλέον να σχεδιαστεί η διεργασία που εξετάζεται στο *Aspen Plus* (αρχείο .bkr). Τα απαραίτητα βήματα δίνονται συνοπτικά παρακάτω:

- **Εισαγωγή συστατικών:** Σε πρώτη φάση, στο περιβάλλον των ιδιοτήτων (Properties) του *Aspen Plus* θα πρέπει να εισαχθούν τα συστατικά (components) που συμμετέχουν στην διεργασία. Τα ιόντα Ag^+ , οι πυρήνες AGS και τα νανοσωματίδια AGNP είναι όλα διαφορετικές μορφές Ag. Για τον λόγο αυτό εισάγονται ως Ag και δέχονται διαφορετικές ονομασίες για να ξεχωρίζουν. Απαραίτητη είναι και η διάκριση ανάμεσα στα ν.σ. Ag με διάμετρο 50 nm και στα αντίστοιχα ν.σ. Ag με διάμετρο 100 nm. Παράλληλα εισάγονται οι ενώσεις για το ταννικό οξύ και το κιτρικό καθώς, και το νερό που διαμορφώνει τα υδατικά διαλύματα. Έτσι, ο πίνακας των συστατικών με τους συμβολισμούς τους διαμορφώνεται ως εξής:

Πίνακας 2. Συστατικά που εισάγονται στο Aspen Plus

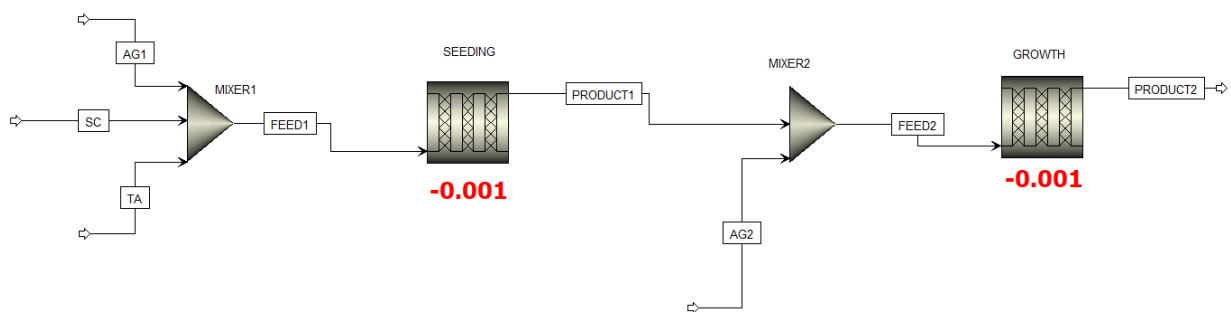
AG	Ιόντα Ag ⁺
AGS50	Πυρήνες που οδηγούν σε ν.σ. με διάμετρο 50 nm
AGS100	Πυρήνες που οδηγούν σε ν.σ. με διάμετρο 100 nm
AGNP50	Νανοσωματίδια με διάμετρο 50 nm
AGNP100	Νανοσωματίδια με διάμετρο 100 nm
TA	Ταννικό οξύ
SC	Κιτρικό οξύ
H2O	Νερό

- **Μέθοδος υπολογισμού ισορροπιών:** Στην συνέχεια, επιλέγεται η μέθοδος πάνω στην οποία γίνονται οι υπολογισμοί για τις χημικές ισορροπίες. Επιλέγεται η μέθοδος IDEAL για λόγους απλοποίησης και αυτόματα συμπληρώνονται όσες παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα συστατικά είναι διαθέσιμες.
- **Κατασκευή διαγράμματος ροής:** Στο περιβάλλον της προσομοίωσης (Simulation) του *Aspen Plus* σχεδιάζεται η πειραματική διάταξη όπως αυτή έχει δοθεί στην εικόνα 14. Οι μικροαντιδραστήρες CFI της πραγματικής διεργασίας έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής (PFR) και έτσι αντικαθίσταται με PFR στο διάγραμμα ροής. Οι αντιδραστήρες λειτουργούν με σταθερή θερμοκρασία 70°C και πτώση πίεσης η οποία έχει οριστεί ίση με 0,001 atm. Το διάγραμμα ροής συμπληρώνουν δοχεία ανάμιξης στα οποία συντίθεται το διάλυμα της τροφοδοσίας που εισρέει σε κάθε αντιδραστήρα.
- **Ορισμός ρευμάτων διεργασίας:** Αφού τοποθετηθούν οι αντιδραστήρες και συνδεθούν τα ρεύματα με τις κατευθύνσεις τους, δίνεται ονομασία σε κάθε ρεύμα και ορίζονται οι πληροφορίες που αφορούν τις συστάσεις και συνθήκες κάθε ρεύματος.

Οι συστάσεις των υδατικών διαλυμάτων ορίζονται μέσω των κλασμάτων μάζας (kg συστατικού/kg διαλύματος). Στις εργαστηριακές εφαρμογές τα διαλύματα αυτά είναι συνήθως πολύ αραιά υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα τα τελικά αποτελέσματα να κυμαίνονται σε πολύ μικρές τάξεις μεγέθους. Στην προκειμένη περίπτωση, καθώς πρόκειται για προσομοίωση και όχι πειραματικά δεδομένα, η διακύμανση των

αποτελεσμάτων σε τάξεις μεγέθους πολύ κοντά στο 0 δημιουργεί υψηλό υπολογιστικό φόρτο στο σύστημα και περιορίζει σημαντικά την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Για τον λόγο αυτό, επιλέγεται ο ορισμός πυκνότερων υδατικών διαλυμάτων με στόχο να ελαχιστοποιηθεί όσο είναι δυνατόν το υπολογιστικό φορτίο και να καταστούν ευκρινέστερες οι διακυμάνσεις ανάμεσα στις εκάστοτε μετρήσεις.

Από την άλλη πλευρά, οι ροές των διαλυμάτων διατηρούνται στο εύρος τιμών που συνήθως συναντώνται σε αντίστοιχες πειραματικές εφαρμογές, της τάξης του 1 mL/min. Όλα τα διαλύματα που τροφοδοτούνται στο σύστημα βρίσκονται σε συνθήκες περιβάλλοντος (25°C, 1 atm) ενώ το τελικό προϊόν έχει θερμοκρασία ίση με 70°C όπως αυτή διαμορφώνεται μες στους αντιδραστήρες. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω το τελικό διάγραμμα ροής έχει την ακόλουθη μορφή:



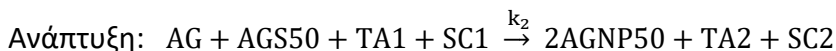
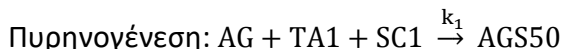
Εικόνα 21. Διάγραμμα ροής διεργασίας στην προσομοίωση μόνιμης κατάστασης στο *Aspen Plus*

- **Ορισμός αντιδράσεων:** Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η παραγωγή των ν.σ Ag πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αυτό σημαίνει ότι για τα είδη νανοσωματιδίων που παράγονται (50 nm και 100 nm) θα υπάρχουν συνολικά τέσσερις αντιδράσεις.

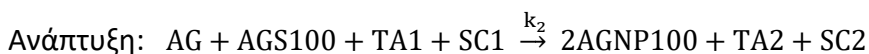
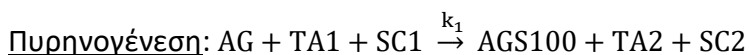
Το περιβάλλον της κάθε αντίδρασης διαμορφώνουν τα αναγωγικά μέσα, ταννικό οξύ και κιτρικό νάτριο, τα οποία συμβάλλουν στην παραγωγή των νανοσωματιδίων δίχως να καταναλώνονται. Για να συνυπολογιστεί η επίδραση τους στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ορίζονται ως συστατικά στην στοιχειομετρία των αντιδράσεων χωρίς να μεταβάλλεται η δομή τους. Επειδή το *Aspen Plus* δεν μπορεί να λάβει μία ένωση τόσο ως αντιδρών όσο και ως προϊόν, επιλέγεται να «σπάσει» κάθε αναγωγικό μέσο σε δύο μέρη, TA1, TA2 και SC1, SC2 έτσι ώστε σε κάθε αντίδραση το αναγωγικό μέσο να μεταβαίνει από την μία ονομασία στην άλλη. Αυτό δεν παραβαίνει την συνθήκη ότι δεν

μεταβάλλεται η χημική σύσταση των αναγωγικών μέσων καθώς τα TA1 και TA2 (και τα SC1 και SC2 αντίστοιχα) είναι πανομοιότυπα μεταξύ τους ενώ αποτελούνται και από τις ίδιες ποσότητες. Έτσι, οι τελικές αντιδράσεις που δίνονται στο *Aspen Plus* είναι:

Νανοδομάτια Ag με διάμετρο 50 nm:



Νανοδομάτια Ag με διάμετρο 100 nm:



Εκτός από τον ορισμό της στοιχειομετρίας κάθε αντίδρασης, θα πρέπει να οριστούν και οι κινητικές παράμετροι. Ύστερα από δοκιμές για την προσέγγιση των τιμών τους, προκύπτουν τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα. Οι τιμές αυτές έχουν επιλεγεί έτσι ώστε να τηρείται η διαφορά τάξης μεγέθους ανάμεσα στην πυρηνογένεση και την ανάπτυξη, να υπερσχύουν συντριπτικά τα ν.σ. Ag 50 nm στην θερμοκρασία των 70°C και οι κινητικές σταθερές να κυμαίνονται σε εύρη που παρατηρούνται στην βιβλιογραφία.

Πίνακας 3. Κινητικά δεδομένα προσομοίωσης

AGNP50			
Πυρηνογένεση	$E_{A,1} = 25 \text{ kJ/mol}$	$k_{0,1} = 40$	$k_1 = 0,006234 \text{ s}^{-1}$
Ανάπτυξη	$E_{A,2} = 27 \text{ kJ/mol}$	$k_{0,1} = 4000$	$k_2 = 0,3091 \text{ s}^{-1}$
AGNP100			
Πυρηνογένεση	$E_{A,1} = 33 \text{ kJ/mol}$	$k_{0,2} = 40$	$k_1 = 0,0003770 \text{ s}^{-1}$
Ανάπτυξη	$E_{A,2} = 35 \text{ kJ/mol}$	$k_{0,2} = 4000$	$k_2 = 0,01870 \text{ s}^{-1}$

Πλέον έχουν εισαχθεί όλα τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για να τρέξει η προσομοίωση. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συνοπτικά οι σχεδιαστικές επιλογές που αφορούν την προσομοίωση σε μόνιμη κατάσταση.

Πίνακας 4. Σχεδιαστικές επιλογές προσομοίωσης σε μόνιμη κατάσταση

Ρεύμα	AG1	SC	TA	AG2
Σύσταση (kg συστατικού/kg διαλύματος)	0,5	0,5	0,5	0,5
Ογκομετρική ροή (L/min)	0,001	0,002	0,002	0,001
Αντιδραστήρες	SEEDING		GROWTH	
Θερμοκρασία (°C)	70		70	
Πτώση πίεσης (atm)	0,001		0,001	

Ύστερα από έλεγχο για τυχόν σφάλματα, τρέχει η προσομοίωση και προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα σε μόνιμη κατάσταση. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν το τελευταίο ρεύμα της εικόνας 21 με όνομα 'PRODUCT2' το οποίο αποτελεί και το τελικό προϊόν της διεργασίας. Οι τιμές δίνονται με ακρίβεια 4 σημαντικών ψηφίων. Για τα ρεύματα των TA και SC έχουν αθροιστεί οι συνολικές ποσότητες των επιμέρους συστατικών TA1, TA2 και SC1, SC2 αντίστοιχα.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα προϊόντος διεργασίας σε μόνιμη κατάσταση

ΤΕΛΙΚΟ ΠΡΟΪΟΝ		
Θερμοκρασία (°C)	70	
Πίεση (atm)	0,988	
Ογκομετρική ροή (mL/min)	6,007	
Συστατικό	Κλάσματα μάζας (kg/kg)	Μαζικές ροές συστατικών (kg/h)
H ₂ O	0,2445	0,5000
SC	0,07526	0,1539
TA	0,05706	0,1167
AG	0,01042	0,02132
ASG50	0,0003549	0,0007259
AGS100	0,01007	0,02060
AGNP50	0,08117	0,1660
AGNP100	0,01013	0,006007

Σχολιασμός αποτελεσμάτων:

Η αξιολόγηση των σχεδιαστικών επιλογών μπορεί να γίνει μέσω δύο παραμέτρων: της μετατροπής και της κατανομής. Ως μετατροπή ορίζεται το κλάσμα της ποσότητας του Ag που μετατράπηκε σε ν.σ. Ag ως προς την συνολική ποσότητα Ag που τροφοδοτήθηκε στο σύστημα.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, η μετατροπή είναι ίση με:

$$\text{Μετατροπή} = \frac{(0,08117 + 0,01013)}{(0,01042 + 0,0003549 + 0,01007 + 0,08117 + 0,01013)} = 0,814 \text{ ή } 81,4\%$$

Η μετατροπή αυτή είναι σχετικά υψηλή, καθιστώντας τον σχεδιασμό εν μέρει επιτυχή.

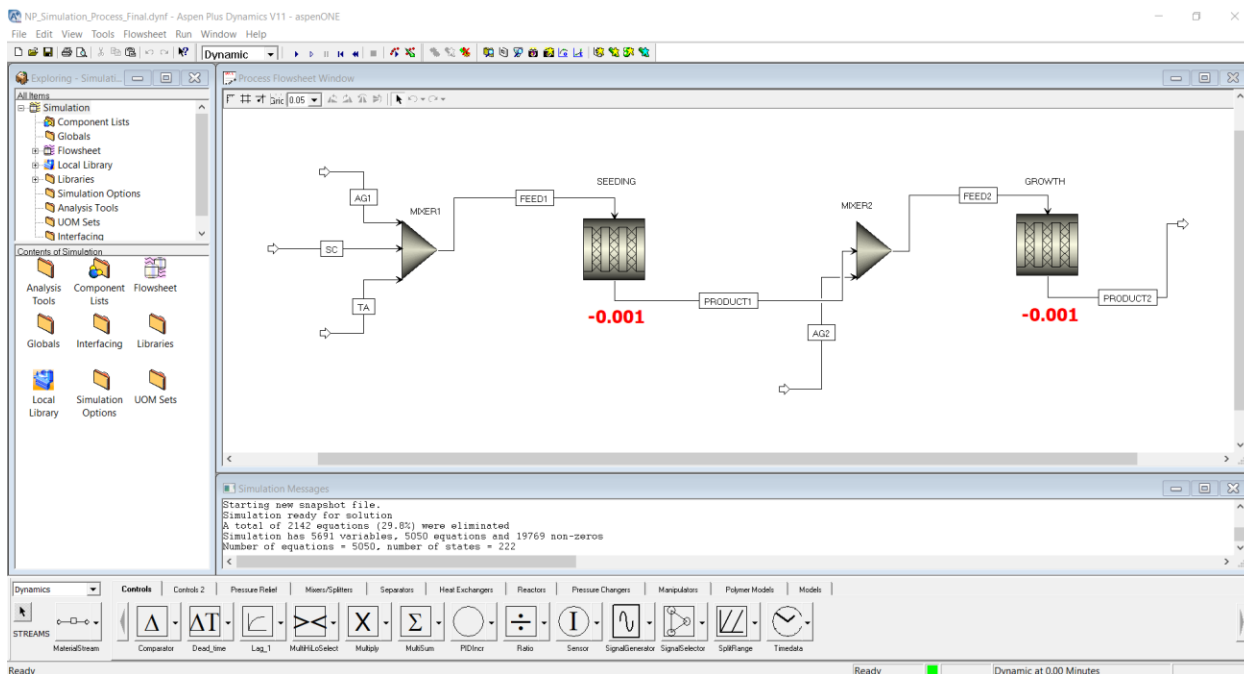
Παράλληλα, εξετάζεται και η τελική κατανομή των ν.σ. Ag. Αυτή ορίζεται ως το κλάσμα της ποσότητας των AGNP50 ως προς την συνολική ποσότητα των ν.σ. Ag και προκύπτει ίση με:

$$\text{Κατανομή} = \frac{0,08117}{(0,08117 + 0,01013)} = 0,889 \text{ ή } 88,9\%$$

Αυτό σημαίνει ότι σχεδόν το 90% των παραγόμενων ν.σ. Ag πληρούν τις προδιαγραφές μεγέθους και έτσι, οι σχεδιαστικές επιλογές κρίνονται συνολικά εύστοχες.

2.3.2. Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου σε Aspen Plus Dynamics

Διαθέτοντας πλέον ένα λειτουργικό μοντέλο βασικών αρχών στο *Aspen Plus* για την μόνιμη κατάσταση, το επόμενο βήμα είναι η ανάπτυξη ενός δυναμικού μοντέλου στο *Aspen Plus Dynamics* ώστε να παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε βάθος χρόνου. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μετατροπής του αρχείου *Aspen Plus* σε *Aspen Plus Dynamics*. Το αρχείο εξάγεται ως flow driven στο σχετικό παράθυρο δυναμικής προσομοίωσης του Aspen (Dynamic Simulation) και ανοίγει το ακόλουθο παράθυρο.



Εικόνα 22. Περιβάλλον δυναμικού μοντέλου *Aspen Plus Dynamics*

Αρχικά γίνεται αρχικοποίηση του αρχείου (Initialization) και στην συνέχεια επιλέγεται η λειτουργία Steady State. Αφού εξασφαλιστεί ότι οι δύο αυτές λειτουργίες δουλεύουν χωρίς κάποιο πρόβλημα, το αρχείο αποθηκεύεται στην τρίτη λειτουργία, αυτή της δυναμικής προσομοίωσης (Dynamic). Το αρχείο αυτό θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή της βάσης δεδομένων πάνω στην οποία θα γίνει η εκπαίδευση του δυναμικού μοντέλου για την διεργασία.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της μόνιμης κατάστασης στο αρχείο της δυναμικής προσομοίωσης παρουσιάζουν μικρές διαφορές σε σχέση με τα αποτελέσματα της αρχικής προσομοίωσης. Αυτό πιθανόν σχετίζεται με τους υπολογισμούς που κάνει κάθε πρόγραμμα και δεν προκαλεί ανησυχία καθώς πρόκειται για αμελητέες διαφορές.

2.3.3. Ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου νευρωνικού δικτύου από δεδομένα εισόδου-εξόδου

2.3.3.1. Μεθοδολογία παραγωγής δεδομένων

Η μοντελοποίηση του συστήματος είναι δυνατόν πλέον να βασιστεί σε ένα σύνολο δεδομένων τα οποία μπορούν να εξαχθούν από το δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics*.

Το δυναμικό μοντέλο πάνω στο οποίο βασίζεται ο ρυθμιστής MPC εν γένει και θα χρειαστεί στο επόμενο κεφάλαιο αναπτύσσεται από δεδομένα που έχουν συλλεχθεί ύστερα από ειδικές δοκιμές πάνω στο σύστημα (plant tests). Τα δεδομένα αυτά πρέπει να περιλαμβάνουν όλο το εύρος των πιθανών μεταβολών που μπορεί να λάβουν χώρα σε ένα σύστημα. Οι εν λόγω μεταβολές αφορούν είτε μεταβλητές σχεδιασμού είτε διαταραχές που μπορεί να εισβάλλουν στο σύστημα λόγω διαφόρων παραγόντων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων διαταραχών αποτελεί η περίπτωση κατά την οποία ένα διάλυμα που χρησιμοποιείται στην διεργασία εμφανίζει στην πραγματικότητα διαφορετική συγκέντρωση από εκείνη που είχε προοριστεί (είτε λόγω σφάλματος κατά την κατασκευή είτε λόγω αλλοίωσης κατά την αποθήκευση).

Για να ληφθούν υπόψη όλες αυτές οι πιθανές αλλαγές στο σύστημα συνήθως μεταβάλλεται η τιμή των μεταβλητών εισόδου (είτε πρόκειται για μεταβλητή εκ χειρισμού είτε για διαταραχή) σε ένα λογικό εύρος τιμών που οριοθετείται από τους φυσικούς περιορισμούς της διεργασίας. Αυτό συμβαίνει είτε μέσα από μία σειρά βηματικών μεταβολών (steps) με ίδια ή διαφορετική διάρκεια είτε μέσω της ακολουθίας PRBS⁵ (pseudorandom-binary sequence).

Μια στρατηγική που εφαρμόζεται ευρέως στις βιομηχανικές εφαρμογές είναι η διέγερση κάθε μεταβλητής εκ χειρισμού και κάθε διαταραχής ξεχωριστά. Η μελέτη της επίδρασης κάθε μεταβλητής συνίσταται να συμπληρώνεται από έναν τελικό έλεγχο στον οποίο όλες οι μεταβλητές υποβάλλονται σε επιβολές ταυτόχρονα. Με αυτόν τον τρόπο, το μοντέλο διαθέτει γνώση τόσο για καθεμιά μεταβλητή ξεχωριστά όσο και για το σύνολο τους συγχρόνως. Τέλος, ο

⁵ Η ακολουθία PRBS (σε ακριβή μετάφραση ψευδοτυχαία δυαδική ακολουθία) δίνει ένα περιοδικό σήμα δύο επιπέδων με συγκεκριμένο μήκος. Το σήμα κινείται ανάμεσα σε δύο επίπεδα που ορίζουν μία ελάχιστη και μέγιστη τιμή και επαναλαμβάνεται σε βάθος χρόνου. [43]

χρόνος κάθε επιβολής που εφαρμόζεται θα πρέπει να είναι ίσος με τον μεγαλύτερο χρόνο αποκατάστασης (settling time) που παρατηρείται στην διεργασία. Αυτό στην πράξη σημαίνει ότι απαιτείται ένα διάστημα αναμονής ανάμεσα σε κάθε νέο step ώστε το σύστημα να προλάβει να φτάσει σε νέα μόνιμη κατάσταση [43].

Στην συγκεκριμένη εργασία ακολουθείται η διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω: σε κάθε μεταβλητή εισόδου (εκ χειρισμού ή διαταραχή) εφαρμόζεται **ξεχωριστά** μία σειρά από επιβολές ίσης χρονικής διάρκειας οι οποίες κυμαίνονται ανάμεσα σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών. Στο τέλος γίνεται ταυτόχρονη επιβολή διαφορετικών επιβολών σε όλες τις μεταβλητές. Για τις μεταβλητές εκ χειρισμού το εύρος αυτό ορίζεται ως η απόσταση ανάμεσα στο -60% και +60% της αρχικής τιμής. Για τις διαταραχές επιλέγεται το εύρος -20% και +20% της αρχικής τιμής. Όπως είναι λογικό, πριν από την επιλογή των επιβολών θα πρέπει να προηγηθεί η κατηγοριοποίηση των μεταβλητών εισόδου.

Καθώς η θερμοκρασία θεωρείται ότι δεν μεταβάλλεται και ρυθμίζεται από τον χρήστη, επιλέγεται να μελετηθούν ως μεταβλητές εισόδου οι ροές και συστάσεις των ρευμάτων εισόδου. Αναλυτικά, επιλέγονται οι παρακάτω μεταβλητές με τον συνοδευόμενο συμβολισμό:

Ροές (L/min):

- Ροή ρεύματος AG στην είσοδο του 1^{ου} αντιδραστήρα: AG1_Fv
- Ροή ρεύματος SC στην είσοδο του 1^{ου} αντιδραστήρα: SC_Fv
- Ροή ρεύματος TA στην είσοδο του 1^{ου} αντιδραστήρα: TA_Fv
- Ροή ρεύματος AG στην είσοδο του 2^{ου} αντιδραστήρα: AG2_Fv

Συστάσεις (kg/kg):

- Μαζική σύσταση νερού στα ρεύματα AG1, AG2: AG1_w και AG2_w
- Μαζική σύσταση νερού στο ρεύμα SC: SC_w
- Μαζική σύσταση νερού στο ρεύμα TA: TA_w

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ρεύμα AG που τροφοδοτείται στην διεργασία είναι ένα (όπως συνηθίζεται στις βιομηχανικές εφαρμογές) και επομένως οι συστάσεις AG1_w και AG2_w θα είναι ταυτόσημες. Παράλληλα, θεωρώντας ότι οι σωληνώσεις προς τους δύο αντιδραστήρες δεν είναι σημαντικά διαφορετικού μήκους, θα πρέπει και η στιγμή κάθε επιβολής αλλά και η χρονική διάρκεια της να ταυτίζονται. Η διάκριση, λοιπόν, σε δύο μεταβλητές αφορά καθαρά το περιβάλλον της προσομοίωσης στο οποίο κάθε ρεύμα έχει την δική του ταυτότητα.

Από τις παραπάνω μεταβλητές, όλες οι ροές ορίζονται ως μεταβλητές εκ χειρισμού, τις οποίες ο ρυθμιστής θα μπορεί να τροποποιεί για να επιστρέψει το σύστημα στην επιθυμητή κατάσταση, και όλες οι συστάσεις ορίζονται ως διαταραχές.

Σύμφωνα με προηγούμενη επισήμανση, η χρονική διάρκεια κάθε επιβολής θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με τον χρόνο που απαιτεί το σύστημα για να ισορροπήσει ανάμεσα σε κάθε μεταβολή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του *Aspen Plus*, ο συνολικός χρόνος παραμονής στους δύο αντιδραστήρες είναι ίσος με 3 λεπτά περίπου. Σύμφωνα με τον ορισμό του χρόνου παραμονής, όταν ο όγκος κάθε αντιδραστήρα παραμένει σταθερός, αν μεταβληθεί η ροή στον αντιδραστήρα τότε μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα και ο χρόνος αυτός. Με σκοπό, λοιπόν, να εξασφαλιστεί ότι το σύστημα θα έχει όντως προλάβει να ισορροπήσει πάρα τις μεταβολές επιλέγεται ως χρονική διάρκεια κάθε επιβολής τα 12 λεπτά για μεγαλύτερη ασφάλεια.

Στον πίνακα που ακολουθεί δηλώνονται οι μεταβλητές εισόδου της διεργασίας καθώς και τα όρια στα οποία κυμαίνονται κατά την διάρκεια των δοκιμών.

Πίνακας 6. Μεταβλητές εισόδου συστήματος και εύρος τιμών τους

	Όνομασία	Μόνιμη κατάσταση	Κάτω όριο	Άνω όριο
Μεταβλητές εκ χειρισμού (Manipulated Variables)	Ροή AG1 (L/min)	0,001	0,0004	0,0016
	Ροή SC (L/min)	0,002	0,0008	0,0032
	Ροή TA (L/min)	0,002	0,0008	0,0032
	Ροή AG2 (L/min)	0,001	0,0004	0,0016
Διαταραχές (Disturbances)	Σύσταση AG1_W (kg/kg)	0,5	0,4	0,6
	Σύσταση SC_W (kg/kg)	0,5	0,4	0,6
	Σύσταση TA_W (kg/kg)	0,5	0,4	0,6
	Σύσταση AG2_W (kg/kg)	0,5	0,4	0,6

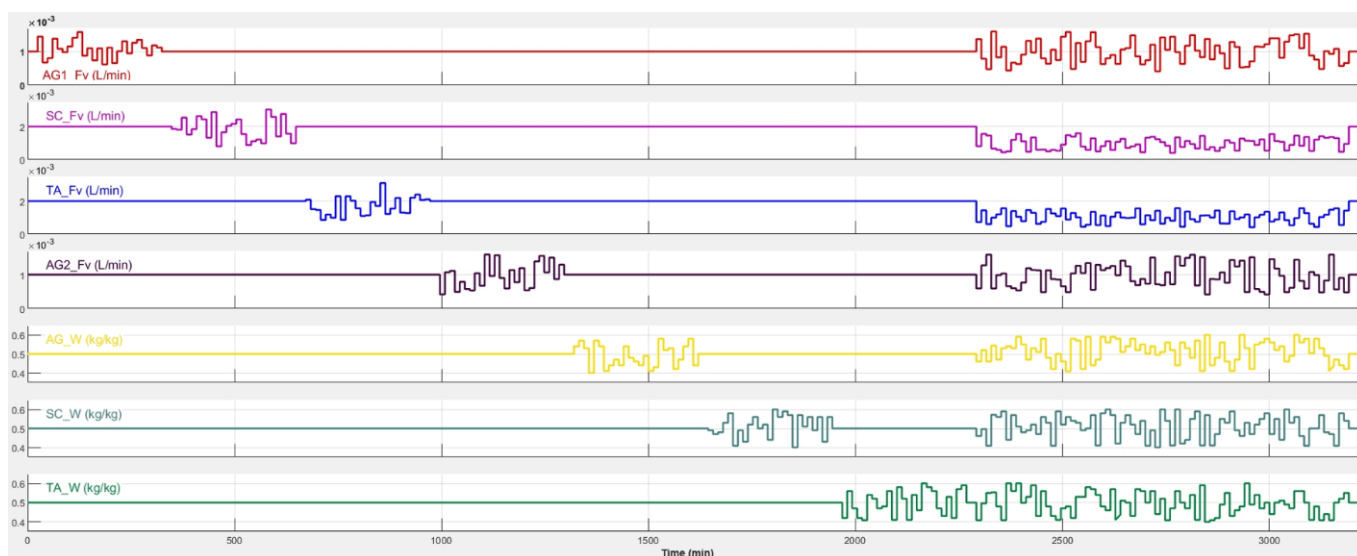
Τέλος, θα πρέπει να οριστούν και οι μεταβλητές εξόδου που θα παρακολουθούνται κατά την διάρκεια των δοκιμών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης θεωρούνται σταθερές εντός των αντιδραστήρων δεν υπάρχει λόγος παρακολούθησης τους. Επειδή το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην σύσταση του τελικού προϊόντος, την μετατροπή και την κατανομή επιλέγεται να οριστούν ως μεταβλητές εξόδου οι μαζικές ροές των ενώσεων Ag στο ρεύμα που εξέρχεται από τον δεύτερο αντιδραστήρα. Έτσι, ο συνολικός πίνακας των μεταβλητών του συστήματος δίνεται ως εξής:

Πίνακας 7. Μεταβλητές συστήματος παραγωγής ν.σ. Ag

Μεταβλητές εισόδου		Μεταβλητές εξόδου
Μεταβλητές εκ χειρισμού (Manipulated Variables)	Διαταραχές (Disturbances)	Μετρήσιμες μεταβλητές εξόδου (Measured Outputs)
Ροή AG1 (L/min)	Σύσταση AG1_W (kg/kg)	Μαζική ροή AG (kg/h)
Ροή SC (L/min)	Σύσταση SC_W (kg/kg)	Μαζική ροή AGS50 (kg/h)
Ροή TA (L/min)	Σύσταση TA_W (kg/kg)	Μαζική ροή AGS100 (kg/h)
Ροή AG2 (L/min)	Σύσταση AG2_W (kg/kg)	Μαζική ροή AGNP50 (kg/h)
		Μαζική ροή AGNP100 (kg/h)

2.3.3.2. Δημιουργία βάσης δεδομένων

Για να πραγματοποιηθούν οι δοκιμές και να συλλεχθούν τα δεδομένα επιστρατεύεται η βοήθεια του λογισμικού *Matlab* και συγκεκριμένα του εργαλείου προσομοιώσεων *Simulink*. Μέσω της διασύνδεσης *Simulink-Aspen Plus Dynamics* τοποθετείται σε ένα αρχείο *Simulink* (.slx) το block 'Aspen Modeler Block' το οποίο είναι αποθηκευμένο στην βιβλιοθήκη του *Aspen*. Το block αυτό συνδέεται με το αρχείο της δυναμικής προσομοίωσης *Aspen Plus Dynamics* (.dynf) και ορίζονται οι μεταβλητές εισόδου (inputs) και εξόδου (outputs) καθώς και οι επιθυμητές τους μονάδες μέτρησης όπως αυτές ορίστηκαν στον πίνακα 7. Στην συνέχεια, χρησιμοποιείται το block *Signal Builder* του *Simulink* για να κατασκευαστούν τα σήματα των μεταβολών για κάθε μεταβλητή εισόδου.



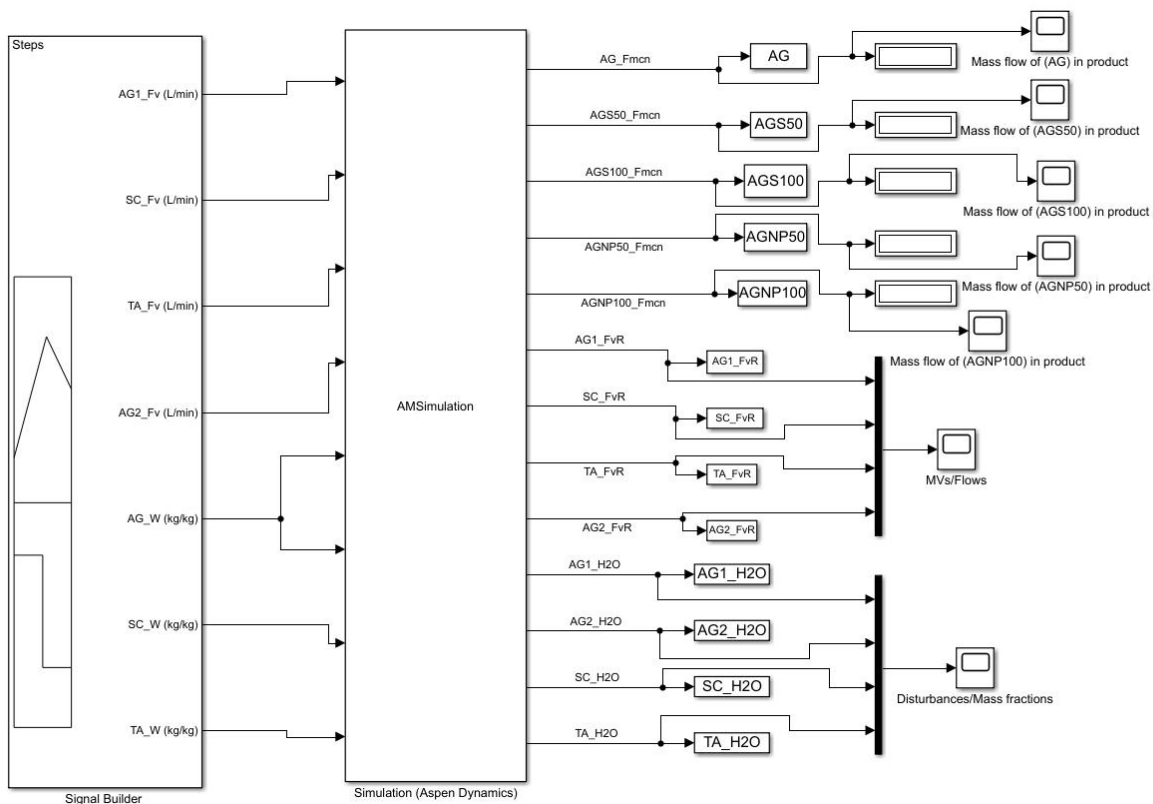
Διάγραμμα 1. Σήματα επιβολών στο δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* για την ταυτοποίηση του συστήματος

Οι πληροφορίες των σημάτων δίνονται μέσω εισαγωγής δεδομένων από ένα αρχείο *Excel* το οποίο περιλαμβάνει τα διανύσματα του χρόνου και των μεταβλητών. Συμβαδίζοντας με την ανάλυση που έγινε παραπάνω, επιλέγεται ως χρονική διάρκεια κάθε μεταβολής τα 12 λεπτά. Παράλληλα, 24 λεπτά μεσολαβούν ανάμεσα στην μετάβαση από την μία μεταβλητή στην άλλη ώστε το σύστημα να προλάβει να επιστρέψει στην αρχική μόνιμη κατάσταση. Μετά την ξεχωριστή μελέτη και της τελευταίας μεταβλητής ακολουθούν 24 λεπτά αδράνειας και στην

συνέχεια επιβάλλονται συγχρόνως καινούριες μεταβολές για κάθε μεταβλητή με συνολική χρονική διάρκεια ίση με 900 λεπτά. Στο τέλος, το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Η μορφή των σημάτων επιβολής όπως αυτά προκύπτουν στον Signal Builder δίνεται στο διάγραμμα 1.

Τα αποτελέσματα όλων των μεταβλητών αποθηκεύονται στο Workspace του *Matlab* με τα ονόματα τους ενώ, υπάρχει και η δυνατότητα παρακολούθησης της πορείας τους σε διαγράμματα χρόνου (Scope). Για να έχει ο χρήστης μία γρήγορη εικόνα για την τελική μόνιμη κατάσταση των μεταβλητών εξόδου έχουν προστεθεί και ειδικά block (Display) που αποτυπώνουν την τελική τιμή των μεταβλητών στο τέλος της προσομοίωσης.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να σχολιαστεί η επιλογή του χρόνου λήψης κάθε μέτρησης (Sample Time). Ο χρόνος δείγματος θα πρέπει να είναι αρκετά μικρός ώστε να αποτυπώνει τις δυναμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Με αυτή την λογική επιλέγεται ως χρόνος δείγματος το 1 λεπτό [44]. Το τελικό διάγραμμα που προκύπτει δίνεται στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 23. Αρχείο δυναμικής προσομοίωσης πολλαπλών μεταβολών *Matlab-Simulink*

Η προσομοίωση τρέχει μέχρι την ολοκλήρωση των σημάτων επιβολής και τα αποτελέσματα αποθηκεύονται σε ξεχωριστό αρχείο mat στο Matlab.

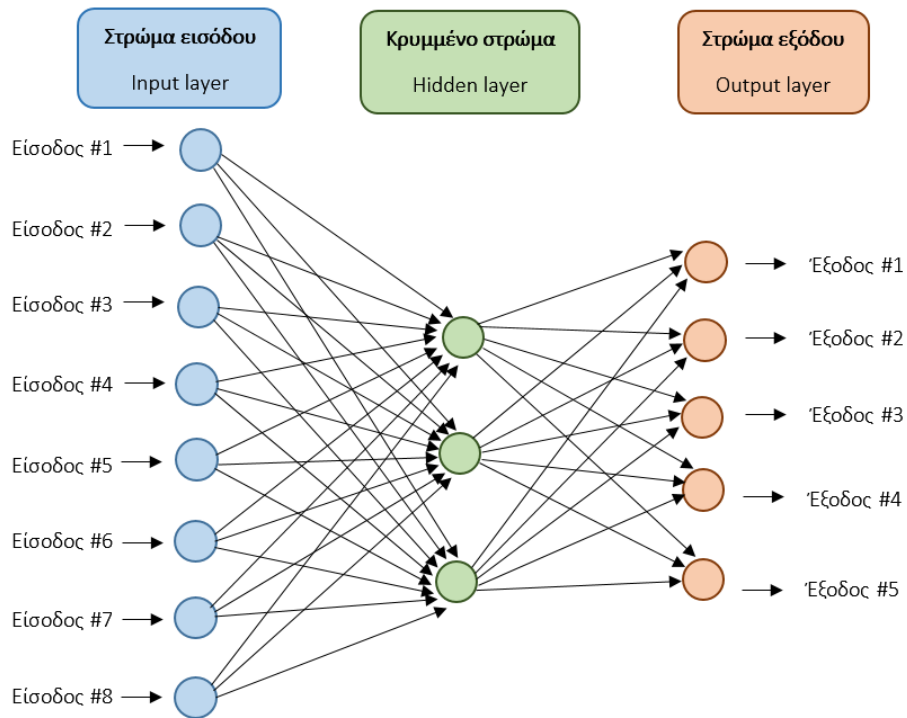
Παρατήρηση: Για λόγους που σχετίζονται με τους εσωτερικούς κώδικες κάθε προγράμματος, σε μερικές περιπτώσεις οι τιμές που δίνονται στην προσομοίωση μέσω *Simulink* διαφέρουν από τις τιμές που τελικά χρησιμοποιούνται στο *Aspen Plus Dynamics*. Για τον λόγο αυτό, έχουν προηγηθεί ειδικοί έλεγχοι έτσι ώστε τα εύρη στα οποία κυμαίνονται οι τιμές στην προσομοίωση να ταυτίζονται με τα εύρη που δίνονται στον πίνακα 6. Το μοντέλο εν τέλει εκπαιδεύεται πάνω στις τιμές που έχουν φυσική σημασία και για τον λόγο αυτό κατά την διάρκεια της προσομοίωσης αποθηκεύονται και οι τιμές των μεταβλητών εισόδου.

2.3.3.3. Εκπαίδευση μοντέλου

Έχοντας πλέον συλλέξει αρκετά δεδομένα, είναι δυνατόν να ξεκινήσει η εκπαίδευση του μοντέλου για την διεργασία. Στο περιβάλλον του *Matlab* χρησιμοποιείται η εργαλειοθήκη *System Identification Toolbox* που περιλαμβάνει, μεθόδους για την ανάπτυξη δυναμικών μοντέλων συστημάτων που οδηγούνται από δεδομένα. Το εργαλείο αυτό δίνει την δυνατότητα κατασκευής ενός συστήματος πινάκων State Space με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Καθώς η επιλογή αυτή δεν παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα για αυτό το σύστημα αναζητείται μία καλύτερη λύση στις δυνατότητες που προσφέρουν τα λεγόμενα νευρωνικά δίκτυα (neural networks).

Ένα νευρωνικό δίκτυο αποτελεί στην ουσία μία σειρά από αλγορίθμους οι οποίοι επιχειρούν να εντοπίσουν υποκείμενες σχέσεις σε ένα σύνολο δεδομένων. Η διαδικασία με την οποία γίνεται αυτό μιμείται σε μεγάλο βαθμό τον τρόπο λειτουργίας του ανθρώπινου εγκεφάλου και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος 'νευρωνικό' που παραπέμπει στους νευρώνες του νευρικού συστήματος. Τα νευρωνικά δίκτυα έχουν τις ρίζες τους στην τεχνητή νοημοσύνη και αποτελούν υποσύνολο του κλάδου Μηχανικής Μάθησης (Machine Learning) η οποία μέσω αλγορίθμων αναζητά μοτίβα σε ένα πλήθος δεδομένων [45]. Μία απλοποιημένη

γραφική απεικόνιση του νευρωνικού δικτύου που αφορά την συγκεκριμένη εργασία δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση νευρωνικού δικτύου

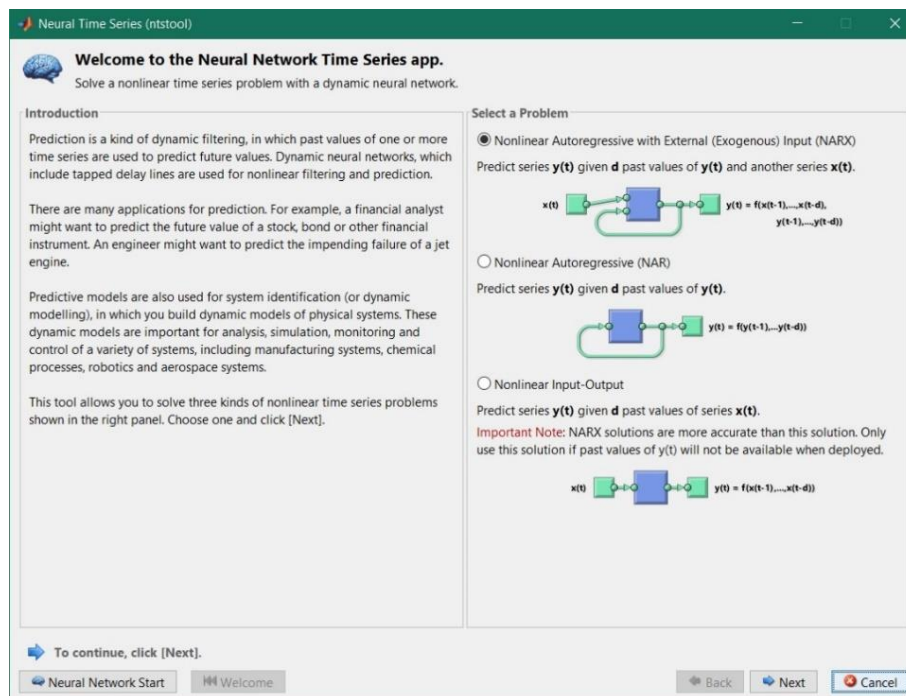
Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, το νευρωνικό δίκτυο αποτελείται από πολλά στρώματα (layers) μες στα οποία αποτυπώνονται οι διάφορες αλληλεπιδράσεις των μεταβλητών. Η επιλογή του αριθμού των στρωμάτων επηρεάζει την ακρίβεια του δικτύου. Συνήθως όσο περισσότερα είναι τα στρώματα, τόσο πιο ακριβές είναι το δίκτυο αλλά παράλληλα, τόσο μεγαλύτερο γίνεται το φορτίο των υπολογισμών. Εν γένει συνίσταται η αύξηση των στρωμάτων μέχρι ότου να μην παρατηρείται σημαντική διαφορά στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων [45].

Τα νευρωνικά δίκτυα στο *Matlab* διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το είδος των δεδομένων που επεξεργάζονται. Για την περίπτωση δεδομένων μόνιμης κατάστασης επιλέγεται το κλασικό νευρωνικό δίκτυο του *Matlab*. Ωστόσο, επειδή τα δεδομένα που μελετώνται είναι δυναμικά, το δίκτυο που θα αξιοποιηθεί είναι το *Neural Network Time-series* ή αλλιώς το δυναμικό νευρωνικό δίκτυο. Το δυναμικό νευρωνικό δίκτυο έχει την δυνατότητα να

προβλέπει τις τιμές μιας ή περισσότερων μεταβλητών y με βάση παρελθοντικές τιμές εισόδου x και εξόδου y . Με άλλα λόγια, αν στο δίκτυο δοθούν τα ζεύγη μεταβλητών x - y για ορισμένο αριθμό χρονικών βημάτων (time steps), τότε το δίκτυο μπορεί να εκτιμήσει ποια θα είναι η απόκριση των y στην περίπτωση που δοθούν νέες τιμές x .

Στο σημείο αυτό υπογραμμίζεται ότι όσο περισσότερα είναι τα time steps που δίνονται στο νευρωνικό δίκτυο, τόσο καλύτερη είναι η ακρίβεια του μοντέλου που παράγεται. Τα time steps προκύπτουν από την χρονική απόσταση της μιας τιμής από την άλλη στα πειραματικά δεδομένα, ή αλλιώς, το Sample Time που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Καθίσταται σαφές ότι αν το Sample Time είναι πολύ μεγάλο, το νευρωνικό δίκτυο δεν θα μπορεί να αποδώσει επαρκώς τη δυναμική της διεργασίας. Από την άλλη πλευρά, όταν το Sample Time είναι πολύ μικρό τότε, αυξάνεται το πλήθος των δεδομένων και, κατά συνέπεια, το υπολογιστικό φορτίο. Στην προκειμένη, περίπτωση το Sample Time ορίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο ίσο με 1 λεπτό. Αυτό σημαίνει ότι κάθε υπολογισμός του δικτύου θα γίνεται ανά 1 λεπτό.

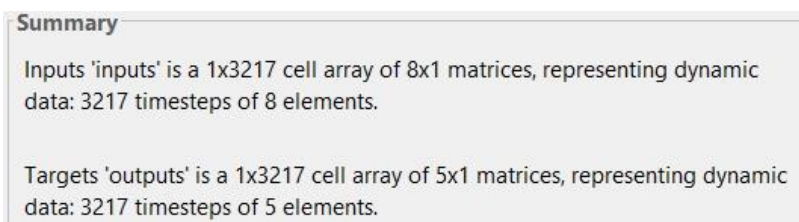
Για να γίνει η εκπαίδευση του δικτύου χρησιμοποιείται το εργαλείο Neural Time Series (*ntstool*) στο *Matlab*. Η αρχική του οθόνη δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 25. Αρχική οθόνη εργαλείου *ntstool* του *Matlab*

Η εκπαίδευση του δικτύου μπορεί εναλλακτικά να γίνει και από την γραμμή εντολών ή μέσω κώδικα σε μορφή script ανάλογα με την προτίμηση του χρήστη. Στην συγκεκριμένη, περίπτωση προτιμάται το περιβάλλον του εργαλείου. Επιλέγεται η πρώτη κατηγορία προβλήματος (Nonlinear Autoregressive with External Input, NARX) που είναι και αυτή που ανταποκρίνεται στις ανάγκες του προβλήματος που εξετάζεται.

Σε πρώτη φάση μεταφράζονται τα δεδομένα σε μορφή που να μπορεί να αναγνωρίσει το εργαλείο εκπαίδευσης. Η μορφή αυτή επιλέγεται να είναι σε *cell array* με εσωτερικούς πίνακες που ορίζουν την κάθε μεταβλητή. Το μήκος κάθε στήλης υποδηλώνει και τον αριθμό των time steps. Τα δεδομένα μοιράζονται σε μεταβλητές εισόδου (inputs) και εξόδου (outputs) και εισάγονται στο εργαλείο. Σημειώνεται ότι καθώς πρόκειται για δεδομένα προσομοίωσης δεν είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία για την απομάκρυνση μη έγκυρων τιμών ή κενών εισαγωγών όπως θα μπορούσε να συμβεί σε πραγματικά πειραματικά δεδομένα. Μετά την εισαγωγή των δεδομένων, ελέγχεται ότι το πρόγραμμα τα έχει διαβάσει σωστά. Αυτό γίνεται αντιληπτό στο μήνυμα της παρακάτω εικόνας.



Summary

Inputs 'inputs' is a 1x3217 cell array of 8x1 matrices, representing dynamic data: 3217 timesteps of 8 elements.

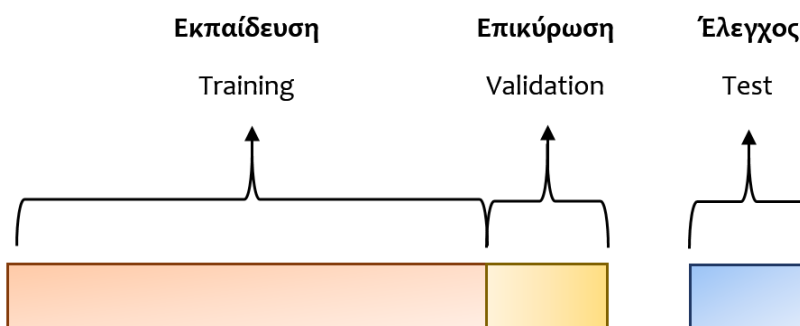
Targets 'outputs' is a 1x3217 cell array of 5x1 matrices, representing dynamic data: 3217 timesteps of 5 elements.

Εικόνα 26. Πληροφορίες δεδομένων για την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου

Στην εικόνα επιβεβαιώνεται ότι οι μεταβλητές εισόδου είναι 8 και οι μεταβλητές εξόδου είναι 5 ενώ, τα time steps όπως αυτά έχουν προκύψει από το Sample Time και την χρονική διάρκεια της προσομοίωσης είναι 3217.

Στη συνέχεια, γίνεται ο επιμερισμός των δεδομένων σε τρία σύνολα: α) Training, β) Validation και γ) Testing. Κάθε σύνολο χρησιμοποιείται ξεχωριστά κατά την εκπαίδευση. Το training σετ δεδομένων είναι αυτό που χρησιμοποιείται για την εκπαίδευση του δικτύου. Στην πράξη, το δίκτυο διαβάζει και «μαθαίνει» από αυτά τα δεδομένα. Το validation σετ παρέχει έναν αντικειμενικό (unbiased) έλεγχο της εγκυρότητας του δικτύου όσο ρυθμίζονται και

τελειοποιούνται οι υπερπαραμέτροι του μοντέλου⁶. Το δίκτυο διαβάζει αυτά τα δεδομένα αλλά, δεν «μαθαίνει» από αυτά καθώς, η επίδραση του validation σετ είναι έμμεση και γίνεται μέσω της επιλογής των υπερπαραμέτρων. Τέλος, το testing σετ είναι εκείνο πάνω στο οποίο γίνεται ο τελικός έλεγχος του δικτύου που έχει προκύψει. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται μόνο όταν έχει ολοκληρωθεί η εκπαίδευση [46]. Στην εικόνα που ακολουθεί δίνεται η αναπαράσταση του επιμερισμού των δεδομένων.



Εικόνα 27. Επιμερισμός δεδομένων κατά την εκπαίδευση

Στην προκειμένη περίπτωση επιλέγονται οι αρχικές επιλογές (default) που τοποθετούν το 70% των δεδομένων στο training set και επιμερίζουν κατά ίσο τρόπο τα υπόλοιπα δεδομένα στα άλλα δύο set (15% και 15%).

Η εκπαίδευση γίνεται με κριτήριο δύο στόχους:

i. Την αύξηση της απόδοσης του δικτύου

Η απόδοση του δικτύου αποτυπώνεται μαθηματικά μέσω του ελάχιστου σφάλματος του τετραγώνου της διαφοράς ανάμεσα στις εκτιμώμενες τιμές που υπολογίζει το δίκτυο (outputs) και τις πραγματικές τιμές ή τιμές στόχους (targets). Το σφάλμα αυτό συμβολίζεται ως MSE και επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση του. Με άλλα λόγια, όσο πιο κοντά στο 0 είναι η τιμή του MSE τόσο πιο καλό είναι το δίκτυο.

⁶ Η υπερπαραμέτρος χρησιμοποιείται στο Machine Learning για να ελέγξει την διαδικασία μάθησης. Αναφέρεται σε μία εξωτερική ρύθμιση η οποία δεν μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα. Συνήθως χρησιμοποιείται για να διευκολύνει τους υπολογισμούς των παραμέτρων του μοντέλου και κατά βάση επιλέγεται από τον χρήστη [46].

ii. Την αύξηση του βαθμού προσαρμογής των δεδομένων

Κατά την ανάλυση παλινδρόμησης (regression) υπολογίζεται ο βαθμός συσχέτισης ανάμεσα στις εκτιμώμενες τιμές και τις πραγματικές τιμές. Ο βαθμός αυτός αποδίδεται μέσω του συντελεστή R^2 . Το R^2 πρέπει να τείνει στο 1 προκειμένου να υπάρχει καλή σχέση ανάμεσα στις μεταβλητές. Όσο περισσότερο πλησιάζει το 0, τόσο αυξάνεται η τυχαιότητα στην σχέση αυτή. Όπως γίνεται αντιληπτό, κατά την εκπαίδευση του δικτύου επιθυμείται ταυτόχρονα η μείωση του σφάλματος MSE και η αύξηση του συντελεστή R^2 .

Κατά την εκπαίδευση του δικτύου, ο χρήστης μπορεί να παρέμβει μέσω δύο μεγεθών: την καθυστέρηση (delay) και τον αριθμό των κρυμμένων στρωμάτων (hidden layers). Η καθυστέρηση σχετίζεται με το πόσα βήματα πίσω εξετάζει το δίκτυο για να κάνει τους υπολογισμούς. Κατά βάση ορίζονται 2 χρόνοι καθυστέρησης και στην παρούσα εργασία διατηρείται αυτή η τιμή.

Ο αριθμός των κρυμμένων στρωμάτων αναφέρθηκε και παραπάνω και σχετίζεται άμεσα με την απόδοση του δικτύου. Κατά την διάρκεια των δοκιμών, αυξάνεται ο αριθμός των κρυμμένων στρωμάτων μέχρι να βρεθεί ένα δίκτυο με ικανοποιητική απόδοση. Πέρα από τα μεγέθη που περιγράφουν το δίκτυο, εξετάζεται και η ικανότητα του δικτύου να προσεγγίζει την μόνιμη κατάσταση. Ύστερα από αρκετές δοκιμές, προκύπτει το δίκτυο με τα παρακάτω στοιχεία.

Πίνακας 8. Χαρακτηριστικά τελικού νευρωνικού δικτύου

	Training	Validation	Testing	Μέσος όρος
Απόδοση (MSE)	$3,90822 \cdot 10^{-6}$	$6,71791 \cdot 10^{-6}$	$6,35235 \cdot 10^{-6}$	$5,6595 \cdot 10^{-6,7}$
Παλινδρόμηση (R^2)	0,997406	0,995306	0,995857	0,996190
Χαρακτηριστικά δικτύου				
Καθυστέρηση: 2		Κρυμμένα στρώματα: 35		

⁷ Η συνολική απόδοση του δικτύου όπως αυτή δίνεται από το εργαλείο ισούται με $3,49 \cdot 10^{-6}$ και δεν αντιστοιχεί στον μέσο όρο των επιμέρους σφαλμάτων.

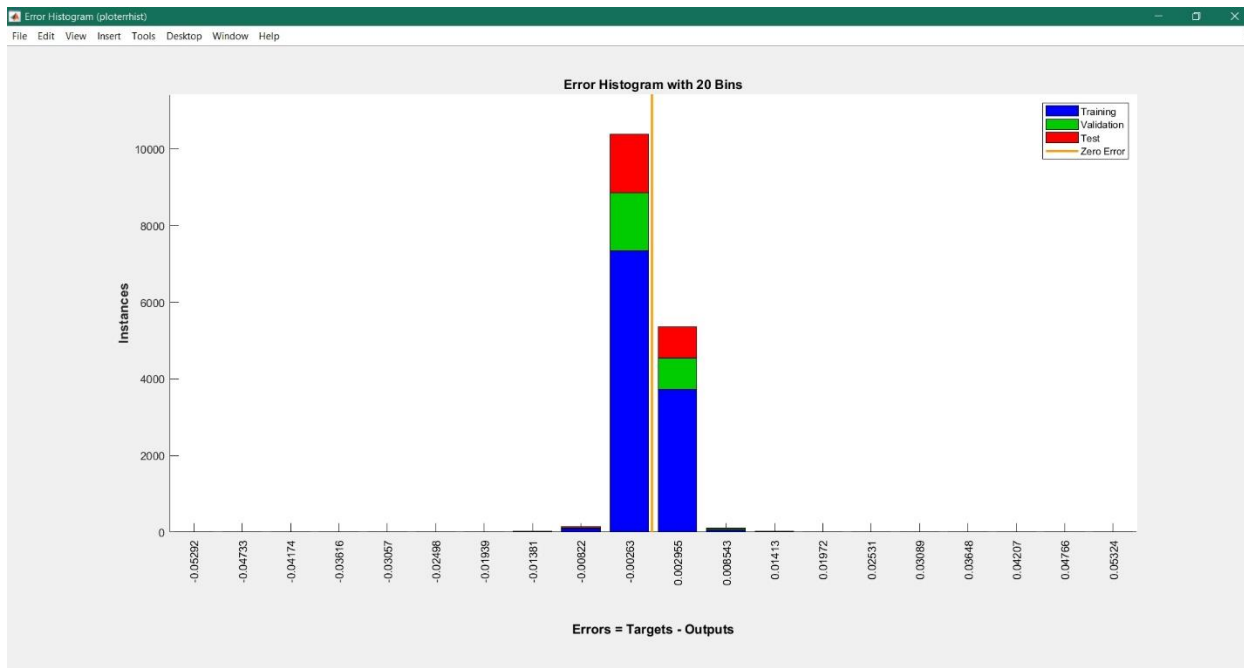
Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, το ελάχιστο σφάλμα MSE που χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο δίκτυο είναι πολύ μικρό (της τάξης του 10^{-6}) ενώ και ο βαθμός προσαρμογής R^2 αγγίζει σχεδόν το 1. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των μεταβλητών εξόδου στην μόνιμη κατάσταση όπως αυτές υπολογίζονται από το νευρωνικό δίκτυο καθώς και το σχετικό σφάλμα των υπολογισμών.

Πίνακας 9. Υπολογισμοί νευρωνικού δικτύου σε μόνιμη κατάσταση

Μεταβλητή	Προσομοίωση	Νευρωνικό δίκτυο	Σχετικό σφάλμα (%)
Μαζική ροή AG (L/min)	0,0107888	0,01044	3,23
Μαζική ροή AGS50 (L/min)	8,96286e-4	0,0009083	-1,34
Μαζική ροή AGS100 (L/min)	0,00985903	0,0101	-2,44
Μαζική ροή AGNP50 (L/min)	0,0807167	0,08047	3,06
Μαζική ροή AGNP100 (L/min)	0,0098915	0,009768	1,25

Όπως εύκολα προκύπτει και από τον πίνακα, το μέγιστο σχετικό σφάλμα για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς είναι μικρότερο από 4%. Αυτό σημαίνει ότι η προσέγγιση που κάνει το νευρωνικό δίκτυο για την μόνιμη κατάσταση είναι πολύ ακριβής.

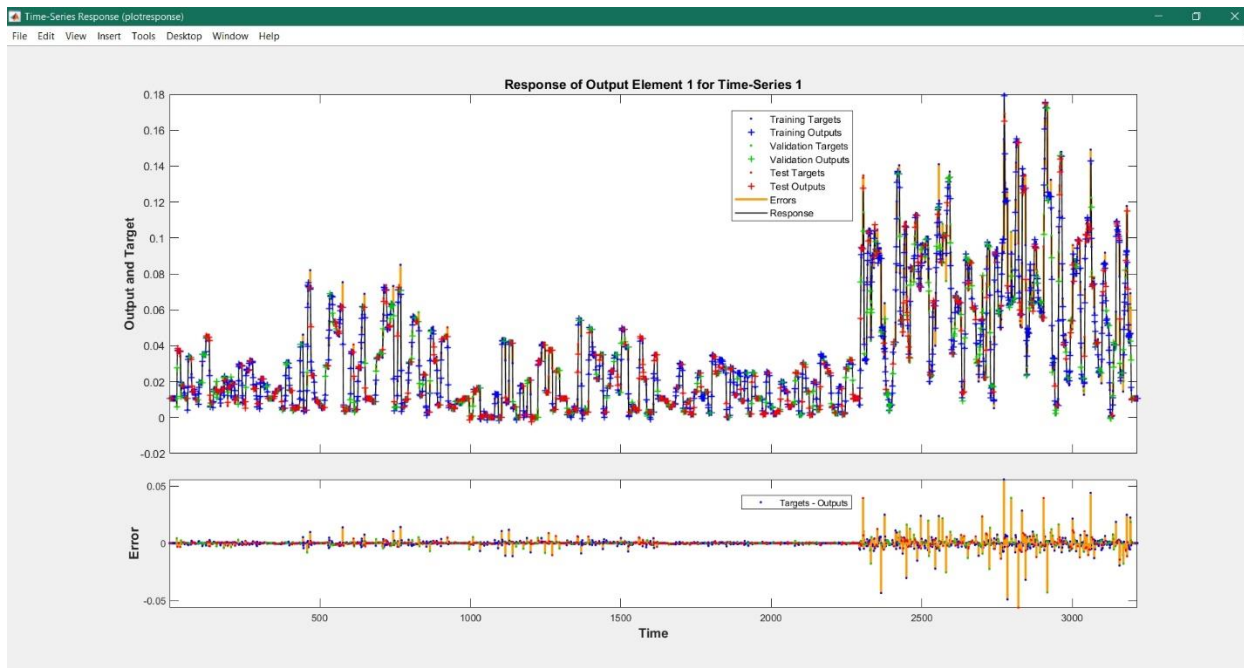
Περαιτέρω αξιολόγηση του δικτύου μπορεί να γίνει και μέσω των παρακάτω γραφημάτων που παρέχει το *Matlab*. Όλα τα διαγράμματα αφορούν την πρώτη μεταβλητή εξόδου όπως αυτή έχει οριστεί (μαζική ροή Ag στο προϊόν).



Διάγραμμα 2. Ιστόγραμμα αποκλίσεων νευρωνικού δικτύου

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει το ιστόγραμμα των αποκλίσεων ανάμεσα στις τιμές-στόχους και τις εκτιμώμενες τιμές από το νευρωνικό δίκτυο. Οι αποκλίσεις υποδηλώνουν την διαφορά ανάμεσα στις παραπάνω τιμές και για τον λόγο αυτό μπορεί να είναι και θετικές και αρνητικές. Στην προκειμένη περίπτωση το ύψος της πρώτης στήλης στον αρνητικό άξονα υποδεικνύει ότι η απόκλιση που παρατηρείται είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αρνητική, με αποτέλεσμα οι εκτιμώμενες τιμές να προκύπτουν μεγαλύτερες από τις πραγματικές.

Με τον όρο bin συμβολίζονται οι κατακόρυφες μπάρες που φαίνονται στο γράφημα. Ο άξονας των y απεικονίζει τον αριθμό των δειγμάτων που προήλθαν από τα δεδομένα και ανήκουν σε ένα συγκεκριμένο bin. Η γραμμή μηδενικού σφάλματος απεικονίζεται από την πορτοκαλί γραμμή και δεν τέμνει κάποιο bin στο γράφημα. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει κάποια εκτιμώμενη τιμή η οποία δεν περιλαμβάνει έστω ένα μικρό σφάλμα κατά τον υπολογισμό. Από την περιοχή στην οποία βρίσκονται τα bins προκύπτει ότι οι αποκλίσεις που συναντώνται είναι από $-0,00822$ έως $0,008543$. Αυτό δείχνει ότι η απόλυτη τιμή του σφάλματος του δικτύου δεν ξεπερνάει την τιμή $8,6 \cdot 10^{-3}$, χαρακτηριστικό που θεωρείται ικανοποιητικό.

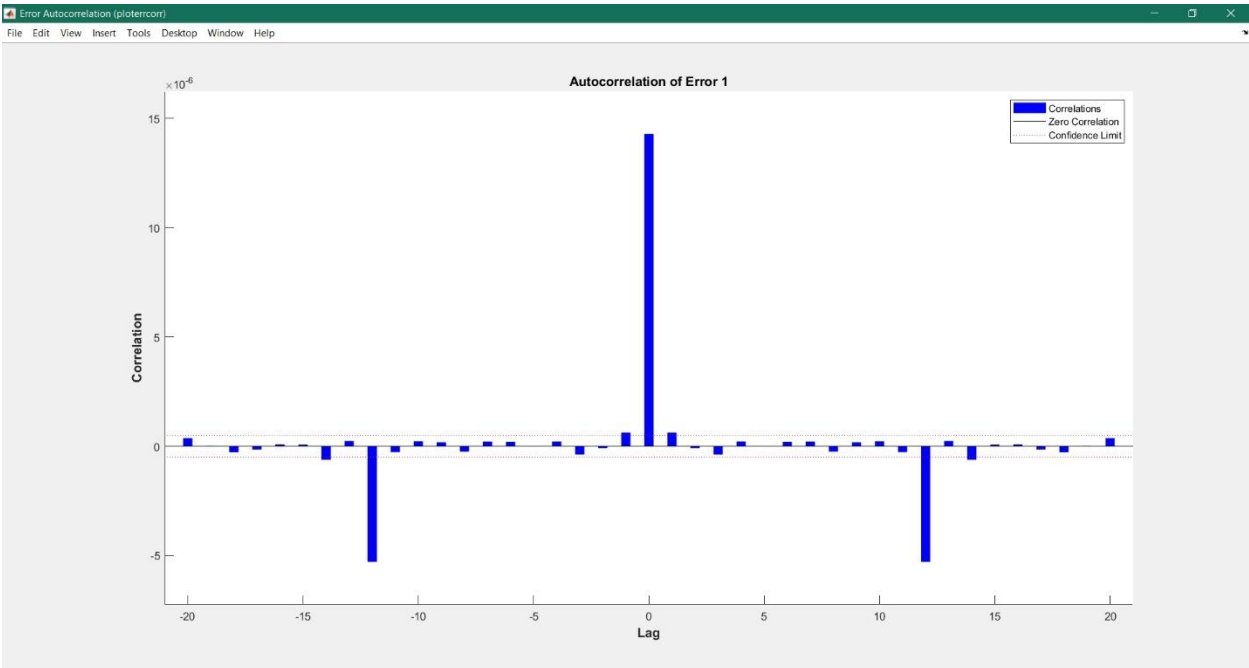


Διάγραμμα 3. Αποτελέσματα και αποκλίσεις στον υπολογισμό της μαζικής ροής AG στο τελικό προϊόν

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται οι μεταβλητές εισόδου, οι τιμές στόχοι και τα σφάλματα συναρτήσε χρόνου για την πρώτη μεταβλητή εξόδου (μαζική ροή Ag στο προϊόν). Επιπλέον, φαίνεται ποια χρονικά σημεία έχουν επιλεγεί για τα σύνολα training, validation και test. Εξετάζοντας το γράφημα των σφαλμάτων παρατηρείται ότι τα μεγαλύτερα σφάλματα σημειώνονται στα τελευταία χρονικά δεδομένα. Αυτά αφορούν την εφαρμογή πολλαπλών μεταβολών στο σύστημα και επομένως είναι λογικό να καθιστούν πιο δύσκολο το έργο του δικτύου.

Στην γραφική παράσταση που ακολουθεί δίνεται το σφάλμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (autocorrelation). Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για να περιγράψει πως σχετίζονται τα σφάλματα πρόβλεψης με τον χρόνο. Στην περίπτωση τέλειας πρόβλεψης, θα πρέπει να υπάρχει μόνο μία μηδενική τιμή για την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης και αυτή θα πρέπει να εντοπίζονται στο κέντρο του οριζόντιου άξονα (μηδενικό καθυστέρηση/zero lag).

Στο συγκεκριμένο δίκτυο, ωστόσο, παρατηρούνται δύο επιπλέον μπάρες δεξιά και αριστερά του άξονα συμμετρίας οι οποίες διαφεύγουν από τα όρια αξιοπιστίας (confidence limit). Αυτό σημαίνει ότι η πρόβλεψη του δικτύου δεν είναι τέλεια και μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας τον αριθμό των delays. Κάτι τέτοιο όμως θα καθιστούσε το νευρωνικό δίκτυο πολύ αργό κατά την παρατήρηση των αλλαγών του ρυθμιστή και δεν προτιμάται σε αυτή την περίπτωση.

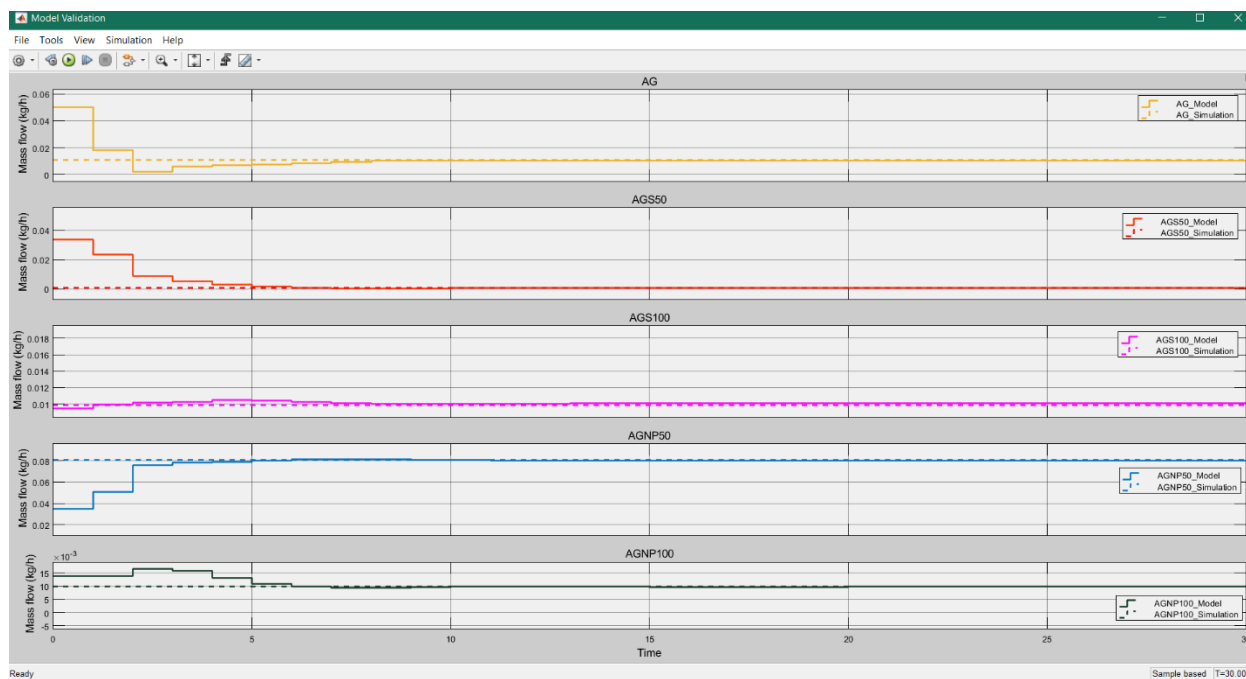


Διάγραμμα 4. Αυτοσυσχέτιση σφάλματος για τη μαζική ροή του AG στο τελικό προϊόν

Συνοψίζοντας την παραπάνω ανάλυση, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το παρόν δίκτυο μπορεί να υπολογίσει με μεγάλη ακρίβεια την αρχική μόνιμη κατάσταση ωστόσο, παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες στην περίπτωση πολλαπλών και έντονων μεταβολών. Οι αποκλίσεις του δικτύου επηρεάζουν και την απόδοση του ρυθμιστή και θα πρέπει να συνεκτιμηθούν κατά την αξιολόγηση του στο επόμενο κεφάλαιο.

2.3.3.4. Αξιολόγηση μοντέλου

Το δίκτυο που έχει προκύψει προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τις τιμές στην μόνιμη κατάσταση. Στο διάγραμμα που ακολουθεί συγκρίνεται η απόκριση του δικτύου (έντονη γραμμή) με την απόκριση του δυναμικού μοντέλου *Aspen Plus Dynamics* (διακεκομμένη γραμμή) σε βάθος χρόνου για τις 5 μεταβλητές εξόδου.



Διάγραμμα 5. Απόκριση του δικτύου στην αρχική μόνιμη κατάσταση

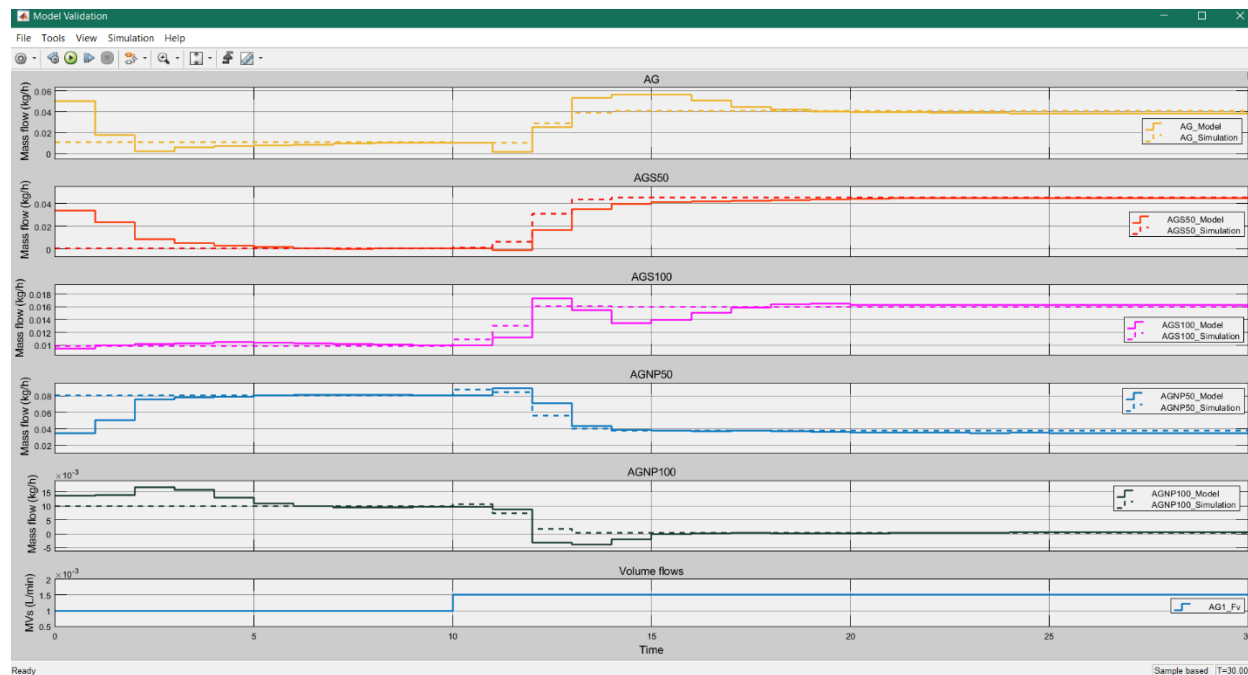
Το μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* ξεκινά από τη μόνιμη κατάσταση και για αυτό δεν παρατηρείται κάποια δυναμική απόκριση. Αντίθετα το μοντέλο του νευρωνικού δικτύου ξεκινά από μια διαφορετικές αρχικές τιμές και ακολουθεί μια δυναμική μέχρι να καταλήξει στη μόνιμη κατάσταση. Μετά τη σύγκλιση όμως, παρατηρούμε ότι οι τιμές των μεταβλητών εξόδου των δύο μοντέλων σχεδόν ταυτίζονται, και επομένως το μοντέλο των νευρωνικών δικτύων προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια την μόνιμη κατάσταση.

Για να ολοκληρωθεί ο έλεγχος της ακρίβειας του δικτύου και να διαμορφωθεί μία πιο πλήρης εικόνα για τις δυνατότητες του, θα πρέπει να εξεταστεί και η περίπτωση στην οποία αλλάζουν οι μεταβλητές εισόδου και το σύστημα οδηγείται σε νέα ισορροπία. Συγκεκριμένα,

επιλέγονται μερικά σενάρια μεταβολών και συγκρίνονται τα διαγράμματα των αποκρίσεων του δικτύου και του δυναμικού μοντέλου *Aspen Plus Dynamics*.

Μεταβολές σε ροή

Εξετάζεται η περίπτωση κατά την οποία αυξάνεται η ροή του ρεύματος AG1 κατά 50%.



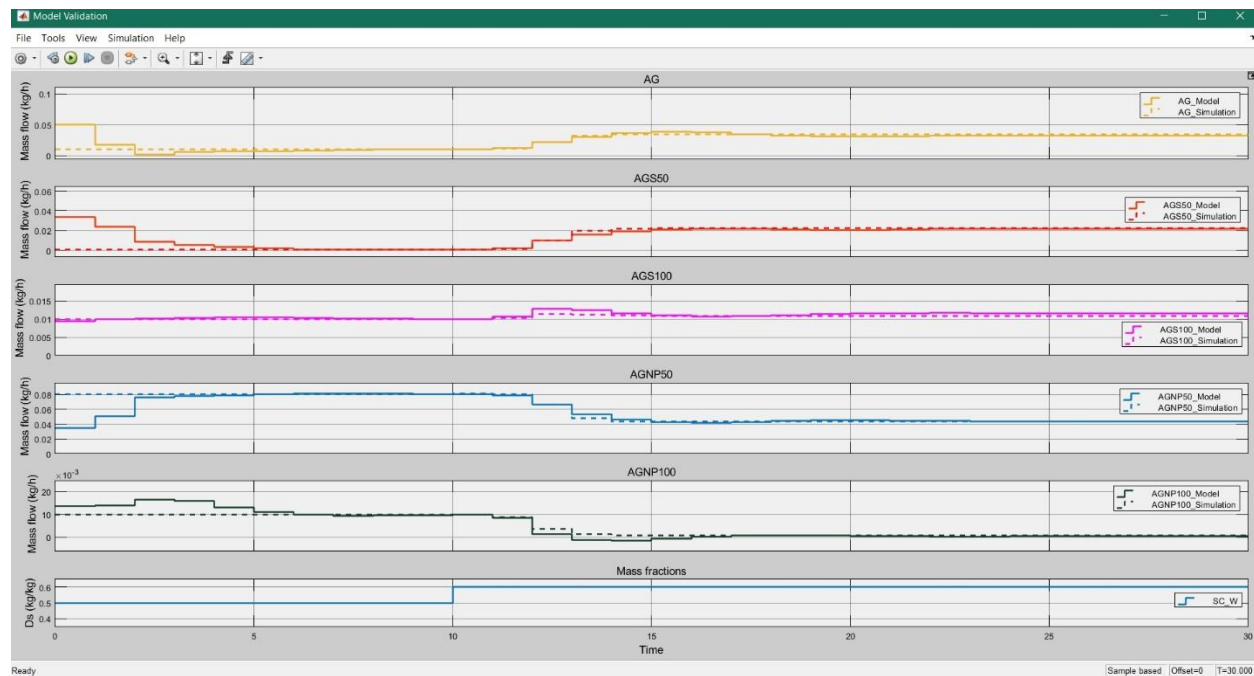
Διάγραμμα 6. Απόκριση του δικτύου στην αύξηση κατά 50% στην ροή AG1

Σε αντίθεση με το προηγούμενο γράφημα, εδώ φαίνεται ότι υπάρχει ένα χρονικό διάστημα στο οποίο παρουσιάζεται δυναμικό προφίλ από το δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* μέχρι να μεταβεί το σύστημα στην νέα κατάσταση. Η απόκριση αυτή διακρίνεται και εκείνη από οριζόντια βήματα ίσης χρονικής διάρκειας καθώς, ο χρόνος λήψης των μετρήσεων T_s έχει οριστεί ίσος με 1 λεπτό. Αν ο χρόνος ήταν μικρότερος, της τάξης του δευτερολέπτου, τότε το διάγραμμα θα είχε την μορφή καμπύλης χωρίς, να τονίζονται τα διακριτά τμήματα της.

Το νευρωνικό δίκτυο φαίνεται να ακολουθεί αρκετά πιστά αυτό το προφίλ να καταλήγει πολύ κοντά στην νέα μόνιμη κατάσταση. Επομένως, η πρόβλεψη του νευρωνικού δικτύου στην αλλαγή που μελετάται κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Μεταβολή σε σύσταση

Στην συνέχεια, μελετάται η περίπτωση κατά την οποία σημειώνεται διαταραχή στο ρεύμα του SC με αύξηση του κλάσματος του νερού κατά 10%.

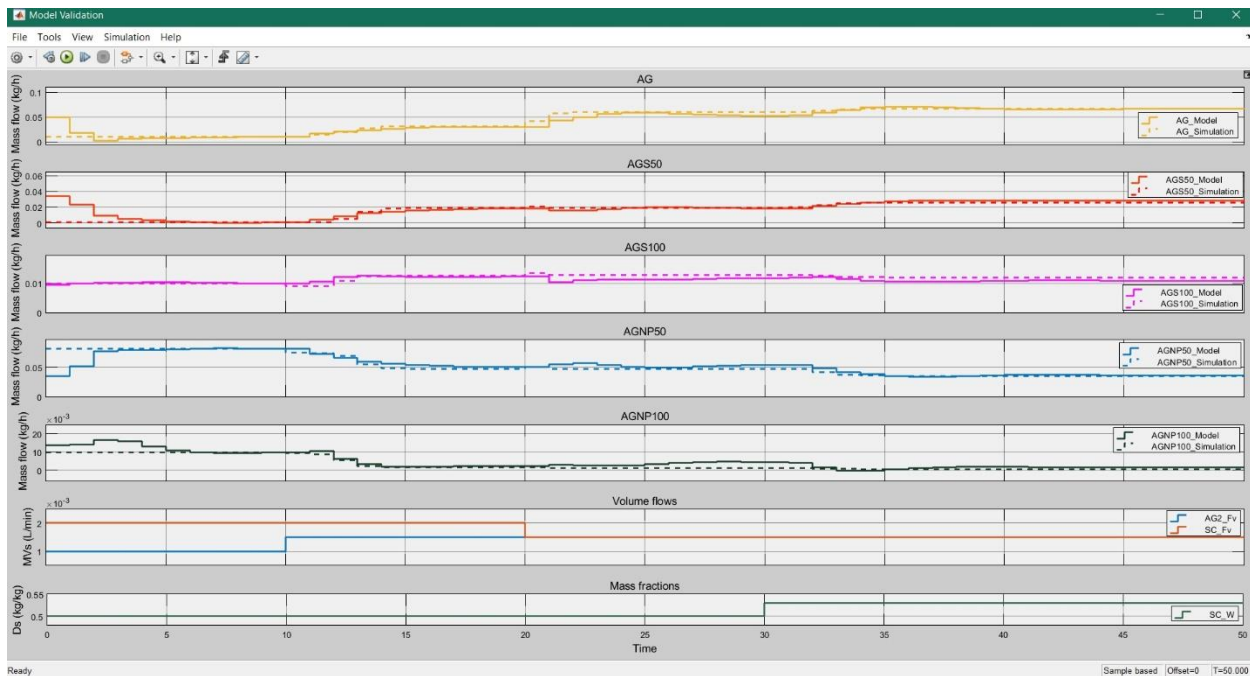


Διάγραμμα 7. Απόκριση του δικτύου στην αύξηση κατά 10% στην ροή SC

Η συμπεριφορά του δικτύου είναι εξαιρετική και ακολουθεί σχεδόν πίστα το μοτίβο του δυναμικού μοντέλου *Aspen Plus Dynamics*.

Πολλαπλά steps

Σε επόμενο στάδιο, θα πρέπει να ελεγχθεί και η περίπτωση κατά την οποία παρατηρούνται μεταβολές σε περισσότερες από μία μεταβλητές και σε διαφορετική χρονική στιγμή η καθεμία. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η περίπτωση κατά την οποία σημειώνεται αύξηση κατά 50% της ροής του AG2, μείωση κατά 25% της ροής του SC και αύξηση κατά 6% του κλάσματος του νερού στο ρεύμα SC.

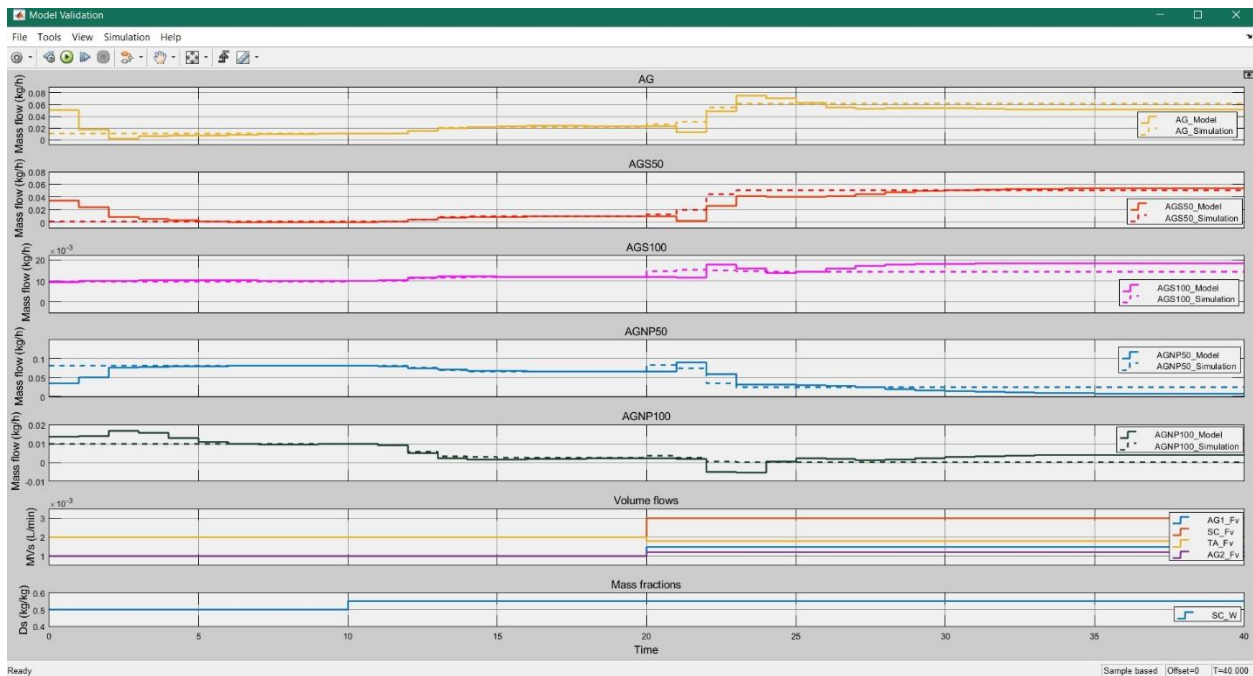


Διάγραμμα 8. Απόκριση του δικτύου στις μεταβολές +50% σε AG2, -25% σε SC και +6% σε SC_W

Και σε αυτή την περίπτωση, το δίκτυο ανταποκρίνεται με μεγάλη ακρίβεια στις αλλαγές που συντελούνται στο σύστημα.

Προσομοίωση νευρωνικού δικτύου σε καθεστώς κλειστού βρόχου

Τέλος, αφού έχει μελετηθεί η περίπτωση μεταβολής σε ροή αλλά και σε σύσταση ρεύματος καθώς και το ενδεχόμενο πολλαπλών ασύγχρονων μεταβολών, απομένει να πραγματοποιηθεί και μία δοκιμή που προσεγγίζει τη λειτουργία του συστήματος σε καθεστώς κλειστού βρόχου. Θα πρέπει ο ρυθμιστής, σε περίπτωση που εντοπίσει μία διαταραχή στις συστάσεις, να εκτιμήσει την νέα κατάσταση και στην συνέχεια να μεταβάλλει τις μεταβλητές εκ χειρισμού ώστε να επιστρέψει στην αρχική κατάσταση. Η δοκιμή που πραγματοποιείται, λοιπόν, αποτελείται από αύξηση κατά 10% του νερού στο ρεύμα SC στα 10 λεπτά και στην συνέχεια ταυτόχρονη μεταβολή όλων των μεταβλητών εκ χειρισμού στα 20 λεπτά. Ειδικότερα, αυξάνονται οι ροές AG1 και SC κατά 50%, μειώνεται η ροή TA κατά 10% και αυξάνεται η ροή AG2 κατά 20%.



Διάγραμμα 9. Απόκριση του δικτύου σε αρχική διαταραχή και ακόλουθων ταυτόχρονων μεταβολών στις MV

Στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται ότι οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις πιο απλές δοκιμές. Αυτό είναι φυσιολογικό καθώς το δίκτυο έχει να διαχειριστεί πολλά περισσότερα δεδομένα και απομακρύνεται σημαντικά από την αρχική κατάσταση. Ωστόσο, ακόμα και με αυτό το σφάλμα, η προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο οδήγησε στην δημιουργία ενός νευρωνικού δικτύου το οποίο μπορεί με σχετική ακρίβεια να προβλέψει την συμπεριφορά του συστήματος. Στο επόμενο βήμα, αυτό της δημιουργίας του ρυθμιστή MPC, θα εξεταστεί κατά πόσο μπορεί το μοντέλο αυτό να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις του σχεδιασμού του συστήματος αυτόματης ρύθμισης προβλεπτικού μοντέλου.

Κεφάλαιο 3. Ανάπτυξη συστήματος ελέγχου διεργασίας παραγωγής νανοϋλικών

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη του ανταγωνισμού, οι συνεχείς εναλλαγές στο σκηνικό της αγοράς καθώς και η επιβολή αυστηρότερων περιβαλλοντικών προδιαγραφών και κανόνων ασφαλείας έχουν συντελέσει ουσιαστικά στην αύξηση των ποιοτικών απαιτήσεων των βιομηχανικών προϊόντων. Οι παράγοντες αυτοί, σε συνδυασμό με την τάση για ανάπτυξη πολύπλοκων και πεπλεγμένων συστημάτων, έχουν παρουσιάσει την ανάγκη για παρακολούθηση των διεργασιών σε πραγματικό χρόνο και την δυνατότητα άμεσης επέμβασης στην διεργασία μέσω συστημάτων αυτόματης ρύθμισης [43].

Εξαιτίας της απλότητας και της αποτελεσματικότητάς τους, οι ρυθμιστές PID (Proportional-integral-derivative controller) χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία 80 χρόνια στην βιομηχανία και εφαρμόζονται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη στρατηγική ρύθμισης, ιδιαιτέρως σε συστήματα που αποτελούνται από μία μεταβλητή εισόδου και μία μεταβλητή εξόδου (Single Input Single Output, SISO).

Η διεργασία παραγωγής νανοϋλικών που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική αποτελεί ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο σύστημα που δεσμεύεται από φυσικούς περιορισμούς και χαρακτηρίζεται από πολλαπλές μεταβλητές (Multiple Input Multiple Output, MIMO). Για τους λόγους αυτούς σχεδιάζεται ένα προηγμένο σύστημα προβλεπτικού ελέγχου (Model Predictive Control, MPC).

3.1. Γενικά στοιχεία για MPC

Ο όρος «ρύθμιση προβλεπτικού μοντέλου» (Model Predictive Control, MPC) δεν σκιαγραφεί μία συγκεκριμένη στρατηγική ρύθμισης αλλά, περιγράφει ένα μεγάλο εύρος ρυθμιστικών μεθόδων. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στην ύπαρξη ενός μοντέλου για την διεργασία με σκοπό την ανάκτηση των σημάτων ρύθμισης που θα ελαχιστοποιούν μία κατάλληλα επιλεγμένη αντικειμενική συνάρτηση. Το μοντέλο χρησιμοποιείται για να περιγράψει την δυναμική της

διεργασίας κατά μήκος ενός πεπερασμένου μελλοντικού ορίζοντα ο οποίος καλείται ορίζοντας πρόβλεψης. Στο πρόβλημα βελτιστοποίησης οι μεταβλητές απόφασης είναι οι μελλοντικές τιμές των μεταβλητών εκ χειρισμού όπως αυτές προκύπτουν κατά μήκος του ορίζοντα ρύθμισης, ο οποίος εν γένει είναι μικρότερος από τον ορίζοντα πρόβλεψης.

Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά της ρύθμισης με MPC έγκειται στο γεγονός ότι το πρόβλημα επιλύεται κάθε φορά για μία δεδομένη χρονική στιγμή. Όταν προσδιοριστεί η βέλτιστη αλληλουχία μελλοντικών ρυθμίσεων με βάση τον χρονικό άξονα της ρύθμισης, εφαρμόζεται τελικά μόνο η πρώτη τιμή στο σύστημα. Στη συνέχεια, το πρόβλημα αναδιαμορφώνεται και επιλύεται εκ νέου ενσωματώνοντας τα νέα δεδομένα που περιγράφουν το σύστημα. Η μεθοδολογία αυτή εξομαλύνει την μετάβαση του συστήματος από την μία κατάσταση καθώς επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις ρυθμιστικές επιλογές. Η δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς του συστήματος μέχρι ενός χρονικού σημείου που απέχει σημαντικά από την πρώτη τιμή που τελικά επιλέγεται οδηγεί στην επιλογή λιγότερο απότομων μεταβολών, εξασφαλίζοντας έτσι μία ομαλότερη πορεία στο σύστημα κι αποφεύγοντας ακραίες καταστάσεις.

Μία συνοπτική περιγραφή των βασικών στόχων του MPC δίνεται παρακάτω [47].

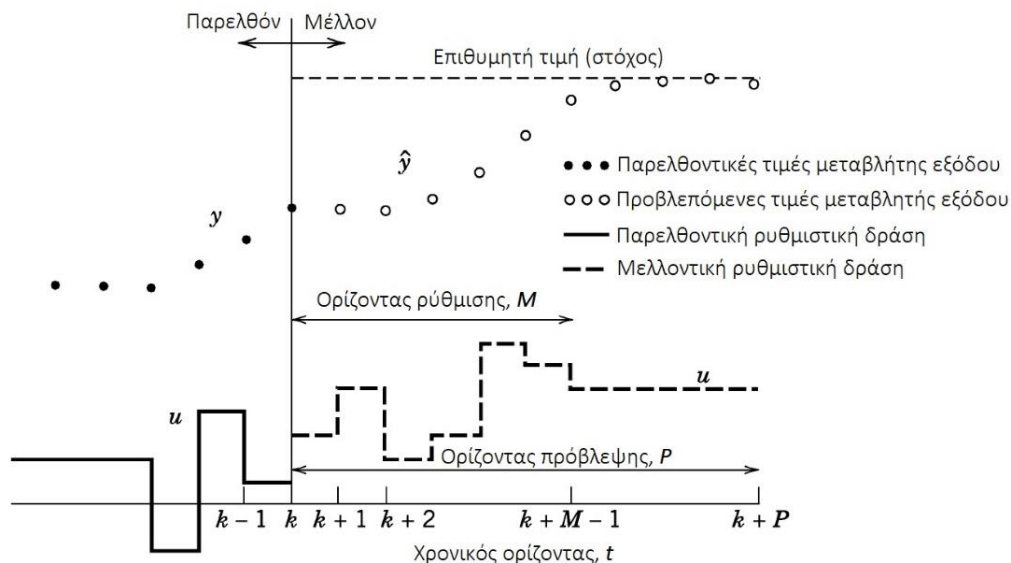
1. Τήρηση περιορισμών για μεταβλητές εισόδου και εξόδου
2. Καθοδήγηση ορισμένων μεταβλητών εξόδου στις επιθυμητές τιμές στόχους (set points) και παράλληλα, διατήρηση άλλων μεταβλητών εξόδου σε συγκεκριμένο εύρος τιμών
3. Αποφυγή ακραίων κινήσεων κατά τον χειρισμό των μεταβλητών εισόδου
4. Ρύθμιση όσο το δυνατόν περισσότερων μεταβλητών σε περίπτωση που δεν υπάρχει διαθέσιμος κάποιος αισθητήρας (sensor) ή μηχανισμός ενεργοποίησης (actuator).

3.1.1. Στρατηγική ρύθμισης προβλεπτικού μοντέλου

Λαμβάνοντας υπόψη ότι υπάρχει εκ των πραγμάτων διαθέσιμο ένα μοντέλο διακριτού χρόνου το οποίο περιγράφει ικανοποιητικά την δυναμική του συστήματος ακολουθείται η παρακάτω στρατηγική.

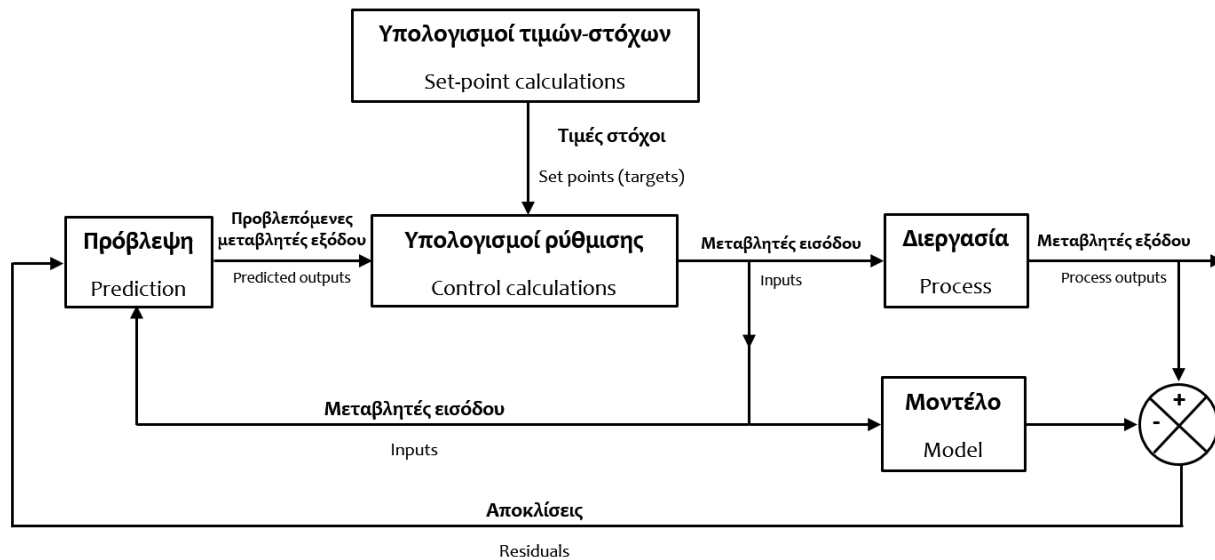
1. Οι μελλοντικές αποκρίσεις των μεταβλητών εξόδου υπολογίζονται για κάθε διακριτή χρονική στιγμή κατά μήκος του χρονικού ορίζοντα πρόβλεψης P κάνοντας χρήση του μοντέλου πρόβλεψης. Οι τιμές που υπολογίζονται $y(t + i|t), t = 1, \dots, P$ εξαρτώνται από τις γνωστές τιμές των μεταβλητών εισόδου και εξόδου μέχρι την χρονική στιγμή t (παρελθόν) και από τις μελλοντικές τιμές των μεταβλητών εκ χειρισμού $u(t + k|t), t = 0, \dots, P - 1$ οι οποίες στην αρχή είναι άγνωστες και αποτελούν τις μεταβλητές αποφάσεις που θα σταλούν στο σύστημα για να υπολογιστούν κατά την επίλυση του προβλήματος βελτιστοποίησης.
2. Το σύνολο των μελλοντικών σημάτων ρύθμισης υπολογίζεται κατά μήκος του χρονικού ορίζοντα ρύθμισης M ελαχιστοποιώντας την αντικειμενική συνάρτηση και φροντίζοντας οι μεταβλητές εξόδου να προσεγγίζουν όσο το δυνατόν καλύτερα την επιθυμητή τιμή (στόχο).
3. Το πρώτο σήμα ελέγχου $u(t|t)$ εφαρμόζεται στην διεργασία ενώ τα επόμενα βήματα ρύθμισης που έχουν υπολογιστεί απορρίπτονται. Η τιμή $y(t + 1)$ είναι ήδη γνωστή από πριν και το βήμα 1 επαναλαμβάνεται ανανεώνοντας τα νέα δεδομένα του συστήματος.

Μία σχηματική απεικόνιση της παραπάνω ανάλυσης μπορεί να δοθεί και μέσω του παρακάτω σχήματος [43], στο οποίο αναπαρίσταται η βασική ιδέα στην οποία συμμορφώνονται όλοι οι ρυθμιστές προβλεπτικού μοντέλου.



Εικόνα 28. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας MPC [43]

Εναλλακτικά, η πορεία που ακολουθεί ένα σύστημα ρύθμισης MPC μπορεί να αποδοθεί και μέσω του παρακάτω διάγραμμα ροής [43]. Στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται η λογική σειρά των πράξεων του MPC οποίος έχοντας ως βάση τις τιμές στόχους, πραγματοποιεί υπολογισμούς για την εύρεση των μεταβλητών εισόδου μέσω του εσωτερικού μοντέλου και εφαρμόζει ένα βήμα ρύθμισης κάθε φορά.



Εικόνα 29. Διάγραμμα ροής λειτουργίας MPC [43]

3.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Η σύγκριση της ρύθμισης προβλεπτικού μοντέλου με άλλες μεθόδους αναδεικνύει μία σειρά από πλεονεκτήματα, τα κυριότερα από τα οποία καταγράφονται παρακάτω:

- Μπορεί να διαχειριστεί με σχετική ευκολία την περίπτωση πολυμεταβλητών συστημάτων (Multiple Inputs Multiple Outputs, MIMO).
- Έχει την δυνατότητα να αντιμετωπίσει ποικίλλες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σήματα εισόδου καθώς και να ενσωματώσει στην μελέτη την παρουσία περιορισμών στις τιμές των μεταβλητών.
- Λαμβάνει υπόψη του νεκρού χρόνου που μπορεί να υπάρχουν και διαθέτει την ικανότητα να προβλέψει την συμπεριφορά του συστήματος εξαιτίας της ύπαρξης του μοντέλου.

- Μπορεί να εφαρμοστεί για την ρύθμιση ενός μεγάλου εύρους διεργασιών είτε με απλή είτε με ιδιαίτερα πολύπλοκη συμπεριφορά καθώς και να αντιμετωπίσει περιπτώσεις συστημάτων με μεγάλες χρονικές καθυστερήσεις ή αστάθειες.
- Οι αρχές της είναι απλές και η βαθμονόμηση του ρυθμιστή σχετικά εύκολη, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική για χρήση σε άτομα με περιορισμένη γνώση προχωρημένης ρύθμισης.
- Ο ρυθμιστής που προκύπτει είναι προϊόν ενός εύκολα εφαρμόσιμου, γραμμικού κανόνα ρύθμισης ενώ οι επεκτάσεις που σχετίζονται με την εισαγωγή περιορισμών είναι θεωρητικά απλές και μπορούν να εισαχθούν συστηματικά κατά την διαδικασία σχεδιασμού.
- Αποτελεί μία εξολοκλήρου ανοικτή μεθοδολογία θεμελιωμένη πάνω σε συγκεκριμένες αρχές και για τον λόγο αυτό αφήνει ελεύθερο πεδίο για μελλοντικές επεκτάσεις.

Όπως είναι λογικό, η παραπάνω λίστα συμπληρώνεται και από μία σειρά μειονεκτημάτων τα οποία σχετίζονται κατά κύριο λόγο με την εφαρμογή των ρυθμιστών αυτού του είδους στον βιομηχανικό χώρο. Ίσως η μεγαλύτερη δυσκολία που προκύπτει από την παραπάνω μεθοδολογία αφορά την αναγκαιότητα της ύπαρξης ενός μοντέλου το οποίο θα μπορεί να αποδώσει με ικανοποιητικό βαθμό αξιοπιστίας την δυναμική του συστήματος [48]. Σε μία βιομηχανική μονάδα όπου τα συστήματα και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι κατά κύριο λόγο πολύπλοκα και πολυσύνθετα δεν καθίσταται εύκολος ο προσδιορισμός θεμελιωδών εξισώσεων που να βασίζονται στην φυσική των συστημάτων. Στις περιπτώσεις αυτές, λοιπόν, προτιμάται η χρήση εμπειρικών μοντέλων τα οποία προκύπτουν από επεξεργασία και ανάλυση πειραματικών βάσεων δεδομένων αλλά, πάντοτε συνοδεύονται και από ένα σφάλμα.

Επιπροσθέτως, όσο πιο σύνθετοι είναι οι υπολογισμοί που απαιτούνται κατά την επίλυση του προβλήματος βελτιστοποίησης σε πραγματικό χρόνο τόσο βαρύτερο είναι το υπολογιστικό φορτίο, ειδικά στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται μη γραμμικά μοντέλα που δεσμεύονται από περιορισμούς. Παράλληλα με το πρόβλημα υπολογιστικής ισχύος,

προκύπτει και η αβεβαιότητα που συνοδεύει την ποιότητα της λύσης για την απόκριση του συστήματος. Εκτός από την απαίτηση η λύση αυτή να ικανοποιεί τους περιορισμούς στο χρονικό διάστημα ανάμεσα σε δύο διαδοχικές εφαρμογές της μεθόδου θα πρέπει η εφαρμογή της λύσης αυτής να μην διαταράσσει την ομαλή λειτουργία του συστήματος [48], [49].

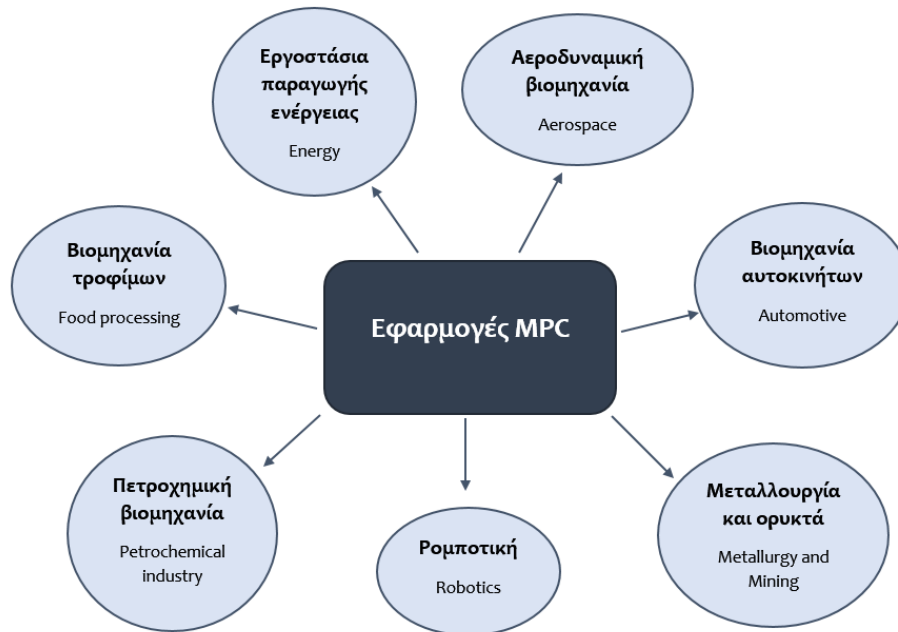
3.1.3. Εφαρμογές MPC στην βιομηχανία

Η ρύθμιση με MPC εξαιτίας των μοναδικών χαρακτηριστικών που συγκεντρώνει βρίσκει πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία. Ο ρόλος του MPC είναι ιδιαίτερα σημαντικός κατά την τήρηση οικονομικών, περιβαλλοντικών κριτηρίων και κανόνων ασφαλείας καθώς και την διασφάλιση της ποιότητας των προϊόντων, αποτρέποντας παράλληλα την εξώθηση του συστήματος σε καταστάσεις που υπερφορτώνουν τον μηχανολογικό εξοπλισμό.

Για τον λόγο αυτό, οι ρυθμιστές MPC χρησιμοποιούνται ευρέως στο βιομηχανικό πεδίο. Στην αρχή αναπτύχθηκαν με σκοπό να καλύψουν τις απαιτήσεις ελέγχου στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και τις πετροχημικές βιομηχανίες [50] ενώ, πλέον έχουν καθιερωθεί και σε άλλους κλάδους όπως οι βιομηχανίες τροφίμων, οι βιομηχανίες αυτοκινήτων καθώς και ο κλάδος της αεροδιαστημικής μηχανικής [51].

Στην παραγωγή ενέργειας, οι αλγόριθμοι του MPC υπολογίζουν τις επιθυμητές τιμές-στόχους για τις θερμοκρασίες, τις πιέσεις και τις ροή των καυσίμων κατά την εκκίνηση (start-up) και τον τερματισμό της λειτουργίας (shutdown) μεγάλων παραγωγικών μονάδων [52]. Επιπλέον, η χρήση τους επεκτείνεται και στον κλάδο της μεταλλουργίας και των ορυκτών ενώ σχετίζεται άμεσα και με τον συνεχώς εξελίξιμο κλάδο της ρομποτικής [53].

Στην παρακάτω εικόνα, συνοψίζονται μερικές από τις κυριότερες εφαρμογές του MPC στην βιομηχανική παραγωγή που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 30. Εφαρμογές MPC στην βιομηχανία

3.2. Ρύθμιση συστήματος παραγωγής ν.σ. Ag μέσω MPC

Στην ενότητα αυτή, θα παρουσιαστεί η ανάπτυξη ενός ρυθμιστή MPC στο περιβάλλον του *Simulink*, ο οποίος θα έχει την δυνατότητα να ρυθμίζει αυτόματα το σύστημα παραγωγής νανοϋλικών που μελετήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Έχει τονιστεί σε προηγούμενη παράγραφο ότι απαραίτητη προϋπόθεση για την λειτουργία ενός MPC είναι η ύπαρξη ενός μοντέλου που θα περιγράφει την διεργασία και θα χρησιμοποιείται για τις προβλέψεις των μεταβλητών. Για τον λόγο αυτό, στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε εκπαίδευση νευρωνικού δικτύου πάνω σε δεδομένα που προέκυψαν από το δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics*. Το δίκτυο αυτό θα αποτελέσει το μοντέλο του MPC για την ρύθμιση του συστήματος.

Ο ρυθμιστής αναλαμβάνει να επιλύσει το πρόβλημα βελτιστοποίησης όπως αυτό ορίζεται στο συγκεκριμένο σύστημα με βάση τις τιμές στόχους για τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές και τους φυσικούς περιορισμούς του συστήματος. Η διαμόρφωση του προβλήματος βελτιστοποίησης αναλύεται στην παρακάτω παράγραφο.

3.2.1. Διαμόρφωση προβλήματος βελτιστοποίησης

Το πρόβλημα βελτιστοποίησης ορίζεται μέσω της αντικειμενικής συνάρτησης και των περιορισμών που πρέπει να ικανοποιούνται. Στόχος του ρυθμιστή είναι η ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης μέσω του χειρισμού των μεταβλητών MV φροντίζοντας παράλληλα την τήρηση των περιορισμών. Το πρόβλημα βελτιστοποίησης αναφέρεται ως τετραγωνικό πρόγραμμα (Quadratic program, QP) και επιλύεται σε κάθε βήμα ρύθμισης. Οι τιμές των MV για την εφαρμογή σε κάθε βήμα προκύπτουν από την λύση του προβλήματος και επαναπροσδιορίζονται στο επόμενο βήμα. Το πρόβλημα QP συγκροτείται από:

- Την **αντικειμενική συνάρτηση ή συνάρτηση κόστους** η οποία παρουσιάζεται ως ένα βαθμωτό, μη αρνητικό χαρακτηριστικό της απόδοσης του ρυθμιστή που πρέπει να ελαχιστοποιηθεί
- Τους **περιορισμούς** που καθορίζουν τις συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται κατά την επίλυση του προβλήματος και αφορούν τα φυσικά όρια των MV και MO.
- Την **απόφαση** σχετικά με τον τρόπο μεταβολής των MV έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η αντικειμενική συνάρτηση με παράλληλη τήρηση των περιορισμών

Οι εξισώσεις για το πρόβλημα βελτιστοποίησης δίνονται παρακάτω [44].

Η **συνάρτηση κόστους** (standard cost function) δίνεται ως το άθροισμα τεσσάρων όρων, καθένας από τους οποίους αφορά ένα συγκεκριμένο τμήμα της λειτουργίας του ρυθμιστή.

$$J(z_k) = J_y(z_k) + J_u(z_k) + J_{\Delta u}(z_k) + J_\varepsilon(z_k)$$

Η μεταβλητή z_k αναφέρεται στην απόφαση του προβλήματος QP και ορίζεται ως εξής:

$$z_k^T = [u(k|k)^T \quad u(k+1|k)^T \quad \dots \quad u(k+P-1|k)^T \quad \varepsilon_k]$$

όπου

- k το συγκεκριμένο διάστημα ρύθμισης
- u οι μεταβλητές εκ χειρισμού (MV),

- P ο ορίζοντας πρόβλεψης (αριθμός διαστημάτων/βημάτων)
- ε_k η χαλαρή μεταβλητή (slack variable)⁸

Οι επιμέρους όροι της αντικειμενικής συνάρτησης αναλύονται παρακάτω.

Παρακολούθηση στόχων εξόδου (Output Reference Tracking)

Μία βασική λειτουργία του MPC σχετίζεται με την διατήρηση των επιλεγμένων ΜΟ του συστήματος σε συγκεκριμένες τιμές στόχους. Για την λειτουργία αυτή, ο MPC χρησιμοποιεί την παρακάτω συνάρτηση.

$$J_y(z_k) = \sum_{j=1}^{n_y} \sum_{i=1}^P \left\{ \frac{w_{i,j}^y}{s_j^y} [r_j(k+i|k) - y_j(k+i|k)] \right\}^2$$

Όπου

- k το συγκεκριμένο διάστημα ρύθμισης
- P ο ορίζοντας πρόβλεψης
- n_y ο αριθμός μεταβλητών εξόδου ΜΟ
- z_k η απόφαση QP όπως δόθηκε παραπάνω
- $y_j(k+i|k)$ η πρόβλεψη της τιμής της j μεταβλητής εξόδου στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης σε μηχανικές μονάδες
- $r_j(k+i|k)$ η τιμή στόχος για την j μεταβλητή εξόδου στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης σε μηχανικές μονάδες
- s_j^y ο συντελεστής κλίμακας (scale factor) για την j μεταβλητή εξόδου σε μηχανικές μονάδες
- $w_{i,j}^y$ το βάρος αντικειμενικής συνάρτησης (tuning weight) για την j μεταβλητή εξόδου στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης (αδιάστατο)

Οι τιμές n_y, P, s_j^y και $w_{i,j}^y$ είναι σταθερές προδιαγραφές του ρυθμιστή και ορίζονται από τον χρήστη κατά την εκπαίδευση. Ο ρυθμιστής δέχεται τις τιμές στόχους $r_j(k+i|k)$ για ολόκληρο

⁸ Επεξηγείται μαζί με τον τελευταίο όρο της συνάρτησης $J_\varepsilon(z_k)$

τον ορίζοντα πρόβλεψης και χρησιμοποιεί το μοντέλο πρόβλεψης για να υπολογίσει τις εξόδους $y_j(k + i|k)$. Οι τελευταίες εξαρτώνται από την προσαρμογή των MV, τις μετρήσιμες διαταραχές και τις εκτιμήσεις κατάστασης. Η αντικειμενική συνάρτηση J_y εξαρτάται μόνο από την μεταβλητή z_k αφού οι εκτιμήσεις του ρυθμιστή και οι μετρήσιμες διαταραχές είναι διαθέσιμες για κάθε διάστημα k .

Παρακολούθηση μεταβλητών εκ χειρισμού (Manipulated Variable Tracking)

Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο ρυθμιστής πρέπει να διατηρήσει τις επιλεγμένες MV πάνω ή κοντά σε συγκεκριμένες τιμές στόχους. Για να το πετύχει αυτό, χρησιμοποιεί την ακόλουθη συνάρτηση:

$$J_u(z_k) = \sum_{j=1}^{n_u} \sum_{i=0}^{P-1} \left\{ \frac{w_{i,j}^u}{s_j^u} [u_j(k + i|k) - u_{j,target}(k + i|k)] \right\}^2$$

Όπου

- k το συγκεκριμένο διάστημα ρύθμισης
- P ο ορίζοντας πρόβλεψης
- n_u ο αριθμός μεταβλητών εκ χειρισμού
- z_k η απόφαση QP όπως δόθηκε παραπάνω
- $u_{j,target}(k + i|k)$ η τιμή στόχος για την j MV στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης σε μηχανικές μονάδες
- s_j^u ο συντελεστής κλίμακας (scale factor) για την j MV σε μηχανικές μονάδες
- $w_{i,j}^u$ το βάρος αντικειμενικής συνάρτησης (tuning weight) για την j MV στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης (αδιάστατο)

Οι τιμές n_u , P , s_j^u και $w_{i,j}^u$ είναι σταθερές προδιαγραφές του ρυθμιστή και ορίζονται από τον χρήστη κατά την εκπαίδευση. Ο ρυθμιστής λαμβάνει τις τιμές $u_{j,target}(k + i|k)$ για όλο τον χρονικό ορίζοντα πρόβλεψης και χρησιμοποιεί το προβλεπτικό μοντέλο για να εκτιμήσει τις ΜΟ. Έτσι, ο όρος J_u αποτελεί αποκλειστικά συνάρτηση της μεταβλητής z_k .

Περιορισμός κινήσεων για τις μεταβλητές εκ χειρισμού (Manipulated Variable Move Suppression)

Στις περισσότερες εφαρμογές αυτόματης ρύθμισης, προτιμώνται μικρές τροποποιήσεις στις κινήσεις των MV. Για την λειτουργία αυτή χρησιμοποιείται ο παρακάτω όρος της αντικειμενικής συνάρτησης.

$$J_{\Delta u}(z_k) = \sum_{j=1}^{n_u} \sum_{i=0}^{P-1} \left\{ \frac{w_{i,j}^{\Delta u}}{s_j^u} [u_j(k+i|k) - u_j(k+i-1|k)] \right\}^2$$

Όπου

- k το συγκεκριμένο διάστημα ρύθμισης
- P ο ορίζοντας πρόβλεψης
- n_u ο αριθμός μεταβλητών εκ χειρισμού
- z_k η απόφαση QP όπως δόθηκε παραπάνω
- s_j^u ο συντελεστής κλίμακας (scale factor) για την j MV σε μηχανικές μονάδες
- $w_{i,j}^{\Delta u}$ το βάρος αντικειμενικής συνάρτησης (tuning weight) για την j MV στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης (αδιάστατο)

Πέρα από τις σταθερές τιμές n_u , P , s_j^u και $w_{i,j}^{\Delta u}$, οι τιμές $u(k-1|k)$ για τις MV είναι ίσες με τις τιμές $u(k-1)$, οι οποίες είναι γνωστές από τις MV του προηγούμενου διαστήματος ρύθμισης. Έτσι, και ο όρος $J_{\Delta u}$ αποτελεί αποκλειστικά συνάρτηση της μεταβλητής z_k . Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κινήσεις των MV περιορίζονται και από τον ορίζοντα ρύθμισης $M < P$.

Παραβίαση περιορισμών (Constraint Violation)

Μερικές φορές, στην πράξη είναι αναπόφευκτη η παραβίαση των περιορισμών. Για αυτόν τον λόγο υπάρχουν οι λεγόμενοι χαλαροί περιορισμοί (soft constraints) οι οποίοι επιτρέπουν να βρεθεί μία εφικτή λύση για το QP κάτω από αυτές τις συνθήκες. Στον κώδικα του MPC, είναι ενσωματωμένη μία αδιάστατη, μη αρνητική μεταβλητή ε_k που καλείται χαλαρή μεταβλητή (slack variable) και ποσοτικοποιεί το χειρότερο σενάριο παραβίασης των περιορισμών. Το μέτρο απόδοσης για αυτή την λειτουργία είναι:

$$J_\varepsilon(z_k) = \rho_\varepsilon \varepsilon_k^2$$

Όπου

- z_k η απόφαση QP όπως δόθηκε παραπάνω
- ε_k η χαλαρή μεταβλητή σε κάθε διάστημα ρύθμισης (αδιάστατη)
- ρ_ε το βάρος παραβίασης (penalty weight) των περιορισμών (αδιάστατο)

Οι τέσσερις όροι που αναλύθηκαν παραπάνω συγκροτούν την αντικειμενική συνάρτηση που επιδιώκει να ελαχιστοποιήσει ο ρυθμιστής. Μέσα στους όρους αυτούς διαφαίνονται και οι βασικοί στόχοι που ο ρυθμιστής πρέπει να εκπληρώσει συγχρόνως:

- ❖ Επίτευξη τιμών στόχων για ρυθμιζόμενες μεταβλητές εξόδου ΜΟ
- ❖ Διατήρηση μεταβλητών εκ χειρισμού ΜV σε ορισμένο εύρος τιμών
- ❖ Εξασφάλιση ομαλών μεταβάσεων για τις ΜV
- ❖ Εξασφάλιση εύρεσης εφικτής λύσης σε περίπτωση παραβίασης των χαλαρών περιορισμών

Οι εξισώσεις του ρυθμιστή ολοκληρώνονται από τις σχέσεις που ορίζουν τους περιορισμούς. Η πιο χαρακτηριστική μορφή των περιορισμών δίνεται με την μορφή ορίων παρακάτω:

Ρυθμιζόμενες μεταβλητές (ΜΟ):

$$\frac{y_{j,min}(i)}{s_j^y} - \varepsilon_k V_{j,min}^y(i) \leq \frac{y_j(k+i|k)}{s_j^y} \leq \frac{y_{j,max}(i)}{s_j^y} + \varepsilon_k V_{j,max}^y(i), \quad i = 1:P, j = 1:n_y$$

Μεταβλητές εκ χειρισμού (ΜV):

$$\frac{u_{j,min}(i)}{s_j^u} - \varepsilon_k V_{j,min}^u(i) \leq \frac{u_j(k+i|k)}{s_j^u} \leq \frac{u_{j,max}(i)}{s_j^u} + \varepsilon_k V_{j,max}^u(i), \quad i = 1:P, j = 1:n_u$$

Κινήσεις μεταβλητών εκ χειρισμού (ΜV):

$$\frac{\Delta u_{j,min}(i)}{s_j^{\Delta u}} - \varepsilon_k V_{j,min}^{\Delta u}(i) \leq \frac{\Delta u_j(k+i|k)}{s_j^{\Delta u}} \leq \frac{\Delta u_{j,max}(i)}{s_j^{\Delta u}} + \varepsilon_k V_{j,max}^{\Delta u}(i), \quad i = 1:P, j = 1:n_y$$

Όπου

- ε_k η βαθμωτή χαλαρή μεταβλητή του QP (αδιάστατη) για την χαλάρωση των περιορισμών
- s_j^y και s_j^u οι συντελεστές κλίμακας για την j ρυθμιζόμενη μεταβλητή και την j MV αντίστοιχα, σε μηχανικές μονάδες
- $y_{j,min}(i), y_{j,max}(i)$ το κάτω και άνω όριο για την j ρυθμιζόμενη μεταβλητή στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης σε μηχανικές μονάδες
- $u_{j,min}(i), u_{j,max}(i)$ το κάτω και άνω όριο για την j MV στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης σε μηχανικές μονάδες
- $\Delta u_{j,min}(i), \Delta u_{j,max}(i)$ το κάτω και άνω όριο για την μεταβολή της j MV στο i βήμα του ορίζοντα πρόβλεψης σε μηχανικές μονάδες

Οι παράμετροι V (ECR values) είναι αδιάστατες σταθερές του MPC ανάλογες με τα βάρη τις αντικειμενικής συνάρτησης αλλά χρησιμοποιούνται για την χαλάρωση των περιορισμών.

3.2.2. Επιλογή σχεδιαστικών παραμέτρων

Σύμφωνα με την ανάλυση για τον MPC που έγινε σε προηγούμενη παράγραφο, κατά την εκπαίδευση του ρυθμιστή θα πρέπει να διερευνηθούν τα παρακάτω πεδία.

- **Ορισμός μεταβλητών εκ χειρισμού (MV), μεταβλητών εξόδου ή ρυθμίσιμων μεταβλητών (MOs) και διαταραχών (μετρήσιμων, MDs ή μη μετρήσιμων, UDs)**

Οι μεταβλητές εκ χειρισμού (MV) και οι διαταραχές έχουν οριστεί στο προηγούμενο κεφάλαιο ως ροές και οι συστάσεις, αντίστοιχα, των ρευμάτων εισόδου στην διεργασία. Στην συγκεκριμένη διεργασία έχει οριστεί το πλήθος των MV ίσο με $n_u = 4$. Κατά την μετάβαση στον MPC θα πρέπει επιπλέον να προσδιοριστεί αν η διαταραχή που εξετάζεται είναι μετρήσιμη ή μη. Οι μετρήσιμες διαταραχές (MD) ενσωματώνονται στο μοντέλο του ρυθμιστή και συμπεριλαμβάνονται στους υπολογισμούς κατά την ρύθμιση. Με άλλα λόγια, ο ρυθμιστής γνωρίζει αν και κατά πόσο μεταβάλλονται και μπορεί να αξιοποιήσει αυτή την γνώση στην προσπάθεια να ρυθμίσει το σύστημα.

Από την άλλη πλευρά, οι μη μετρήσιμες διαταραχές (UD) δεν συμπεριφέρονται ως μεταβλητές εισόδου και είναι άγνωστη ποσοτικά η συμπεριφορά τους. Ο ρυθμιστής δεν γνωρίζει ποια μεταβλητή και κατά πόσο έχει μεταβληθεί αλλά, αντιλαμβάνεται ότι το σύστημα έχει υποστεί μία μετατόπιση σε μία νέα κατάσταση. Με βάση αυτή την ανάλυση, αναμένεται το έργο του ρυθμιστή να είναι πιο δύσκολο στην διαχείριση μη μετρήσιμων διαταραχών. Ωστόσο, αυτό είναι κάτι που εξαρτάται σημαντικά και από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε ρυθμιστή.

Οι μεταβλητές εξόδου (MO) επιλέγονται ανάλογα με την περίπτωση που εξετάζεται. Ο MPC δίνει την δυνατότητα ταυτόχρονης ρύθμισης περισσότερων από μία μεταβλητών εξόδου. Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε οι μεταβλητές που υπολογίζονται είναι οι μαζικές ροές των ενώσεων Αργύρου (AG, AGS50, AGS100, AGNP50, AGNP100) στο τελικό προϊόν. Στην παρούσα εργασία δεν ενδιαφέρει η ρύθμιση αυτών των συγκεκριμένων μεταβλητών στο σύνολο τους αλλά, γίνεται επιλογή μιας ροής ή κατασκευή μιας νέας μεταβλητής που μπορεί να προκύψει ως αποτέλεσμα πράξεων ανάμεσα στις συγκεκριμένες ροές. Παραδείγματα τέτοιων μεταβλητών είναι η μετατροπή και η κατανομή όπως ορίστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. **Ορισμός περιορισμών σε MV και MOs**

Στην συνέχεια, θα πρέπει να οριστούν οι περιορισμοί $y_{j,min}(i), y_{j,max}(i)$ για τις MO και οι αντίστοιχοι περιορισμοί $u_{j,min}(i), u_{j,max}(i)$ για τις MV κατά μήκος του ορίζοντα πρόβλεψης. Κατά την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου, οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών για τις μεταβλητές εκ χειρισμού (+/- 60%). Το εύρος αυτό θα συνθέσει και τους περιορισμούς των μεταβλητών εκ χειρισμού καθώς σε τιμές έξω από αυτό το διάστημα, το δίκτυο δεν έχει εκπαιδευτεί να κάνει υπολογισμούς και θα αστοχήσει.

Αν δεν υπήρχε το εύρος λειτουργίας όπως αυτό ορίστηκε κατά την εκπαίδευση του μοντέλου, τότε ένας φυσικός περιορισμός για την ροή σε μία διεργασία θα ήταν, λόγου χάρη, να μην διπλασιαστεί αφού σε τέτοια περίπτωση ενδέχεται να προκληθεί υπερχειλίση στο σύστημα. Επιπλέον, αν είχε γίνει χρήση της θερμοκρασίας ή της πίεσης ως MV τότε, οι περιορισμοί, πέρα από την συσχέτιση τους με το νευρωνικό δίκτυο, θα είχαν άμεση φυσική σημασία. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η περίπτωση ανάγκης διατήρησης της

θερμοκρασίας σε ένα εύρος τιμών κατάλληλο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης ή η απαίτηση να παραμείνει η πίεση ατμοσφαιρική διότι οποιαδήποτε μεταβολή της μπορεί να οδηγήσει σε καταπόνηση του εξοπλισμού.

Οι ρυθμίσιμες μεταβλητές (ΜΟ) δεν περιορίζονται από το πλαίσιο εκπαίδευσης του δικτύου. Για την ροή ($n_y = 1$) θα μπορούσε να δοθεί ένα κάτω άκρο στο μηδέν έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι προκύπτουν μόνο θετικές τιμές. Αντίστοιχα, για την μετατροπή και την κατανομή ($n_y = 2$) το εύρος είναι πιο σαφές αφού οι μεταβλητές αυτές μπορούν να λάβουν τιμές μόνο από το 0 έως το 1. Για τις διαταραχές δεν ορίζονται περιορισμοί.

- **Ορισμός χρόνου T_s**

Η επιλογή του T_s καθορίζει τον ρυθμό με τον οποίο ο ρυθμιστής εκτελεί τον αλγόριθμο ρύθμισης. Αν είναι πολύ μεγάλο, όταν μία διαταραχή εμφανιστεί στο σύστημα, ο ρυθμιστής δεν θα μπορέσει να ανταποκριθεί αρκετά γρήγορα. Αν είναι πολύ μικρό, τότε θα μπορεί να αντιδράσει πολύ πιο γρήγορα σε διαταραχές και αλλαγές στις τιμές στόχους (set point) αλλά αυτό οδηγεί σε υπερβολική επιβάρυνση του υπολογιστικού φορτίου. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητο να βρεθεί η επιθυμητή ισορροπία ανάμεσα στην απόδοση και το υπολογιστικό φορτίο [44]. Στην προκειμένη περίπτωση, επιλέγεται ο χρόνος αυτός να ταυτιστεί με τον χρόνο υπολογισμού του δικτύου ο οποίος ισοδυναμεί με **1 λεπτό**, $T_s = 1$.

- **Επιλογή οριζοντα πρόβλεψης P και οριζοντα ρύθμισης M**

Ορίζοντας πρόβλεψη P είναι ο χρόνος των προβλεπόμενων μελλοντικών βημάτων και δείχνει πόσο μακριά στο μέλλον μπορεί να προβλέψει ο ρυθμιστής. Αν είναι πολύ μικρός, ο ρυθμιστής δεν θα προλάβει να αναλάβει εγκαίρως δράση. Θα πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να καλύπτει τις δυναμικές του συστήματος. Αν είναι πολύ μεγάλος, τότε μπορεί να χρειαστεί να απορριφθεί ένα σημαντικό τμήμα του σχεδίου ρύθμισης εξαιτίας διαταραχών που προκύπτουν στην πορεία, με αποτέλεσμα να γίνονται περιττοί υπολογισμοί.

Η σύσταση για την επιλογή του ρυθμιστή είναι να τοποθετούνται 20 έως 30 δείγματα εντός του χρόνου T_{settling} . Ο χρόνος T_{settling} αποτελεί την συνολική χρονική διάρκεια που απαιτείται για να φτάσει η απόλυτη τιμή $|y(t) - y_{\text{final}}|$ στο 2% του y_{final} [44] για τις ΜΟ. Σύμφωνα με την

μελέτη των γραφημάτων του νευρωνικού δικτύου, ο χρόνος αυτός είναι περίπου ίσος με 6 λεπτά.

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη ότι $T_s = 1$, θα πρέπει $P \geq 6$.

Ο ορίζοντας ρύθμισης M αποτελείται από τα βήματα ελέγχου. Κάθε βήμα ελέγχου μπορεί να θεωρηθεί ως μία ελεύθερη μεταβλητή που πρέπει να υπολογιστεί από τον αλγόριθμο βελτιστοποίησης. Όσο μικρότερος είναι ο ορίζοντας M , τόσο λιγότεροι οι υπολογισμοί. Με την αύξηση του ορίζοντα ρύθμισης λαμβάνονται καλύτερες προβλέψεις με κόστος, όμως, την αύξηση της πολυπλοκότητας των υπολογισμών. Δεν υπάρχει λόγος εξίσωσης του M με τον ορίζοντα πρόβλεψης καθώς τις περισσότερες φορές μόνο οι πρώτες κινήσεις ελέγχου έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην προβλεπόμενη συμπεριφορά του συστήματος ενώ, οι υπόλοιπες επιδρούν αμελητέα. Έτσι, η επιλογή ενός πολύ μεγάλου ορίζοντα ρύθμισης απλώς κάνει πιο περίπλοκους τους υπολογισμούς χωρίς κάποιο ουσιαστικό αντίκρισμα. Η σύσταση για την επιλογή του ορίζοντα ρύθμισης είναι να ισούται από το 10% έως το 20% του ορίζοντα πρόβλεψης (κάτι που μεταφράζεται από την σχέση $0,1P \leq M \leq 0,2P$) και να αποτελείται από τουλάχιστον δύο με τρία βήματα, $M \geq 2 - 3$ [44].

Η επιλογή των οριζόντων πρόβλεψης P και ρυθμιστής M παίζει σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά του ρυθμιστή διαδραματίζει και. Η αύξηση του ορίζοντα P οδηγεί σε λιγότερο επιθετική ρύθμιση, εξασφαλίζοντας περισσότερο ομαλές μεταβάσεις με κόστος την αύξηση του χρόνου ρύθμισης. Από την άλλη πλευρά, ο ορίζοντας M όταν αυξάνεται επιφέρει αύξηση στον βαθμό επιθετικότητας του ρυθμιστή και επιτυγχάνει ταχύτερη ρύθμιση, επιβαρύνοντας ωστόσο το υπολογιστικό φορτίο του ρυθμιστή [44].

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω συστάσεις, θα εξεταστούν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις ρυθμιστών. Αυτές δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10. Τιμές οριζόντων ρύθμισης και πρόβλεψης για τους ρυθμιστές που εξετάζονται

Όνομα	Ορίζοντας ρύθμισης, M	Ορίζοντας πρόβλεψης, P
A	2	10
B	3	15
Γ	4	20

- **Επιλογή βαρών αντικειμενικής συνάρτησης (tuning weights)**

Κατά την εκπαίδευση του ρυθμιστή οι πιο κρίσιμες αποφάσεις αφορούν τον καθορισμό των βαρών της αντικειμενικής συνάρτησης. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, τα μεγέθη $w_{i,j}^y$ και $w_{i,j}^u, w_{i,j}^{\Delta u}$ που αφορούν τις MO και τις MV αντίστοιχα, συμμετέχουν ενεργά στην αντικειμενική συνάρτηση καθώς πολλαπλασιάζονται με το τετράγωνο της διαφοράς που αθροίζεται κάθε φορά στους τρεις από τους τέσσερις όρους της συνάρτησης⁹. Έτσι, η επιλογή κατάλληλων τιμών για τα βάρη διαδραματίζει καίριο ρόλο για την λειτουργία του ρυθμιστή.

Στο Matlab, η επιλογή των βαρών μπορεί να γίνει είτε χειροκίνητα είτε μέσω του μοχλού Closed-Loop Performance. Η μετακίνηση του μοχλού προς το αριστερό άκρο (robust) μειώνει τα βάρη των MV/OV και αυξάνει τα βάρη για τις κινήσεις των MV (MV rate weights). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμιστής να γίνεται περισσότερο συντηρητικός και να προσεγγίζει με πιο αργό ρυθμό τις επιθυμητές τιμές στόχους. Σε αυτή την περίπτωση ρύθμισης, η έμφαση δίνεται στην ομαλή μετάβαση των MV από το ένα βήμα στο άλλο, εξασφαλίζοντας μικρές αποστάσεις με στόχο να μη διαταράσσεται το σύστημα.

Αντιθέτως, η μετακίνηση του μοχλού προς το δεξί άκρο (aggressive) μειώνει τα βάρη για τις κινήσεις των MV και αυξάνει τα βάρη για τις MV/OV με αποτέλεσμα πρωταρχικός στόχος πλέον να γίνεται η επίτευξη των τιμών στόχων σε όσο το δυνατόν συντομότερο χρονικό διάστημα. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμιστής γίνεται ταχύτερος αλλά χαρακτηρίζεται από επιθετικές κινήσεις και απότομες μεταβολές στις MV.

Αν δεν οριστούν τιμές για τα βάρη από τον χρήστη, ο MPC λειτουργεί με τις αρχικές τιμές (default). Για τις μεταβλητές εκ χειρισμού ως default ορίζονται τα μηδενικά βάρη. Η επιλογή των μηδενικών βαρών για τις MV αφορά συστήματα στα οποία οι μεταβλητές εκ χειρισμού δεν χρειάζεται να ακολουθούν κάποια τιμή στόχο. Στις περιπτώσεις όπου οι MV είναι αρκετά περισσότερες από τις MO συνηθίζεται να ορίζεται κάποια τιμή για τα βάρη καθώς έτσι

⁹ Οι συντελεστές κλίμακας που συμμετέχουν μαζί με τα βάρη στην αντικειμενική συνάρτηση επιλέγεται να διατηρηθούν στην αρχική τους τιμή (ίσοι με 1) για όλες τις μεταβλητές. Το ίδιο ισχύει και για τις παραμέτρους V (ECR values) οι οποίες by default είναι ίσες με 100000.

αποφεύγεται το ενδεχόμενο αστάθειας στο σύστημα. Για την παρούσα διπλωματική, επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν μηδενικά βάρη για τις MV και να δοθούν περιορισμοί για το εύρος τους. Για τις MO η default επιλογή του βάρους είναι ίση με 1 και για τους ρυθμούς μεταβολών είναι ίση με 0,1. Κατά την αρχική εκπαίδευση, διατηρούνται οι τιμές αυτές και τροποποιούνται μέσω του μοχλού Closed-Loop performance. Η μεταβολή των βαρών οδηγεί είτε σε ταχύτερο και πιο επιθετικό ρυθμιστή είτε σε πιο συντηρητική ρύθμιση. Τα κριτήρια επιλογής θα σχολιαστούν κατά την εκπαίδευση των ρυθμιστών στην επόμενη παράγραφο.

Στο *Simulink* πέρα από τον μοχλό Closed-Loop Performance υπάρχει και ο μοχλός State-Estimation. Ο δεύτερος μοχλός αφορά αποκλειστικά τις μη μετρήσιμες διαταραχές (UD), επιδρά σημαντικά στην ταχύτητα του ρυθμιστή και θα αναλυθεί στην αντίστοιχη παράγραφο.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, η επιλογή των οριζόντων πρόβλεψης P και ρυθμιστής M καθώς και ο καθορισμός των βαρών της αντικειμενικής συνάρτησης $w_{i,j}^y$ και $w_{i,j}^u$ διαμορφώνουν το τελικό προφίλ του ρυθμιστή. Αυτός μπορεί να είναι είτε επιθετικός και ταχύς είτε συντηρητικός και εύρωστος. Στην πρώτη περίπτωση, επιδιώκεται η αύξηση της ταχύτητας μέσω της επιβολής πιο απότομων κινήσεων ενώ στην δεύτερη περίπτωση βασική μέριμνα είναι η ομαλή μετάβαση του συστήματος στην επιθυμητή κατάσταση, εξασφαλίζοντας ότι αποφεύγονται ακραίες τιμές και ταλαντώσεις των τιμών κοντά στα όρια των μεταβλητών. Όπως είναι προφανές, ο επιθετικός ρυθμιστής είναι ταχύτερος από τον εύρωστο αλλά, μερικές φορές δεν προτιμάται για λόγους ασφαλείας.

Η τελική επιλογή του ρυθμιστή σχετίζεται άμεσα με τα κριτήρια του χρήστη. Ο βαθμός επιθετικότητας του MPC επηρεάζει δύο βασικά μεγέθη που μελετώνται κατά την ρύθμιση. Αυτά είναι α) ο συνολικός χρόνος ρύθμισης και β) η μέγιστη απόσταση της μεταβλητής εξόδου από την αρχική της κατάσταση (υπέρβαση). Αν ζητούμενο είναι η ελαχιστοποίηση του χρόνου, τότε επιλέγεται η πιο επιθετική μορφή του ρυθμιστή. Αν, από την άλλη, έχει περισσότερη σημασία το σύστημα μην μεταβεί σε ακραίες καταστάσεις, επιλέγεται η πιο εύρωστη μορφή.

Ένα επιπλέον κριτήριο που εξετάζεται πολλές φορές είναι οι αλλαγές που δίνονται στις μεταβλητές εκ χειρισμού και κατά πόσο απότομες είναι αυτές. Εκτός, λοιπόν, από τον χρόνο ρύθμισης και την εκτόπιση της ρυθμιζόμενης μεταβλητής, εξετάζεται και ο τρόπος με τον οποίο

τροποποιούνται οι μεταβλητές εκ χειρισμού. Κατά βάση προτιμώνται ήπιες αλλαγές και όσο το δυνατόν λιγότερες στο πλήθος τους.

Αφού έχει σαφώς καθοριστεί το σύστημα και η φύση των μεταβλητών που μελετώνται σε αυτό θα πρέπει να εξεταστεί ένα συγκεκριμένο σενάριο πάνω στο οποίο θα εκπαιδευτεί ο ρυθμιστής. Στην συνέχεια θα πρέπει να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά του ρυθμιστή ανάλογα με την φύση του συστήματος και τις προτεραιότητες του χρήστη. Ακολουθεί η μελέτη δύο ξεχωριστών περιπτώσεων: α) η ρύθμιση μιας μεταβλητής και β) η ρύθμιση δύο μεταβλητών.

3.2.3. Ρύθμιση μιας μεταβλητής εξόδου

Ο βασικός σκοπός του ρυθμιστή είναι να μπορεί να επιστρέφει το σύστημα στην αρχική του κατάσταση όταν αυτό υφίσταται απρόβλεπτες διαταραχές. Ο MPC έχει την δυνατότητα να διαχειρίζεται πολλαπλές μεταβλητές εκ χειρισμού και πολλαπλές μεταβλητές εξόδου. Παράλληλα, μπορεί να εξετάσει και την περίπτωση κατά την οποία περισσότερες της μιας διαταραχής λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Ωστόσο, η τελευταία περίπτωση δεν απασχολεί την παρούσα διπλωματική εργασία και θα μελετηθεί κάθε πιθανή διαταραχή ξεχωριστά.

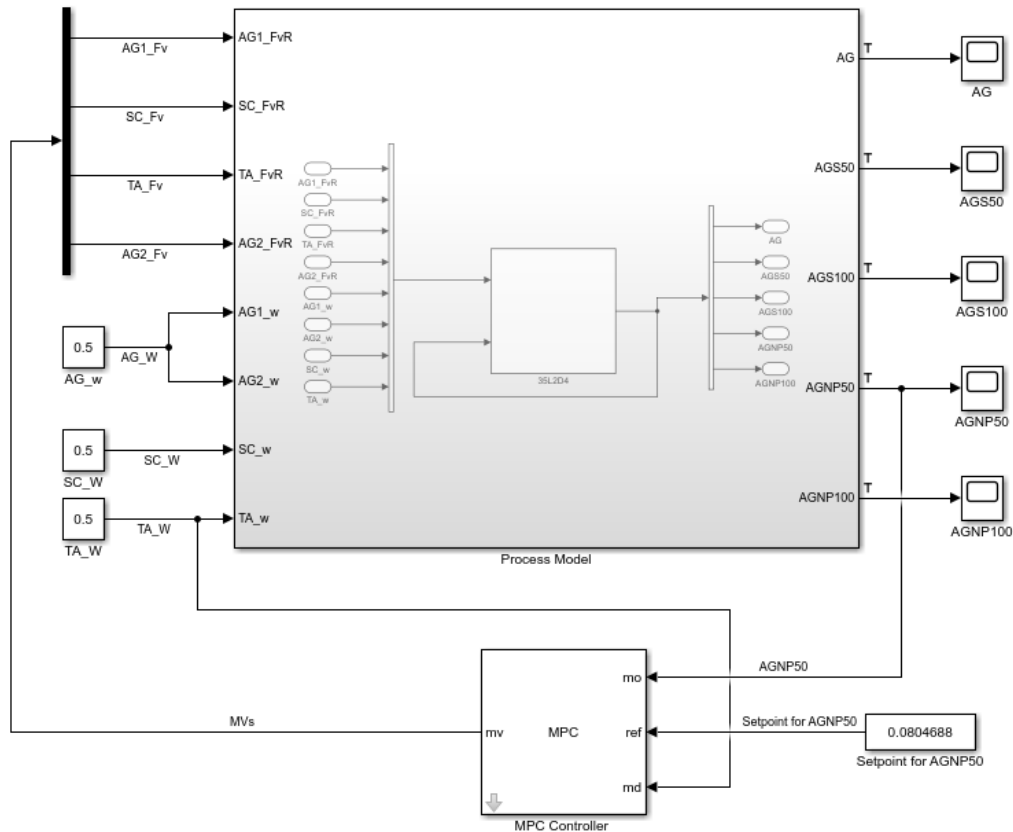
Σε πρώτη φάση, επιχειρείται η ρύθμιση μιας μεταβλητής εξόδου, $n_y = 1$. Ένα υπαρκτό σενάριο στην βιομηχανία είναι η διατήρηση της μαζικής ροής του τελικού προϊόντος να πρέπει να διατηρείται σε συγκεκριμένο επίπεδο εξαιτίας της δυναμικότητας του συστήματος ή και των ποσοτήτων που μπορεί να απορροφήσει η αγορά. Έτσι, στο παρόν σύστημα επιλέγεται η ρύθμιση της μαζικής ροής των νανοσωματιδίων Ag με διάμετρο ίση με 50 nm (AGNP50), τα οποία αποτελούν το κύριο προϊόν, και επιθυμείται η διατήρηση της στην τιμή της αρχικής μόνιμης κατάστασης παρά την ύπαρξη διαταραχών (0,08072 kg/h).

Για να ξεκινήσει η εκπαίδευση του MPC θα πρέπει πρώτα να σχεδιαστεί το διάγραμμα με τα κατάλληλα εικονίδια στο Simulink. Συγκεκριμένα, θα χρειαστούν δύο ξεχωριστά αρχεία. Στο πρώτο αρχείο, ο MPC θα συνδεθεί με το νευρωνικό δίκτυο που έχει επιλεγθεί προκειμένου να πραγματοποιηθεί εσωτερικά η γραμμικοποίηση του μοντέλου και να οριστούν οι παράμετροι

του ρυθμιστή. Στην συνέχεια, ο ρυθμιστής που έχει προκύψει θα τοποθετηθεί πάνω στο διάγραμμα με το δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* (Aspen Modeler Block) και η απόδοση του θα εξεταστεί σε πραγματικό χρόνο. Το διάγραμμα ροής στο Simulink εξαρτάται από το είδος της διαταραχής. Αν είναι μετρήσιμη, τότε χρειάζεται ένα επιπλέον σήμα στο block του MPC, σε αντίθεση με την μη μετρήσιμη διαταραχή στην οποία η μεταβολή δίνεται μόνο στην προσομοίωση. Στην ενότητα αυτή θα εξεταστούν και οι δύο περιπτώσεις διαταραχών και έτσι θα χρειαστούν συνολικά τέσσερα αρχεία *Simulink*.

3.2.3.1. Μετρήσιμες διαταραχές

Σε πρώτη φάση, μελετάται η περίπτωση των μετρήσιμων διαταραχών. Για να γίνει αυτό, δημιουργείται το διάγραμμα στο Simulink που παρουσιάζεται στην επόμενη σελίδα. Όπως φαίνεται στην εικόνα, το εικονίδιο του MPC (MPC Controller) συνδέεται με τις 4 μεταβλητές εκ χειρισμού (ροές των 4 ρευμάτων εισόδου) μέσω ενός Mux, με την ρυθμιζόμενη μεταβλητή AGNP50 (MO) και την επιθυμητή τιμή της ως αναφορά (reference) η οποία δίνεται μέσω του block constant. Στην είσοδο της μετρήσιμης διαταραχής συνδέεται το ρεύμα που θα χρησιμοποιηθεί ως διαταραχή κατά την εκπαίδευση. Εδώ επιλέγεται η σύσταση του νερού στο ρεύμα TA. Σημειώνεται ότι κατά την εκπαίδευση του ρυθμιστή θα πρέπει όλες οι διαταραχές να ξεκινούν από την μόνιμη κατάσταση για να γίνει η γραμμικοποίηση του μοντέλου γύρω από το αρχικό σημείο ισορροπίας.



Εικόνα 31. Διάγραμμα σύνδεσης δικτύου με MPC για την εκπαίδευση σε MD

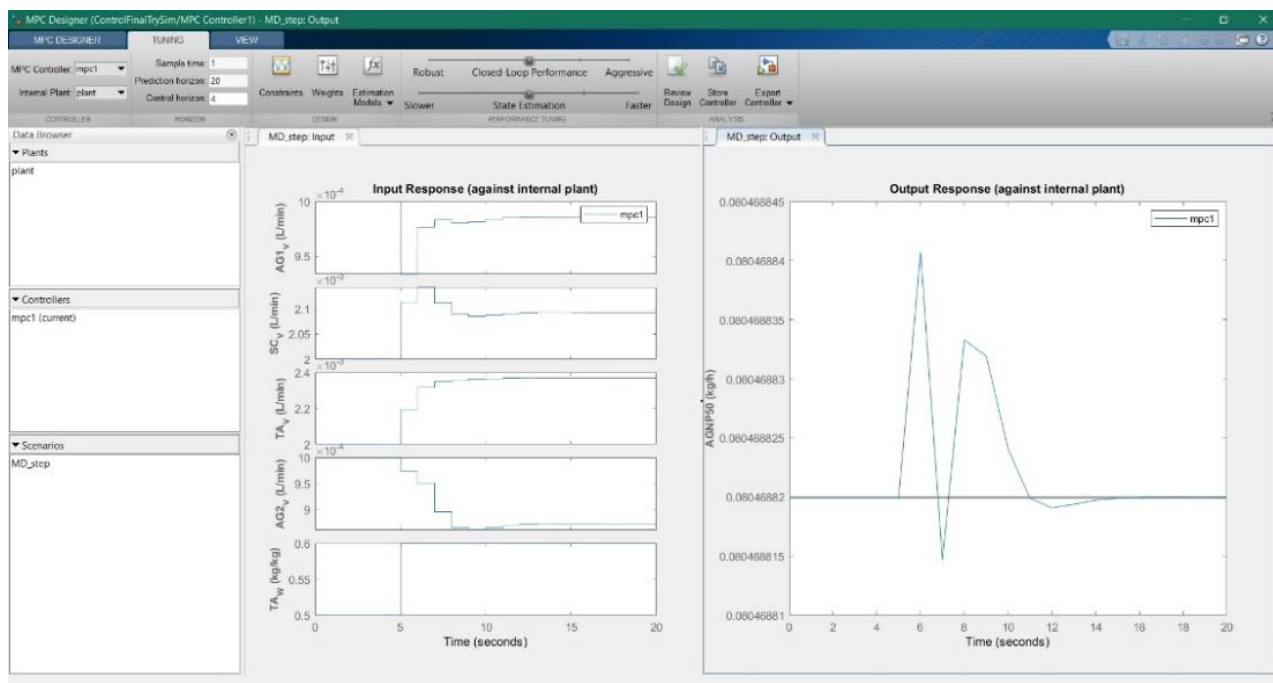
Επιλέγοντας το block του ρυθμιστή ανοίγει το εργαλείο ρύθμισης. Αρχικά, ορίζεται η δομή του MPC (MPC structure), δηλαδή το πλήθος των MV και MO και το είδος και πλήθος των διαταραχών (MD ή UD). Για το πλήθος των MV, MO έχουν οριστεί $n_u = 4$ και $n_y = 1$. Στην προκειμένη περίπτωση μελετώνται οι MD και συγκεκριμένα μία MD την φορά. Τέλος, ορίζεται ο χρόνος Sample Time ως $T_s = 1$.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται η τυπική δομή MPC. Αυτή χρησιμοποιεί ένα εσωτερικό γραμμικό μοντέλο το οποίο παράγεται μέσω του δικτύου. Για να γίνει αυτό, απαιτείται ένα σημείο λειτουργίας (operating point) γύρω από το οποίο γίνεται η γραμμικοποίηση. Στην περίπτωση αυτή επιλέγεται η γραμμικοποίηση να γίνει γύρω από το αρχικό σημείο ισορροπίας και αυτό επιτυγχάνεται μέσω της επιλογής Trim Model και του

ορισμού των τιμών μόνιμης κατάστασης για τις MV. Μετά τη γραμμικοποίηση, ο ρυθμιστής είναι έτοιμος για επεξεργασία.

Καταρχάς, ορίζονται τα ονόματα των μεταβλητών, οι μονάδες μετρήσεις τους καθώς και οι περιορισμοί όπως αυτοί έχουν δοθεί παραπάνω (Πίνακας 6). Για την ροή AGNP50 δίνεται ως περιορισμός το κάτω άκρο να είναι ίσο με το 0 ενώ το άνω άκρο αφήνεται ελεύθερο. Στην συνέχεια, ορίζονται οι τιμές για τους οριζόντες **P, M** και επιλέγεται να εξεταστεί κάποιο συγκεκριμένο σενάριο. Η εκπαίδευση του ρυθμιστή γίνεται πάνω στην ακραία περίπτωση αύξησης του κλάσματος νερού στο ρεύμα TA κατά 20% με την λογική ότι αν ο ρυθμιστής μπορεί να διαχειριστεί αυτή την περίπτωση, θα μπορεί να ανταπεξέλθει και σε πιο εύκολες διαταραχές. Η διαταραχή γίνεται την χρονική στιγμή 5 λεπτά¹⁰ ώστε να γίνεται εύκολα αντιληπτή η μετατόπιση του συστήματος. Για τους οριζόντες θα εξεταστούν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις, όπως αυτές δόθηκαν στον πίνακα 10.

A) $P = 20, M = 4$

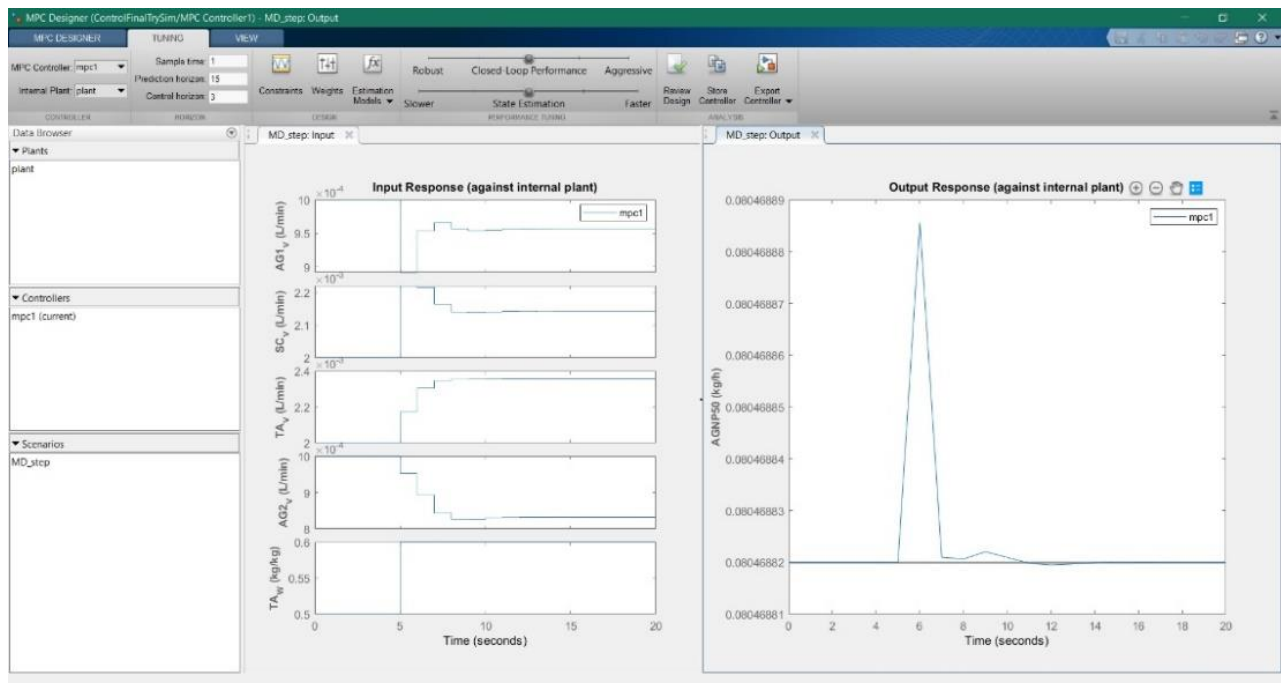


Εικόνα 32. Εκπαίδευση ρυθμιστή A με MD +20% στο TA_W

¹⁰ Στον άξονα του χρόνου ο MPC δείχνει by default ως μονάδα τα δευτερόλεπτα. Ωστόσο, οι μονάδες του χρόνου στην παρούσα ανάλυση είναι τα λεπτά και η διαφορά αυτή δεν επιδρά κάπως στο σύστημα.

Ξεκινώντας από τις επιλογές $P = 20$ και $M = 4$ παρατηρείται ότι το σύστημα αργεί να ρυθμιστεί. Μειώνοντας τον ορίζοντα πρόβλεψης στα 15 βήματα, η διαφορά που προκύπτει είναι αμελητέα. Επομένως, φαίνεται να μην υπάρχει λόγος διατήρησης του στα 20 βήματα. Για να πληρούνται οι προδιαγραφές σχεδιασμού θα πρέπει υποχρεωτικά να μειωθεί και ο ορίζοντας ρύθμισης τουλάχιστον κατά 1 βήμα.

B) $P = 15, M = 3$

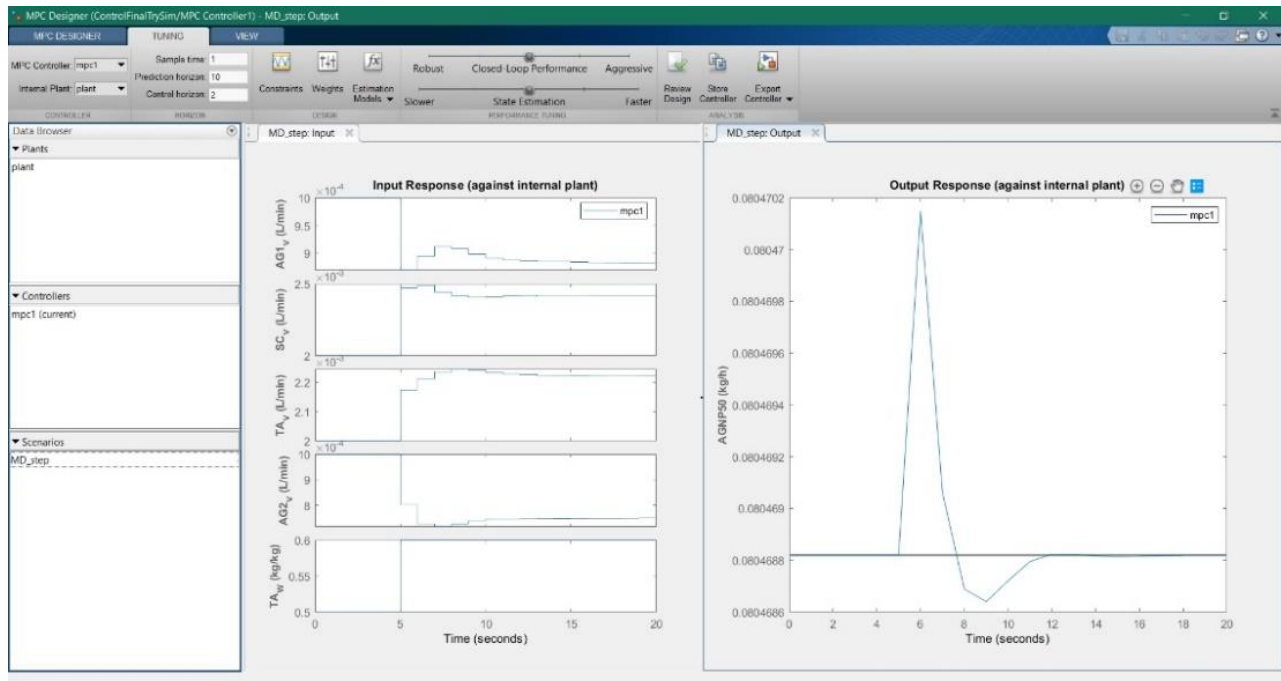


Εικόνα 33. Εκπαίδευση ρυθμιστή B με MD +20% στο TA_W

Ο ρυθμιστής με τις νέες σχεδιαστικές παραμέτρους είναι πιο γρήγορος αλλά απαιτεί μεγαλύτερη υπέρβαση για να πετύχει την ρύθμιση.

Γ) $P = 10, M = 2$

Τέλος, υπάρχει δυνατότητα ελαχιστοποίησης των βημάτων ρύθμισης στα 2, με παράλληλη μείωση του ορίζοντα πρόβλεψης στα 10 βήματα. Το διάγραμμα του δίνεται στην επόμενη σελίδα.

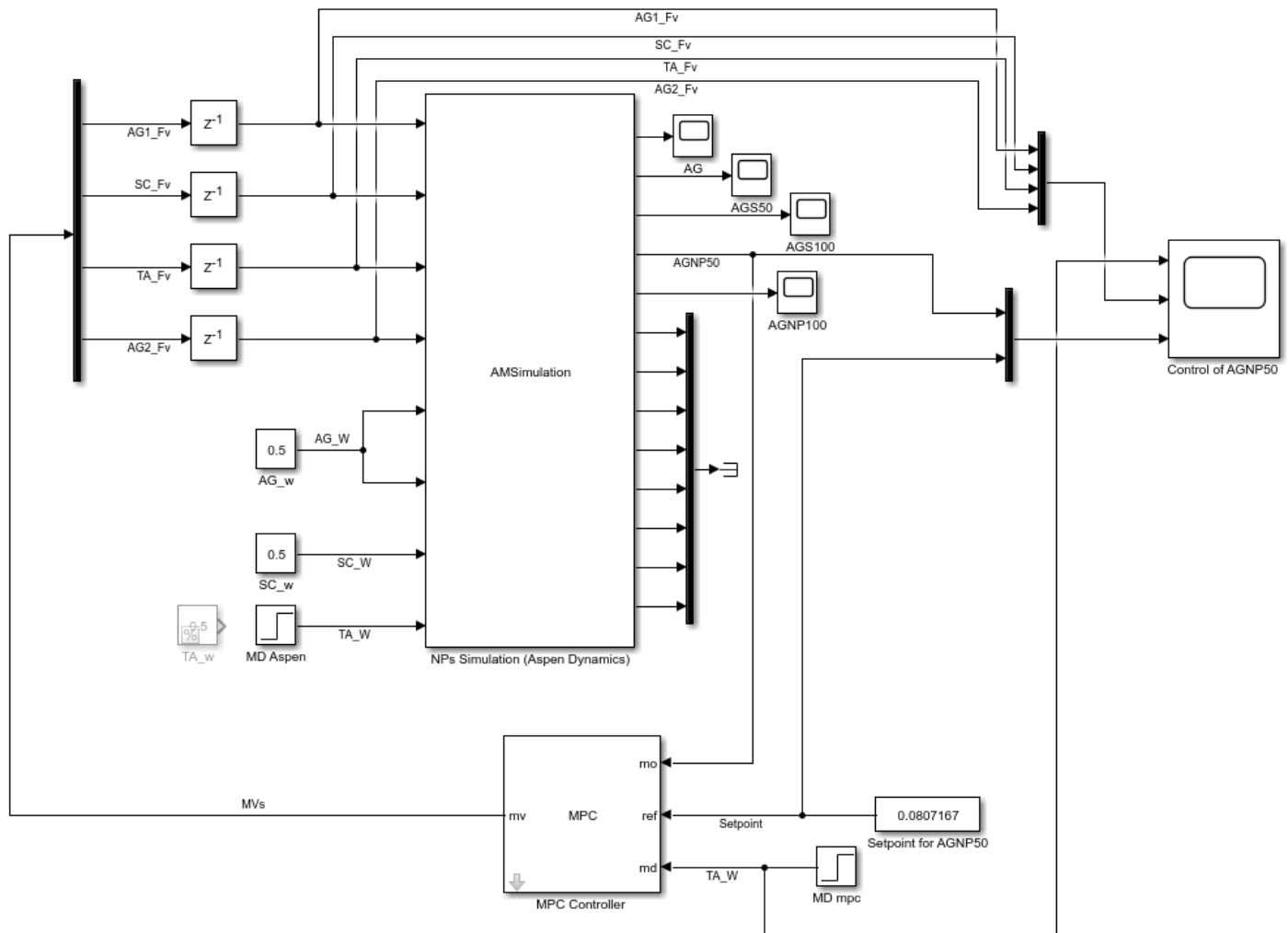


Εικόνα 34. Εκπαίδευση ρυθμιστή Γ με MD +20% στο TA_W

Συγκρίνοντας την τελευταία περίπτωση με την προηγούμενη περίπτωση προκύπτει ότι η ρύθμιση γίνεται περισσότερο επιθετική αλλά και πιο αποτελεσματική όταν χρησιμοποιούνται μικρότεροι ορίζοντες, μειώνοντας τον συνολικό χρόνο που απαιτείται.

Τα παραπάνω γραφήματα αποτυπώνουν την απόκριση του γραμμικού μοντέλου που έχει σχεδιάσει ο ρυθμιστής πάνω στο νευρωνικό δίκτυο που περιγράφει την διεργασία. Όπως γίνεται κατανοητό, πρόκειται για μία απλοποίηση του ήδη ελλιπούς δικτύου με αποτέλεσμα η εικόνα αυτή να μην ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.

Για να εξακριβωθεί αν ο ρυθμιστής μπορεί να ανταπεξέλθει στην πρόκληση ρύθμισης της πραγματικής διεργασίας, συνδέεται ο ρυθμιστής που έχει προκύψει με το δυναμικό μοντέλο στο *Aspen Plus Dynamics* (δ.μ. *Aspen Dynamics*) και εξετάζονται τα διάφορα σενάρια πάνω στην πραγματική διεργασία. Η σύνδεση του MPC με την προσομοίωση φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 35. Διάγραμμα σύνδεσης δ.μ. *Aspen Dynamics* με MPC για τον έλεγχο σε MD

Οι 4 MV συνδέονται με τον ρυθμιστή μέσω ενός Mux όπως ακριβώς στην περίπτωση του νευρωνικού δικτύου. Η διαφορά στην περίπτωση αυτή είναι ότι ανάμεσα στα ρεύματα για τις MV που δίνει ο MPC και το εικονίδια της προσομοίωσης παρεμβάλλονται 4 εικονίδια delay (z^{-1}). Η παρουσία των εικονιδίων αυτών είναι αναγκαία ώστε να καθυστερούν την άφιξη του σήματος του ρυθμιστή στο δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* κατά μία μονάδα χρόνου. Αυτό είναι απαραίτητο καθώς πριν από την έναρξη της λειτουργίας του MPC, το *Aspen Plus Dynamics* για κάποιο λόγο εκκινεί με τιμές πολύ κοντά στο μηδέν αλλά, με αρνητικό πρόσημο για τις MV με αποτέλεσμα το δυναμικό μοντέλο να μην μπορεί να ανταποκριθεί. Με αυτόν τον τρόπο, αντιμετωπίζεται αυτό το τεχνικό πρόβλημα χωρίς να διαταράσσεται η λειτουργία του συστήματος ρύθμισης.

Στην συνέχεια, συνδέεται το ρεύμα της MO με τον ρυθμιστή και το ρεύμα της τιμής στόχου (constant block) με το reference του MPC. Η σύνδεση των ρευμάτων ολοκληρώνεται με την εισαγωγή της μετρήσιμης διαταραχής στον MPC μέσω ενός step η οποία αφορά το κλάσμα του νερού στο ρεύμα TA. Οι 5 πρώτες μεταβλητές εξόδου της προσομοίωσης παρακολουθούνται κατά την ρύθμιση ενώ, οι υπόλοιπες 8 που αφορούν τις μεταβλητές εισόδου αγνοούνται και συνδέονται με ένα εικονίδιο τερματισμού (terminator). Το διάγραμμα ολοκληρώνεται με ένα εικονίδιο score στο οποίο παρουσιάζονται οι MV, η MD και η χρονική στιγμή επιβολής της και η τροχιά της MO κατά την προσέγγιση της τιμής στόχου.

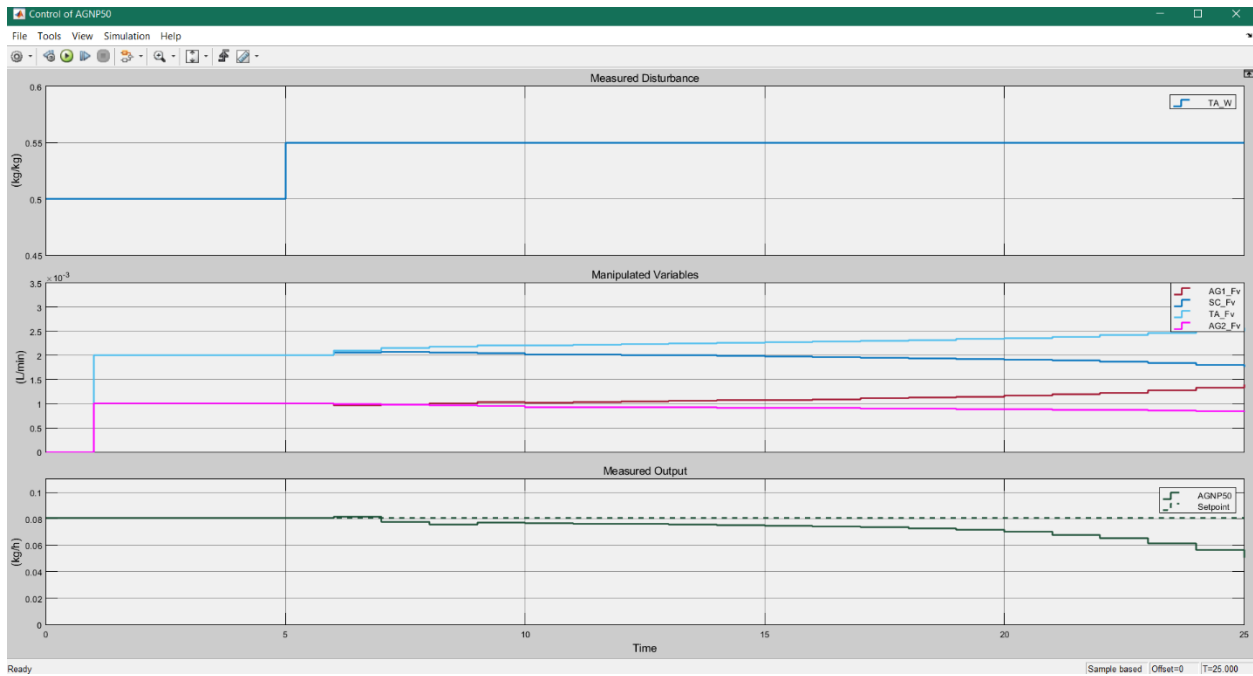
Η εκπαίδευση του ρυθμιστή έγινε πάνω στην ακραία περίπτωση μεταβολής του κλάσματος νερού στο διάλυμα TA κατά 20%. Στην πράξη, οι αποκλίσεις που μπορούν να παρατηρηθούν στις συγκεντρώσεις των εργαστηριακών/βιομηχανικών διαλυμάτων είναι πολύ μικρές ενώ, οι διαταραχές σπανίως μπορεί να ξεπεράσουν μεταβολή σε ποσοστό μεγαλύτερο από 10%.

Συνεπώς, κατά τον έλεγχο του ρυθμιστή στην πραγματική διεργασία, αυτό που ενδιαφέρει είναι η απόδοση του σε ένα εύρος διαταραχών από -10% έως +10%. Για τον λόγο αυτό, το πρώτο σενάριο που εξετάζεται είναι η αύξηση της ποσότητας του νερού στο ρεύμα TA κατά 10%.

Ρεύμα TA

A) P = 20 και M = 4

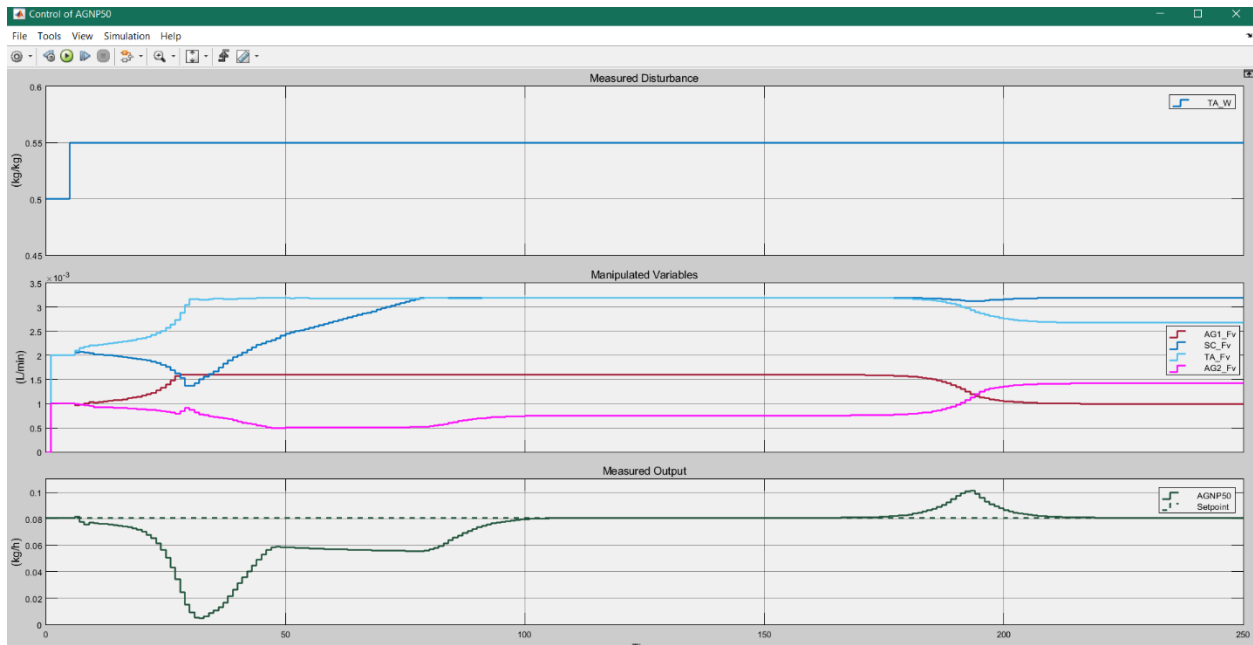
Στα διαγράμματα με βάση το εσωτερικό μοντέλο του ρυθμιστή (internal plant) φαίνεται ότι η ρύθμιση επιτυγχάνεται εντός 10 λεπτών από την στιγμή της διαταραχής. Αν δοθεί χρόνος στο δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* ίσος με 25 λεπτά, προκύπτει η παρακάτω εικόνα.



Διάγραμμα 10. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 25 λεπτά

Η μελέτη του παραπάνω γραφήματος καταδεικνύει ότι ο χρόνος που δόθηκε δεν είναι αρκετός. Για να εξεταστεί αν ο ρυθμιστής τελικά δουλεύει σε βάθος χρόνου, αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος λειτουργίας.

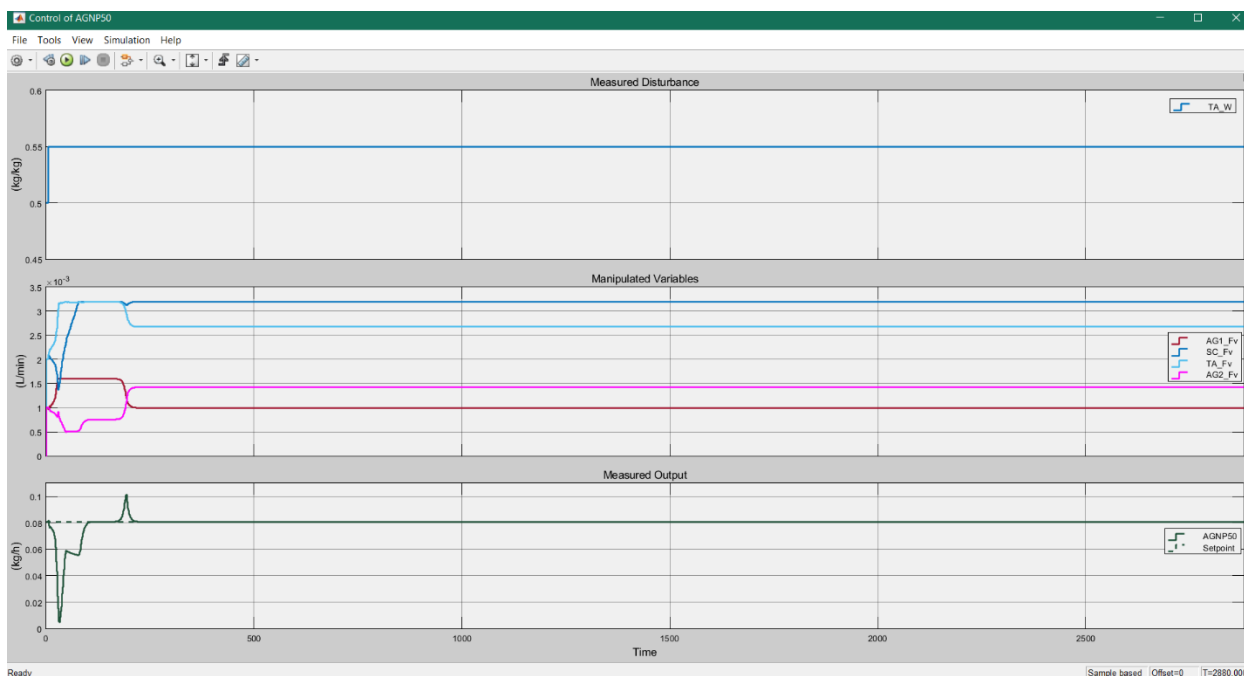
Με συνολική διάρκεια ίση με 250 λεπτά προκύπτει η ακόλουθη γραφική παράσταση.



Διάγραμμα 11. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 250 λεπτά

Η πρώτη ανάγνωση του διαγράμματος επιβεβαιώνει ότι ο ρυθμιστής καταφέρνει τελικά να επιστρέψει την ροή των ν.σ. Ag διαμέτρου 50 nm στην αρχική της τιμή σε χρόνο περίπου ίσο με 220 λεπτά. Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι η επιστροφή στο set point φαίνεται να έχει ήδη επιτευχθεί νωρίτερα, σε χρόνο κοντά στα 110 λεπτά, όμως, για κάποιο λόγο ο MPC επιλέγει να καταλήξει σε διαφορετικό συνδυασμό τιμών για τις MV προκειμένου να πετύχει το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Αυτό αναδεικνύει ένα συγκεκριμένο πρόβλημα. Αν είχε δοθεί ως χρόνος για την προσομοίωση οποιαδήποτε χρονική στιγμή στο διάστημα 110-165 λεπτά, ο χρήστης θα έβλεπε ότι η ρύθμιση είναι επιτυχής ενώ, στην ουσία ο ρυθμιστής δεν έχει ολοκληρώσει το έργο του. Για να εξαλειφθούν οι όποιες υποψίες για την χρονική στιγμή κατά την οποία η μεταβλητή εξόδου επιστρέφει οριστικά στο setpoint της δίνεται ένας σημαντικά μεγαλύτερος χρόνος για την προσομοίωση, ίσος με 2880 λεπτά, δηλαδή ένα διάστημα 48 ωρών.

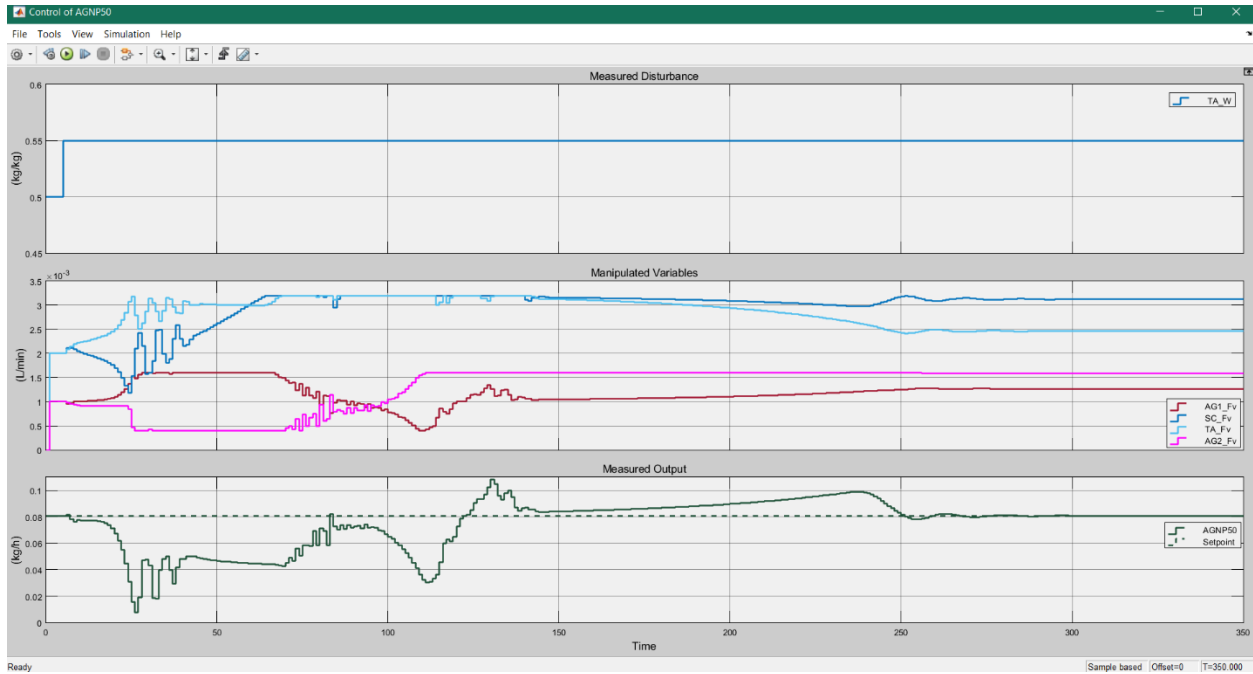


Διάγραμμα 12. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 48 ώρες

Όπως προκύπτει από το παραπάνω γράφημα, δεν παρατηρείται άλλη μετατόπιση από την ισορροπία μετά τα 220 λεπτά και επομένως, μπορεί να δηλωθεί ότι ο ρυθμιστής πετυχαίνει τον στόχο του ύστερα 220 λεπτά από μετά την επιβολή της διαταραχής.

B) P = 15 και M = 3

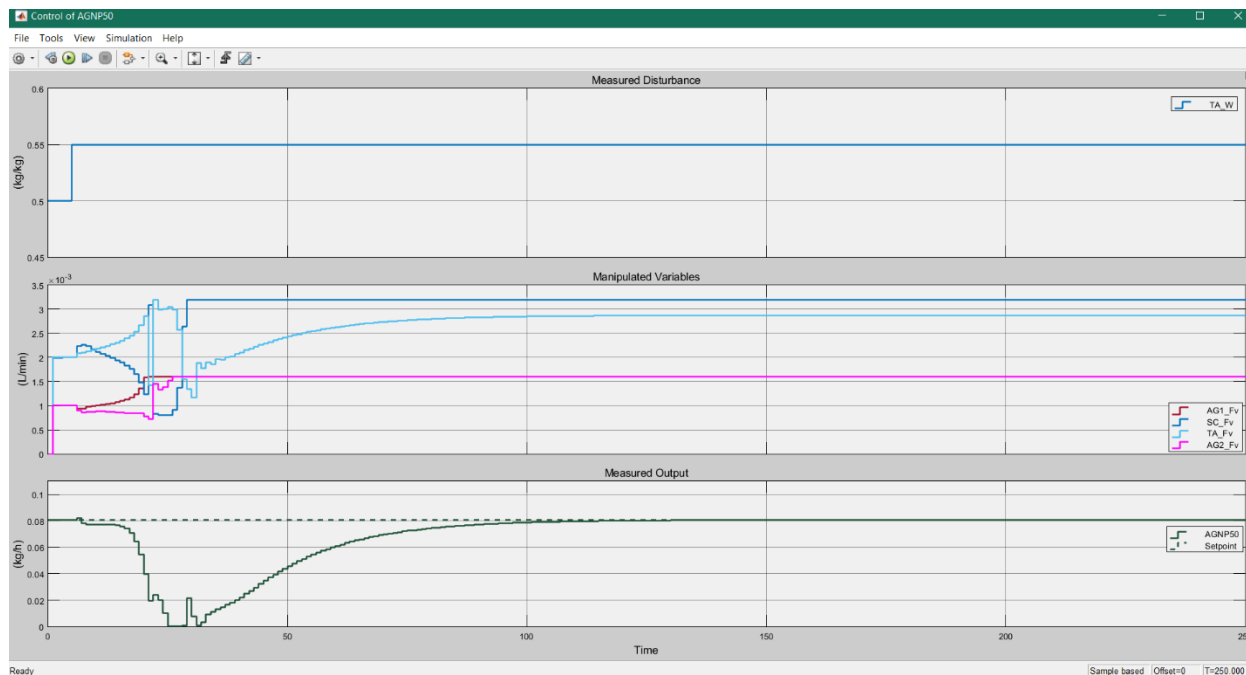
Κατά τον έλεγχο του συγκεκριμένου ρυθμιστή παρατηρείται ότι δεν έχει επιτευχθεί ρύθμιση εντός των 250 λεπτών. Αυξάνεται ο χρόνος στα 350 λεπτά και προκύπτει το παραπάνω διάγραμμα.



Διάγραμμα 13. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή B για 350 λεπτά

Ο εν λόγω ρυθμιστής χρειάζεται σημαντικά περισσότερο χρόνο χωρίς, όμως να μειώνει παράλληλα την απομάκρυνση της μεταβλητής εξόδου σε ακραίες τιμές σε σχέση με τον αρχικό ρυθμιστή. Επιπλέον, οι μεταβλητές εκ χειρισμού υφίστανται πολλαπλές και σε ορισμένες περιπτώσεις απότομες μεταβολές. Εξαιτίας των παραπάνω, ο ρυθμιστής με **P = 15** και **M = 3** **απορρίπτεται.**

Γ) $P = 10$ και $M = 2$



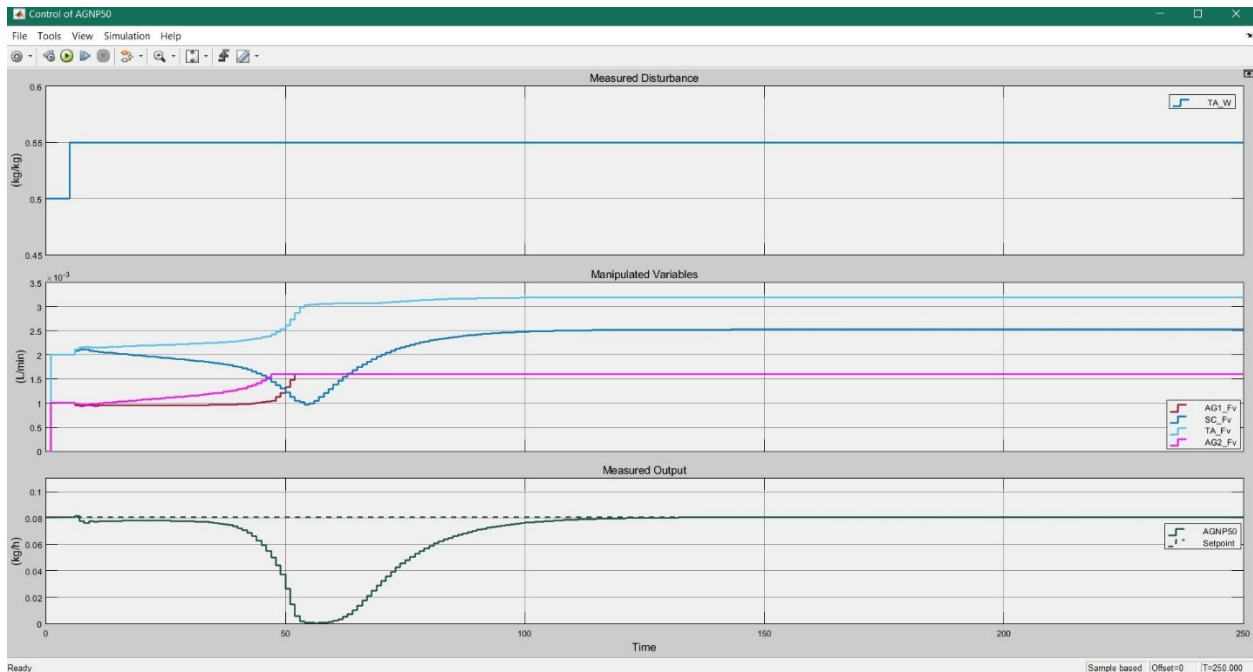
Διάγραμμα 14. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε MD +10% στο TA_W με ρυθμιστή Γ για 250 λεπτά

Παρατηρείται ότι ο ρυθμιστής φτάνει στο σημείο να μηδενίσει την παραγωγή των ν.σ. Ag με διάμετρο 50 nm για περίπου 5 λεπτά, όμως καταφέρνει να ρυθμίσει το σύστημα εντός 140 λεπτών.

Η επιλογή ανάμεσα στους δύο εναπομείναντες ρυθμιστές (Α και Γ) γίνεται με βάση τα κριτήρια που έχουν σχολιαστεί. Επειδή το μειονέκτημα του δεύτερου ρυθμιστή είναι ότι έχει μεγαλύτερη υπέρβαση (overshoot) εξετάζεται η περίπτωση κατά την οποία ο ίδιος ρυθμιστής (Γ) αναπτυχθεί στην συντηρητική (robust) μορφή του.

Η συντηρητική μορφή επιτυγχάνεται με την αύξηση των βαρών αντικειμενικής συνάρτησης για τις κινήσεις των MV και ταυτόχρονα, την μείωση των βαρών για τις MO. Έτσι, προκύπτει ένας ρυθμιστής ο οποίος έχει ως πρώτη μέριμνα την εξασφάλιση μικρών μετατοπίσεων για τις MV από το ένα βήμα ρύθμισης στο άλλο.

Η μετακίνηση της μπάρας Closed-Loop Performance στην πιο συντηρητική μορφή δίνει το ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 15. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε MD +10% στο TA_W με συντηρητικό ρυθμιστή Γ για 250 λεπτά

Στο διάγραμμα φαίνεται ότι η ρύθμιση έχει γίνει εντός 140 λεπτών ενώ, οι μεταβλητές εκ χειρισμού δεν μεταβάλλονται πλέον με τόσο ακραίο τρόπο. Η ροή AGNP50 εξακολουθεί να μηδενίζεται για 5 λεπτά αλλά, καθώς αυτό δεν συμβαίνει για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, θεωρείται ότι δεν αποτελεί πρόβλημα. Έτσι, επιλέγεται ο εν λόγω ρυθμιστής καθώς θεωρείται ότι συγκεντρώνει τα καλύτερα στοιχεία:

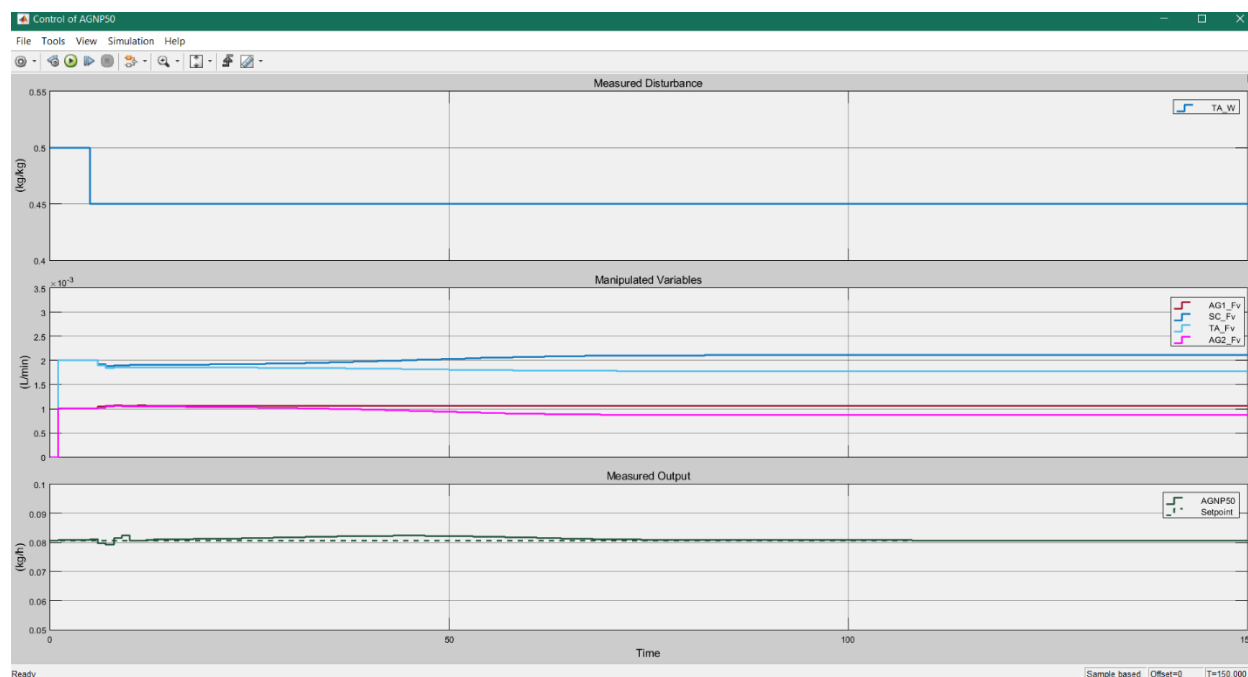
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά τελικού ρυθμιστή για την ρύθμιση της μαζικής ροής AGNP50 παρουσία MD

Ορίζοντας πρόβλεψης	10
Ορίζοντας ρύθμισης	2
Βάρη αντικειμενικής συνάρτησης	
Μεταβλητές εκ χειρισμού MV	0
Κινήσεις μεταβλητών εκ χειρισμού	0,7389
MV rate weights	0,7389
Ρυθμιζόμενη μεταβλητή MO	0,1353

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, τα βάρη για τις κινήσεις των MV έχουν αυξηθεί από το 0,1 στο 0,7389 για κάθε μεταβλητή εκ χειρισμού ενώ το βάρος της ρυθμιζόμενης

μεταβλητής έχει μειωθεί από το 1 στο 0,1353. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμιστής να είναι σχετικά αργός αλλά αρκετά αποτελεσματικός κατά τον χειρισμό των MV.

Έχοντας πλέον επιβεβαιώσει ότι υπάρχει λειτουργικός MPC ο οποίος ρυθμίζει επιτυχώς την περίπτωση που εξετάζεται κατά την ανάπτυξη του, σε επόμενο στάδιο θα πρέπει να δοκιμαστεί αν ο ρυθμιστής αυτός μπορεί να ανταποκριθεί και σε διαφορετικές περιπτώσεις διαταραχών. Σε πρώτη φάση, μελετάται η αντίθετη μεταβολή στην σύσταση του διαλύματος TA, δηλαδή, το κλάσμα του νερού από 50% να μειωθεί κατά 10% και να φτάσει στο 45%.

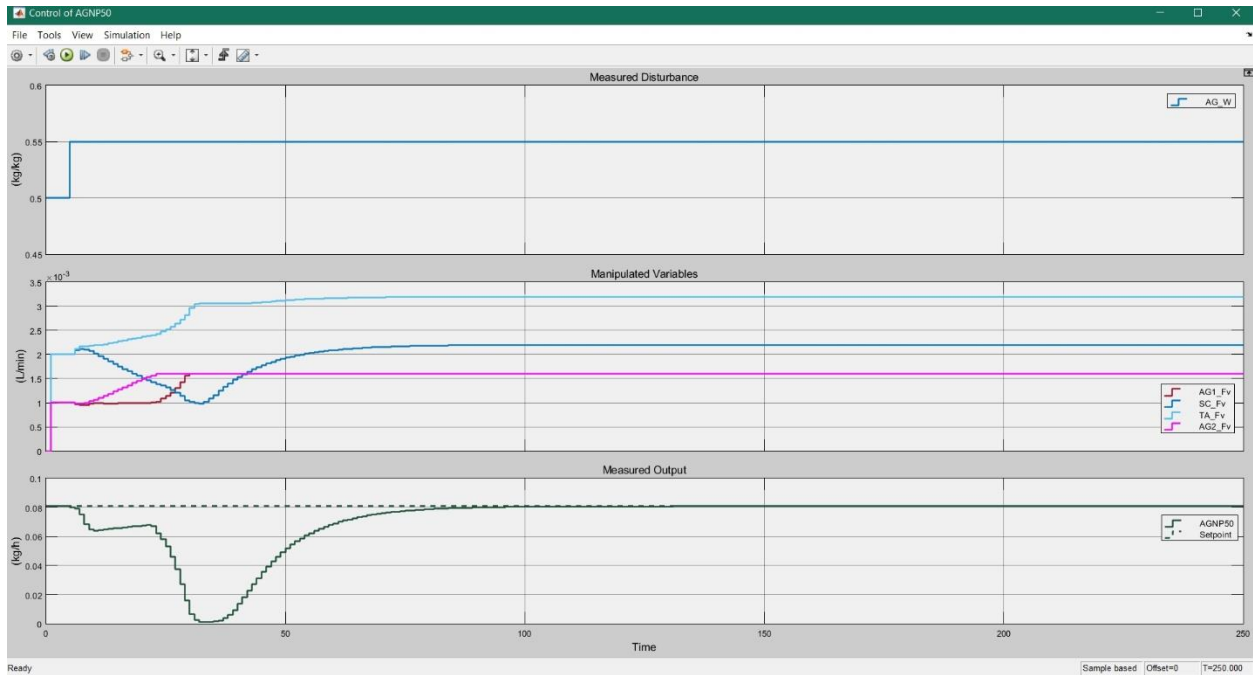


Διάγραμμα 16. Απόκριση προσομοίωσης σε MD -10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 150 λεπτά

Τρέχοντας την προσομοίωση για την παραπάνω μεταβολή προκύπτει ότι ο ρυθμιστής ανταποκρίνεται επιτυχώς και χρειάζεται περίπου 120 λεπτά για να φτάσει την τιμή στόχο. Μάλιστα, αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεταβολές των MV είναι πολύ πιο μικρές ενώ και το overshoot της ρυθμιζόμενης μεταβλητής είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι εφόσον ο ρυθμιστής ανταποκρίνεται στις δύο ακραίες περιπτώσεις διαταραχών, τότε αναμένεται να λειτουργεί επιτυχώς και σε όλες τις ενδιάμεσες. Έτσι, κρίνεται άσκοπο να μελετηθούν και οι όλες ενδιάμεσες περιπτώσεις ξεχωριστά. Έχοντας πλέον καλύψει το εύρος των διαταραχών για το ρεύμα TA, στην συνέχεια εξετάζονται οι διαταραχές στα δύο άλλα ρεύματα.

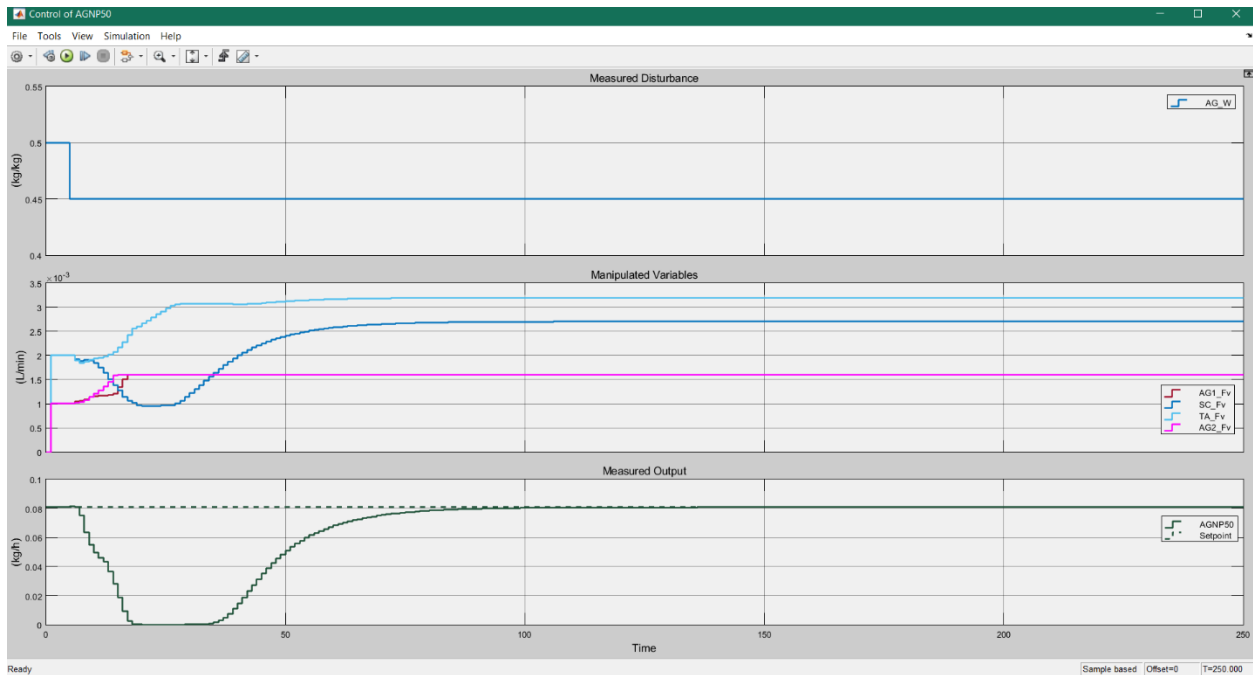
Ρεύμα AG

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα AG από 50% σε 55% (+10%).



Διάγραμμα 17. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά

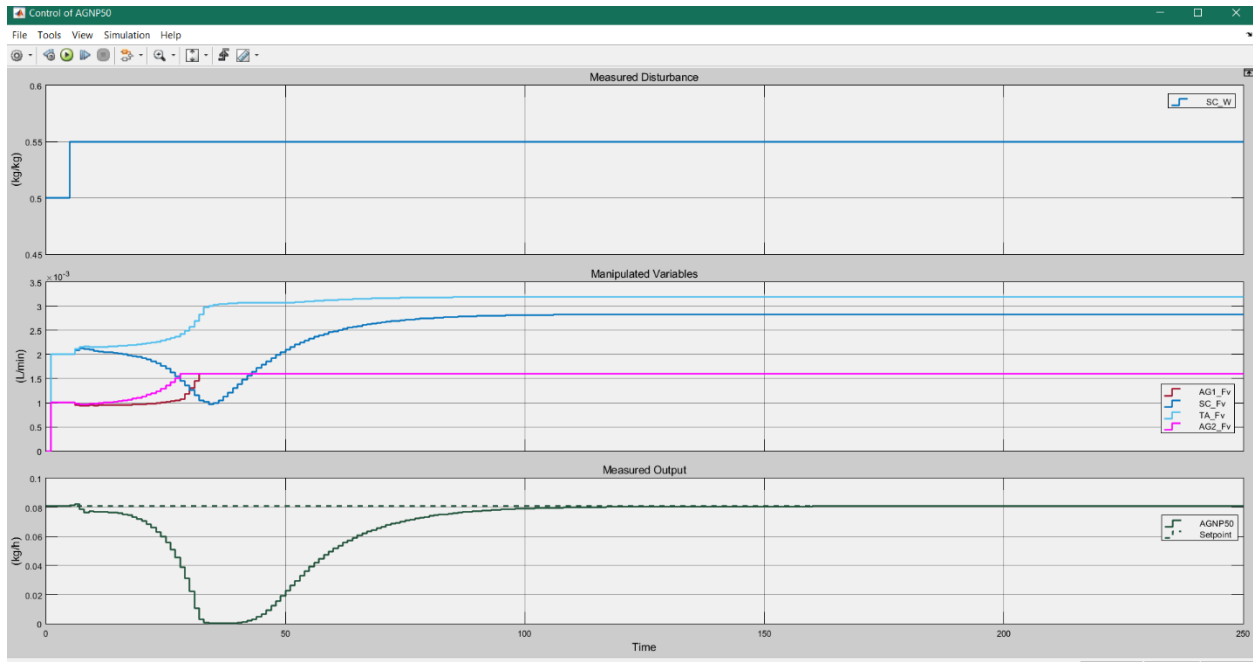
Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα AG από 50% σε 45% (-10%).



Διάγραμμα 18. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD -10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά

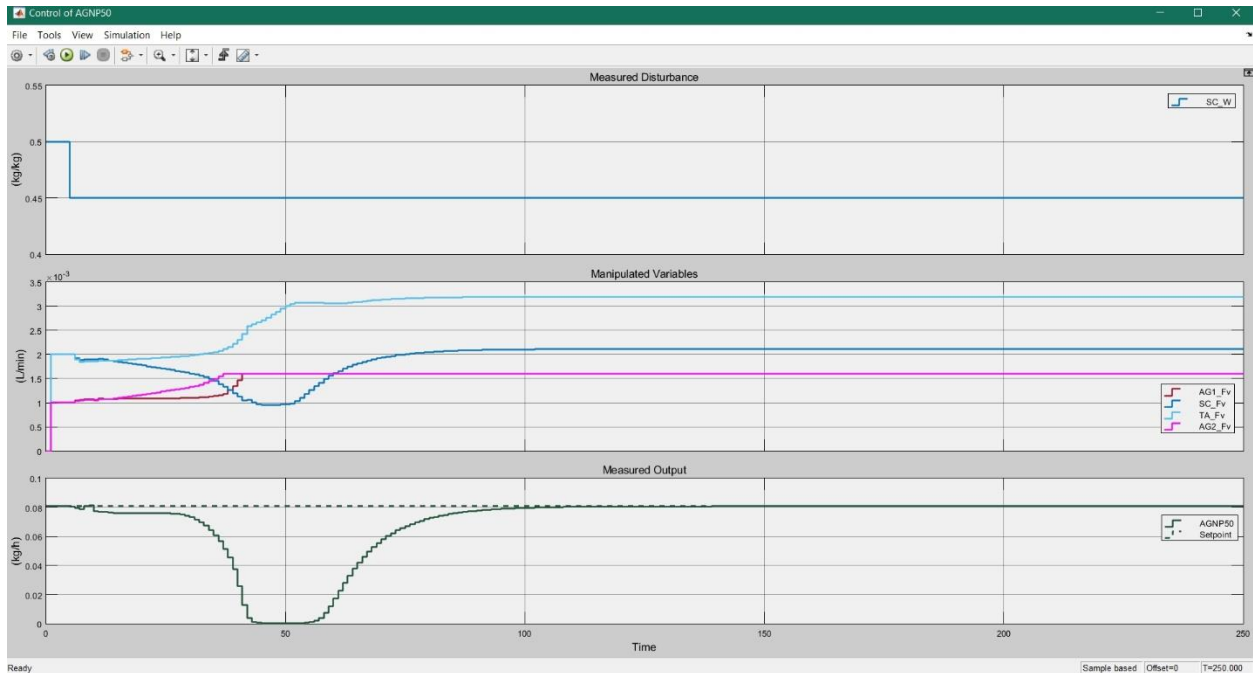
Ρεύμα SC

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα SC από 50% σε 55% (+10%).



Διάγραμμα 19. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD +10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα SC από 50% σε 45% (-10%).



Διάγραμμα 20. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε MD -10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 250 λεπτά

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι ο ρυθμιστής μπορεί να ανταποκριθεί στην επιβολή κάθε διαφορετικού είδους διαταραχής και καταφέρνει να οδηγήσει το σύστημα στην αρχική του κατάσταση σε χρονικό διάστημα ίσο με 150 λεπτά κατά βάση. Επομένως, η επιλογή του ρυθμιστή κρίνεται κατάλληλη για τη ρύθμιση της παραπάνω διεργασίας.

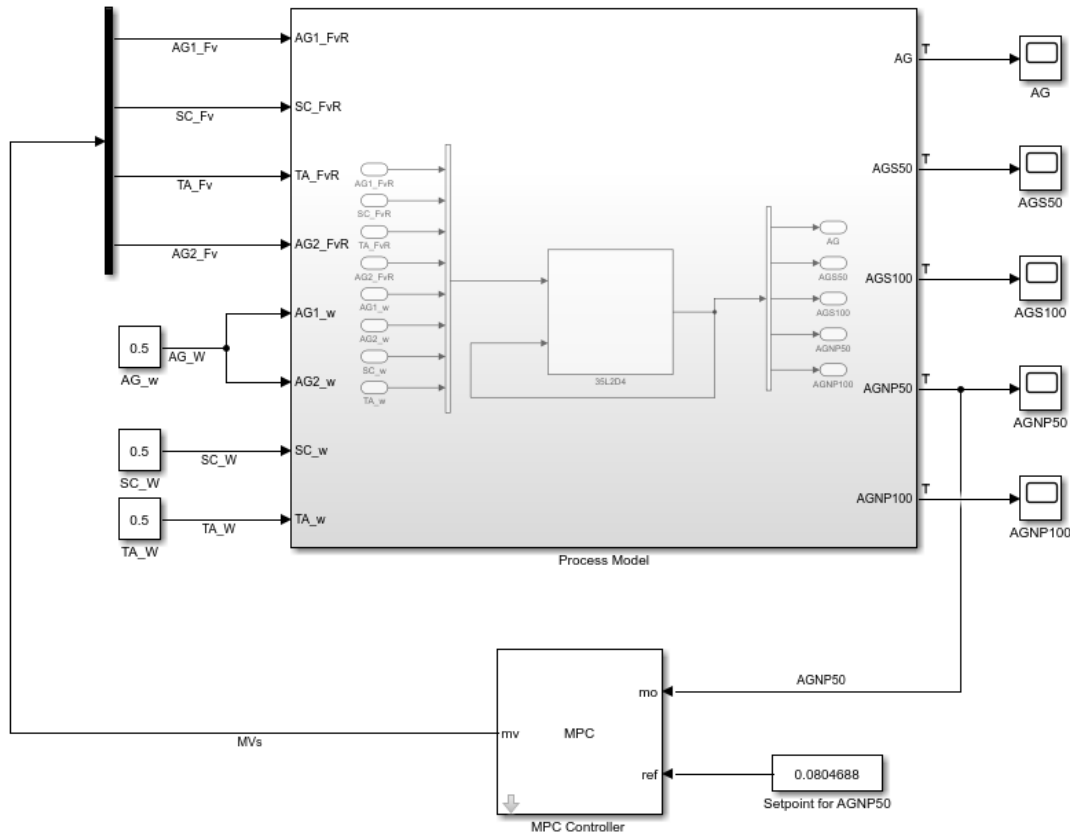
Δύο μειονεκτήματα στην λειτουργία του MPC αφορούν τον χρόνο ρύθμισης και τον μηδενισμό της ροής του προϊόντος για μερικά λεπτά. Ο χρόνος που απαιτείται είναι 150 λεπτά και θα μπορούσε να βελτιωθεί αν ο στόχος της ρύθμισης ήταν το χρονικό παράθυρο της μιας ώρας. Η καθυστέρηση αυτή πιθανόν να σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την επιλογή του χρόνου T_s . Στην παρούσα διπλωματική, η επιλογή του 1 λεπτού έχει γίνει εξαιτίας του τρόπου εξαγωγής των πειραματικών δεδομένων μέσω της προσομοίωσης. Αν επιλεγόταν μικρότερος χρόνος, τότε ο ρυθμιστής θα είχε περισσότερες κινήσεις εντός του λεπτού, με αποτέλεσμα να μπορεί να ρυθμίσει το σύστημα σε λιγότερο χρόνο. Το άλλο μειονέκτημα του ρυθμιστή αναφέρθηκε παραπάνω και σχετίζεται με την επιλογή του ρυθμιστή να οδηγεί την ροή AGNP50 στον μηδενισμό για 5 λεπτά προκειμένου να πετύχει την ρύθμιση. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο βαθμό επιθετικότητας του ρυθμιστή όπως αυτός έχει οριστεί από την επιλογή των οριζόντων P και M και των βαρών της αντικειμενικής συνάρτησης. Οποιαδήποτε μεταβολή στις σχεδιαστικές επιλογές όμως επηρεάζει συνολικά την λειτουργία του ρυθμιστή και για τον λόγο αυτό δεν προτιμάται.

Σε συνολικές γραμμές, ο ρυθμιστής θεωρείται επιτυχημένος καθώς επιτυγχάνει τον κύριο στόχο του αλλά, εμπεριέχει σημαντικά περιθώρια βελτίωσης τόσο ως προς τις σχεδιαστικές επιλογές όσο και ως προς το μοντέλο που χρησιμοποιείται.

3.2.3.2. Μη μετρήσιμες διαταραχές

Στο σημείο αυτό, εξετάζεται η περίπτωση μη μετρήσιμων διαταραχών (UD). Η περίπτωση αυτή είναι και η πιο συνήθης σε μία διεργασία καθώς, δεν είναι πάντοτε εφικτό να είναι γνωστή η φύση και το μέγεθος των διαταραχών, αλλά γίνονται αντιληπτές από μέγεθος της επίδρασης τους στο σύστημα.

Στην περίπτωση των UD το διάγραμμα σύνδεσης των εικονιδίων είναι διαφορετικό καθώς στο εικονίδιο του ρυθμιστή δεν υπάρχει η είσοδος της διαταραχής. Έτσι, θα πρέπει ειδικά να οριστεί το ρεύμα της μη μετρήσιμης διαταραχής κατά την εκπαίδευση του MPC.



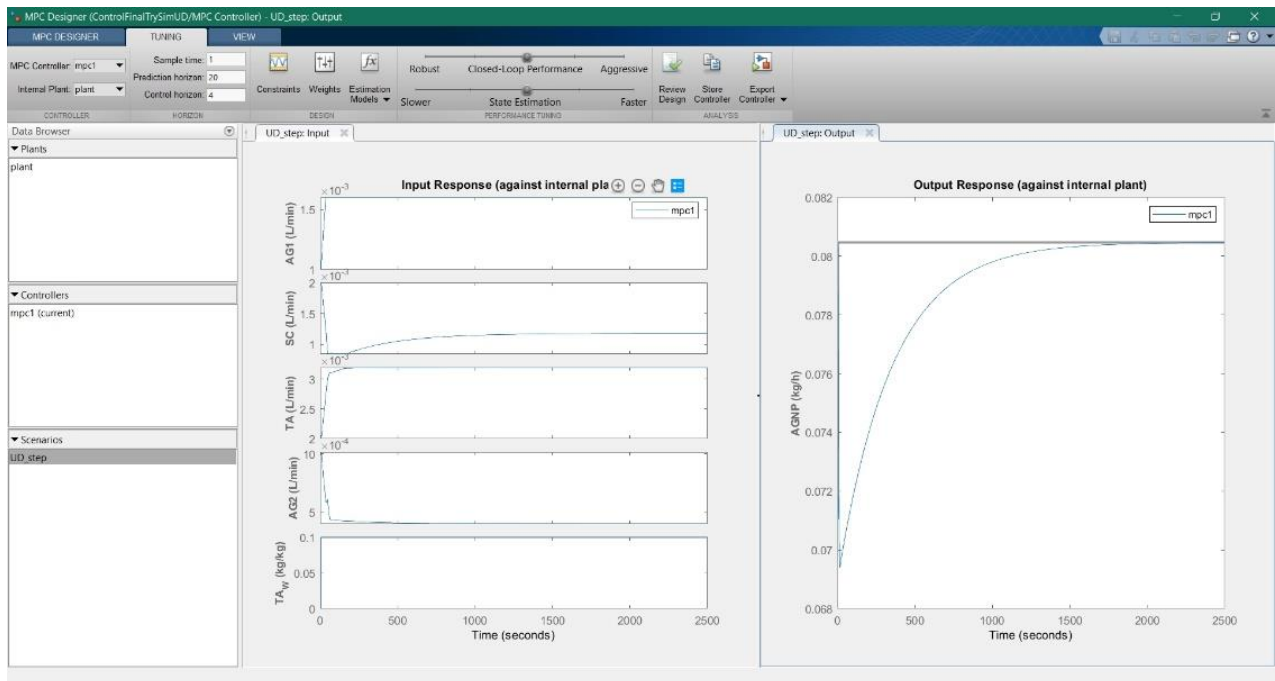
Εικόνα 36. Διάγραμμα σύνδεσης δικτύου με MPC για την εκπαίδευση σε UD

Πριν από την εκπαίδευση του MPC, ορίζονται οι μεταβλητές MV, MO και επιλέγεται το σήμα τους ρεύματος TA_W ως η μη μετρήσιμη διαταραχή UD. Στην συνέχεια, υπολογίζεται το σημείο λειτουργίας ως η αρχική μόνιμη κατάσταση και γίνεται η γραμμικοποίηση γύρω από αυτό. Ύστερα, από την εισαγωγή των ονομάτων, μονάδων μέτρησης και περιορισμών διαμορφώνεται το σενάριο που θα εξεταστεί. Επιλέγεται η ίδια περίπτωση με προηγουμένως, δηλαδή η αύξηση κατά 20% του κλάσματος νερού στο ρεύμα TA.

Θα εξεταστούν ξανά οι τρεις διαφορετικές περιπτώσεις ρυθμιστών.

A) $P = 20$ και $M = 4$

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται ότι ο ρυθμιστής χρειάζεται πολύ περισσότερο χρόνο σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμιστή στις MD. Συγκεκριμένα, χρειάζεται να δοθεί πολύ μεγάλος χρόνος (2500 λεπτά) για να φανεί στο διάγραμμα η εξίσωση της ροής AGNP50 με την επιθυμητή τιμή της. Αυτό είναι φυσιολογικό καθώς ο ρυθμιστής δεν γνωρίζει το μέγεθος της διαταραχής και δεν μπορεί να την συμπεριλάβει στους εσωτερικούς υπολογισμούς με αποτέλεσμα να καθυστερεί στους υπολογισμούς.

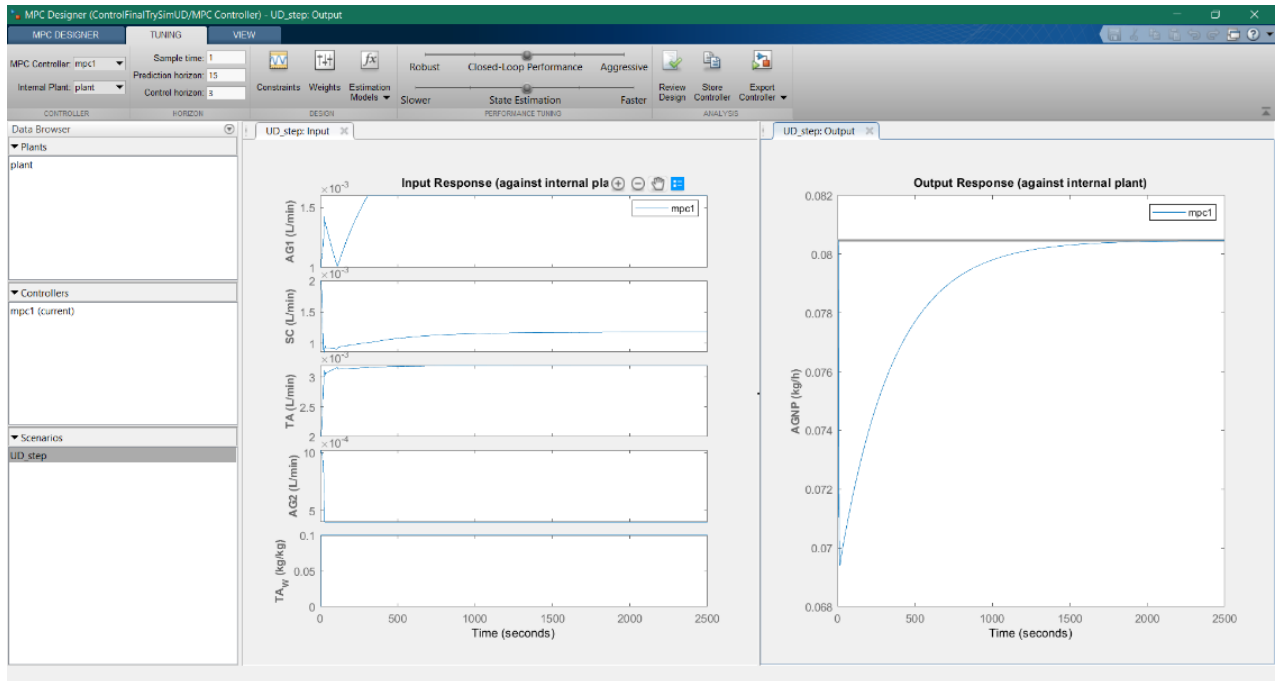


Εικόνα 37. Εκπαίδευση ρυθμιστή A με UD +20% στο TA_W

Οι MV υφίστανται μία απότομη μεταβολή στο διάστημα των πρώτων 100 λεπτών και στην συνέχεια είτε φτάνουν σε πλατό είτε μεταβάλλονται σταδιακά με πολύ μικρό βήμα.

B) $P = 15$ και $M = 3$

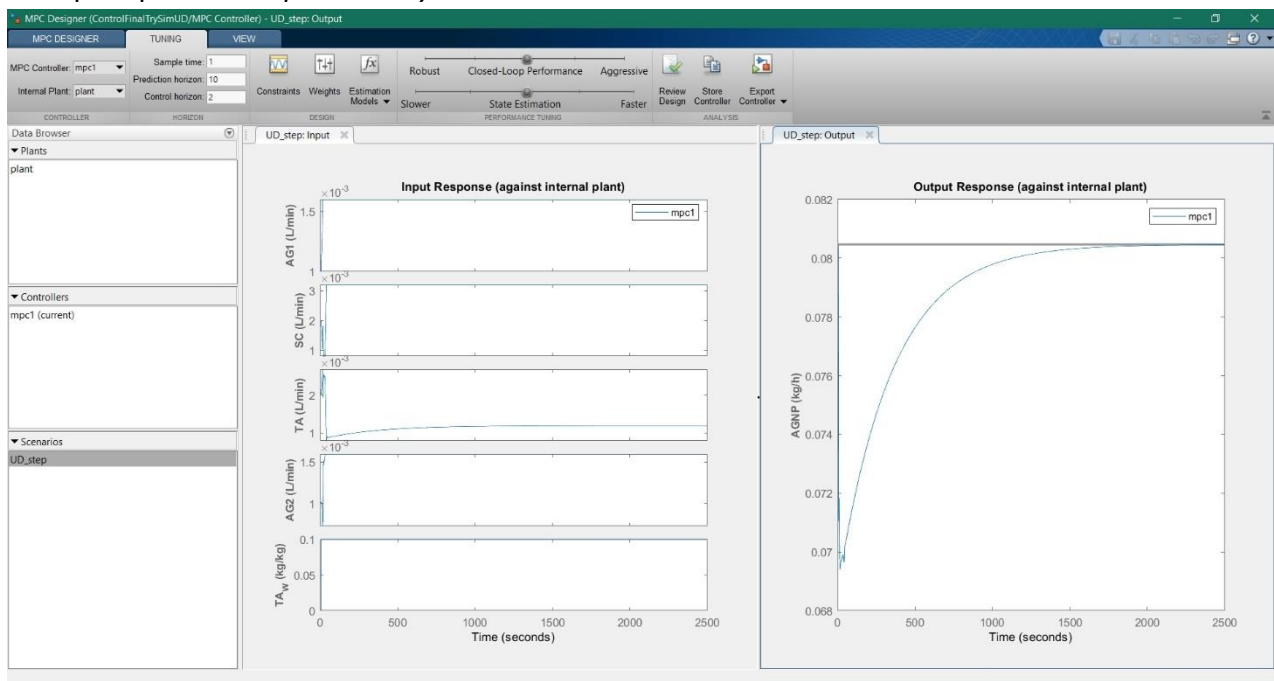
Στην επόμενη σελίδα δίνεται η συμπεριφορά του ρυθμιστή B. Συγκρίνοντας τους ρυθμιστές A και B προκύπτει ότι ενώ έχουν τον ίδιο χρόνο ρύθμισης και το την ίδια υπέρβαση, ο B φαίνεται να πραγματοποιεί πιο απότομες μεταβολές. Αυτό δεν είναι επιθυμητό αν δεν μειώνει σημαντικά τον χρόνο.



Εικόνα 38. Εκπαίδευση ρυθμιστή Β με UD +20% στο TA_W

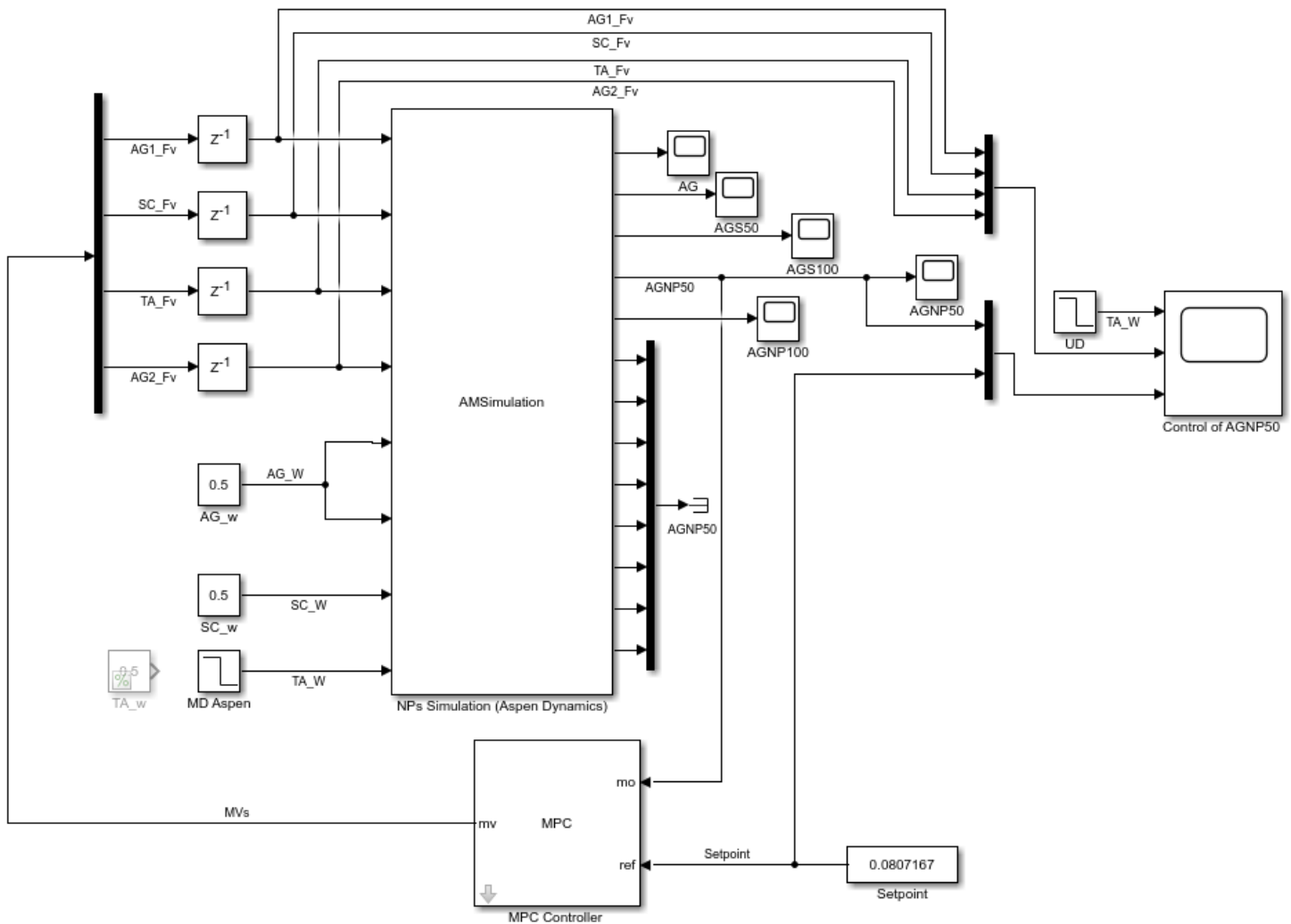
Γ) $P = 10$ και $M = 2$

Ο ρυθμιστής Γ φαίνεται να παρουσιάζει πανομοιότυπη συμπεριφορά με τον ρυθμιστή Α. Για να αποφασισθεί ποιος είναι ο καταλληλότερος θα πραγματοποιηθούν οι δοκιμές στο δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics*.



Εικόνα 39. Εκπαίδευση ρυθμιστή Γ με UD +20% στο TA_W

Στην παρακάτω εικόνα, φαίνεται η σύνδεση του ρυθμιστή με το δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics*. Η διαφορά σε σχέση με την περίπτωση των MD είναι ότι στον ρυθμιστή δεν δίνεται η διαταραχή ενώ, στο δυναμικό μοντέλο δίνεται μέσω του block με όνομα 'MD Aspen'. Για την γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων στο score χρησιμοποιείται ξεχωριστό step .

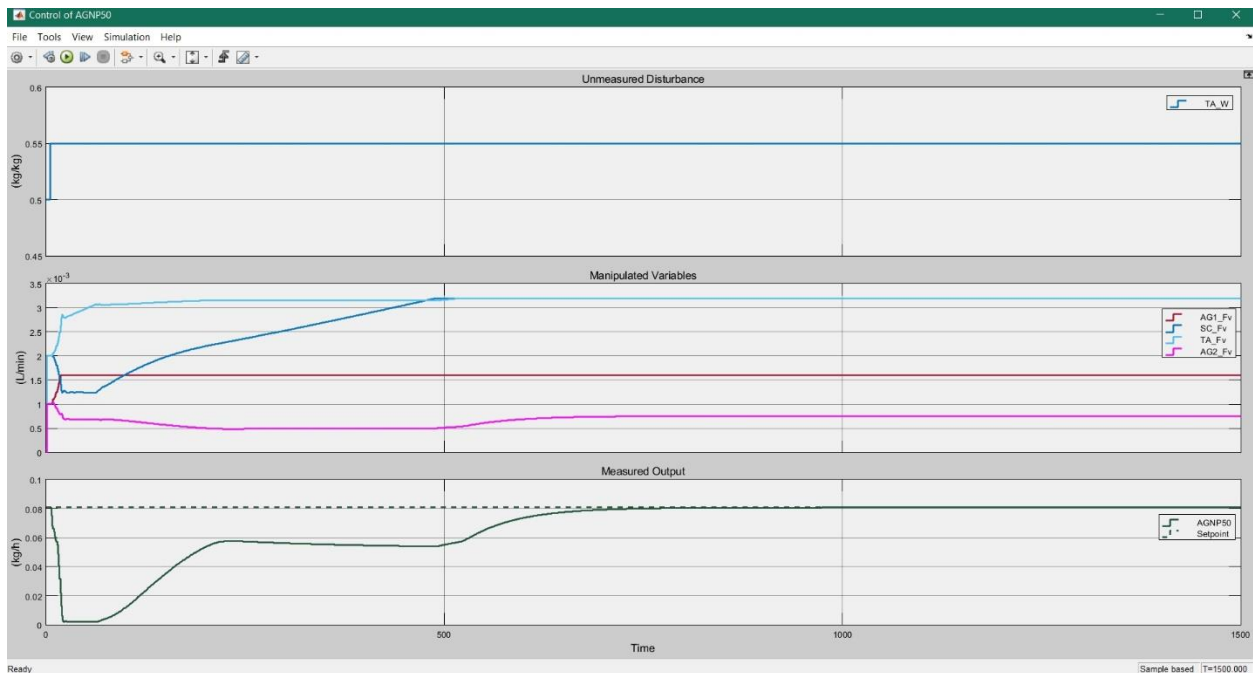


Εικόνα 40. Διάγραμμα σύνδεσης δ.μ. *Aspen Dynamics* με MPC για τον έλεγχο σε UD

Ρεύμα TA

Ακολουθώντας την ίδια πορεία ανάλυσης όπως και στην περίπτωση των MD, εξετάζεται αρχικά η απόδοση των ρυθμιστών πάνω στο σενάριο αύξησης του κλάσματος νερού στο ρεύμα TA από 0,5 σε 0,55 (αύξηση 10%).

A) P = 20 και M = 4

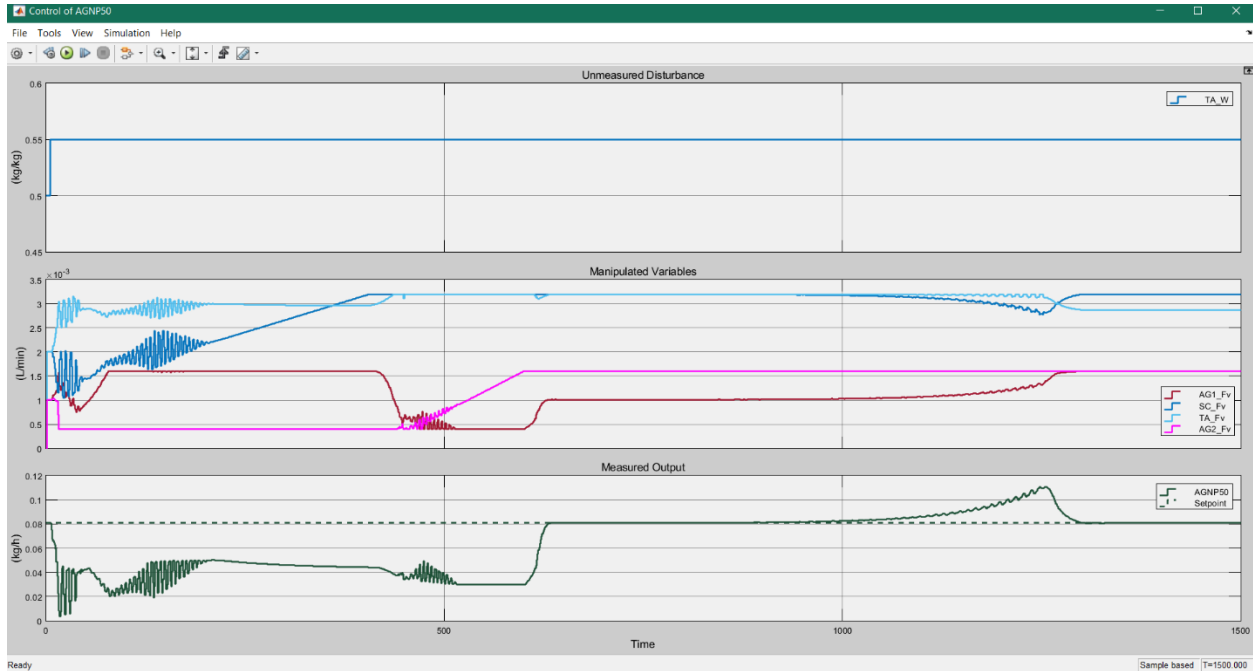


Διάγραμμα 21. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο TA_W με ρυθμιστή A για 1500 λεπτά

Επιβεβαιώνεται ότι απαιτείται πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα για την ρύθμιση του συστήματος ενώ ακόμα και στην περίπτωση του πιο συντηρητικού ρυθμιστή η ροή **AGNP50** πλησιάζει πολύ κοντά στο 0.

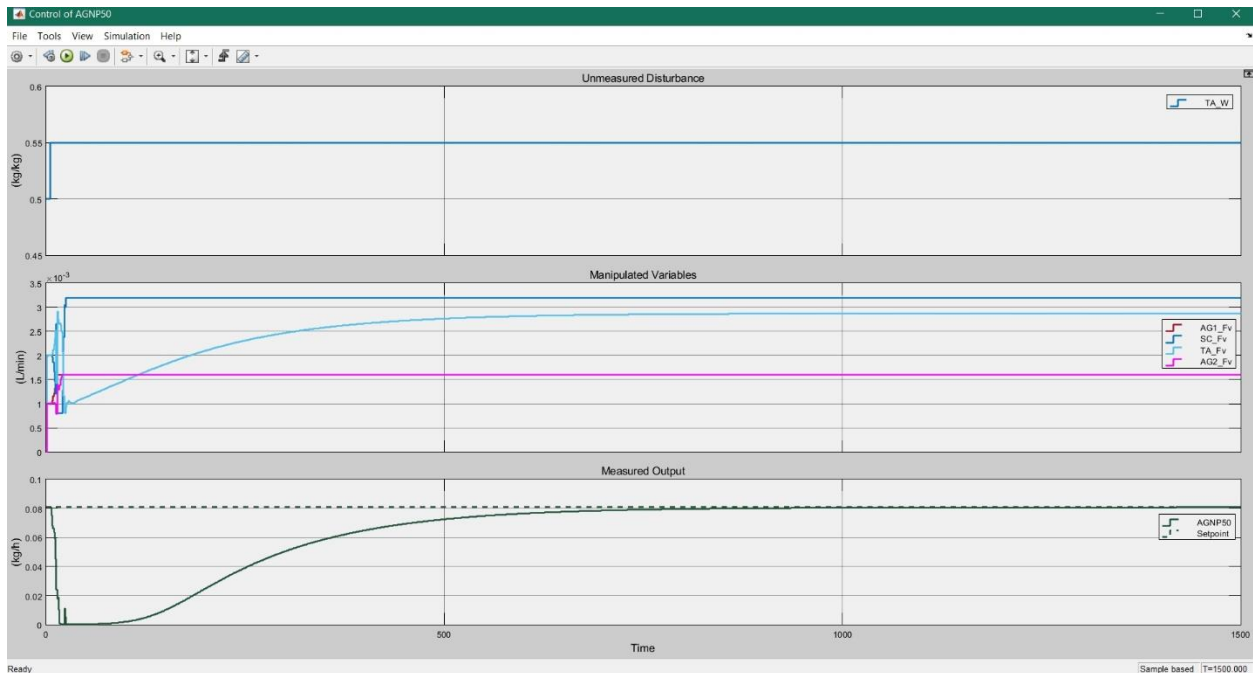
B) P = 15 και M = 3

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, ο ρυθμιστής με τα στοιχεία αυτά χρειάζεται επιπλέον χρόνο να ρυθμίσει το σύστημα ενώ παράλληλα, ωθεί τις μεταβλητές εκ χειρισμού σε ένα είδους φθίνουσας ταλάντωσης, διαταράσσοντας την ισορροπία του συστήματος. Για τον λόγο, αυτό **απορρίπτεται** ως επιλογή, όπως είχε απορριφθεί και στην περίπτωση των MD.



Διάγραμμα 22. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο TA_W με ρυθμιστή Β για 1500 λεπτά

Γ) $P = 10$ και $M = 2$



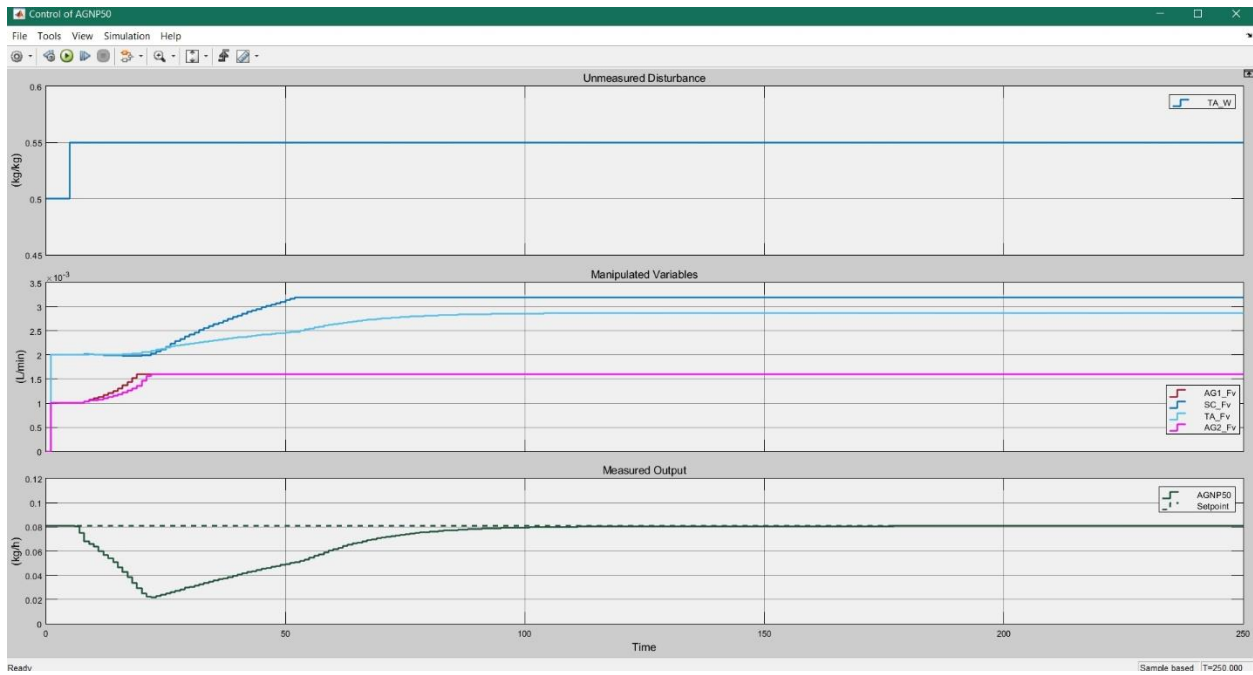
Διάγραμμα 23. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο TA_W με ρυθμιστή Γ για 1500 λεπτά

Συγκρίνοντας τον ρυθμιστή **A** με τον ρυθμιστή **Γ** παρατηρείται ότι και οι δύο επιστρέφουν το σύστημα στην αρχική κατάσταση ωστόσο, για να το κάνουν αυτό ωθούν την μεταβλητή εξόδου σε τιμές πολύ κοντά στο μηδέν. Για να εξομαλυνθεί αυτή η διακύμανση, μπορεί να τροποποιηθεί ο τρέχον ρυθμιστής για κάθε περίπτωση έτσι ώστε να γίνει περισσότερο συντηρητικός. Η τροποποίηση αυτή γίνεται μέσω της αύξησης των βαρών για τις κινήσεις των MV και της μείωσης των βαρών για τα MO μέσω του μοχλού Closed-Loop Performance. Η κίνηση αυτή θα έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμιστής να επιλέγει μικρότερα βήματα για τις MV με κόστος όμως την αύξηση του συνολικού χρόνου ρύθμισης.

Στην περίπτωση των μη μετρήσιμων διαταραχών, πέρα από τον καθορισμό των βαρών της αντικειμενικής συνάρτησης και την επιλογή του βαθμού επιθετικότητας του ρυθμιστή, είναι δυνατόν να καθοριστεί και η ταχύτητα του ρυθμιστή μέσω του μοχλού State-Estimation στο Simulink. Η μετατόπιση του μοχλού αυτού προς τα δεξιά (Faster) αυξάνει τα κέρδη για το μοντέλο των διαταραχών και μειώνει τα κέρδη για το μοντέλο του θορύβου. Ο θόρυβος ενσωματώνεται στο σύστημα στην περίπτωση των μη μετρήσιμων διαταραχών ως white noise. Αν δεν δοθεί κάποιο συγκεκριμένο μοντέλο για την μέτρηση του θορύβου τότε χρησιμοποιείται το default του Matlab. Η αύξηση της ταχύτητας του ρυθμιστή σε αυτή την περίπτωση είναι εφικτή καθώς ο MPC μπορεί να αναγνωρίζει πιο εύκολα τις διαταραχές λόγω μείωσης του θορύβου.

Όπως γίνεται κατανοητό, η ταυτόχρονη μεταβολή των βαρών της αντικειμενικής συνάρτησης και της συνεισφοράς του θορύβου στις μη μετρήσιμες διαταραχές μπορεί συνδράμει στην δημιουργία ενός MPC ο οποίος θα είναι ταχύς κάνοντας παράλληλα λεπτούς χειρισμούς στις MV. Έτσι, επιλέγεται η ταχύτερη (State-Estimation: Faster) και πιο συντηρητική μορφή (Closed- Loop performance: Robust) των ρυθμιστών και πραγματοποιείται η σύγκριση. Τα διαγράμματα δίνονται παρακάτω.

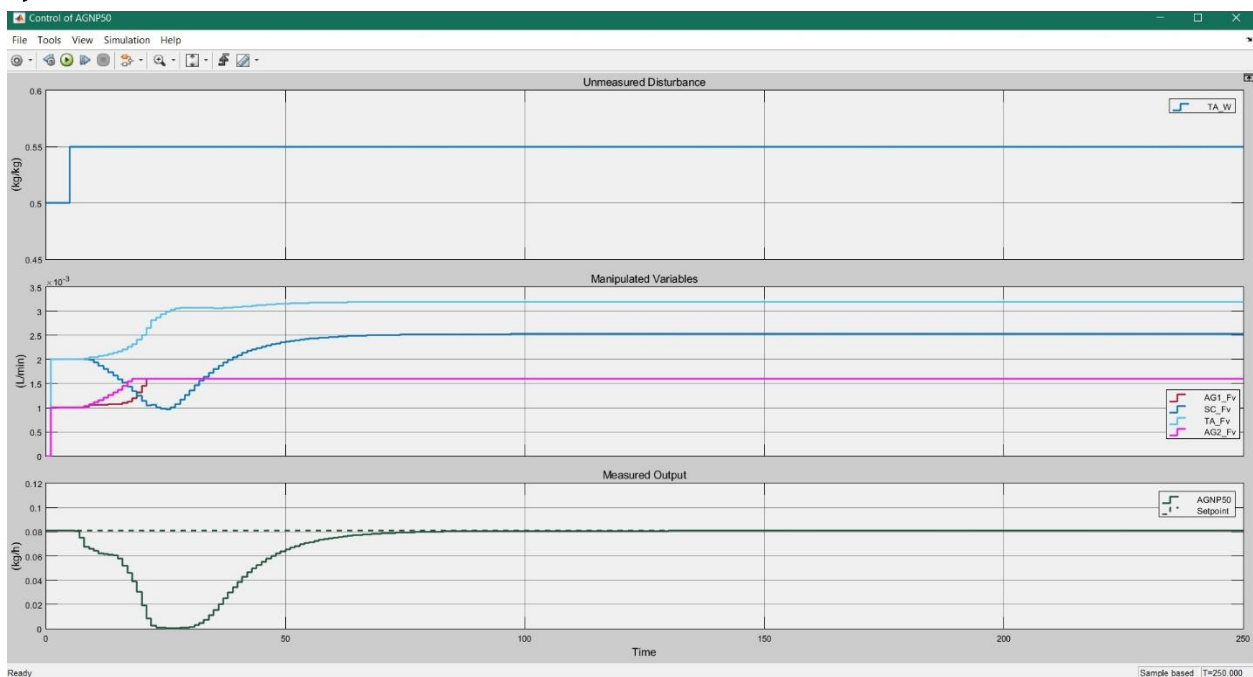
A) $P = 20$ και $M = 4$



Διάγραμμα 24. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο TA_W με τροποποιημένο A για 250 λεπτά

Από το παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνεται ότι ο νέος ρυθμιστής είναι ταχύτερος αφού χρειάζεται γύρω στα 200 λεπτά για να πετύχει την ρύθμιση ενώ παράλληλα οι μεταβάσεις των μεταβλητών από την μία τιμή στην άλλη είναι πιο ομαλές.

Γ) $P = 10$ και $M = 2$



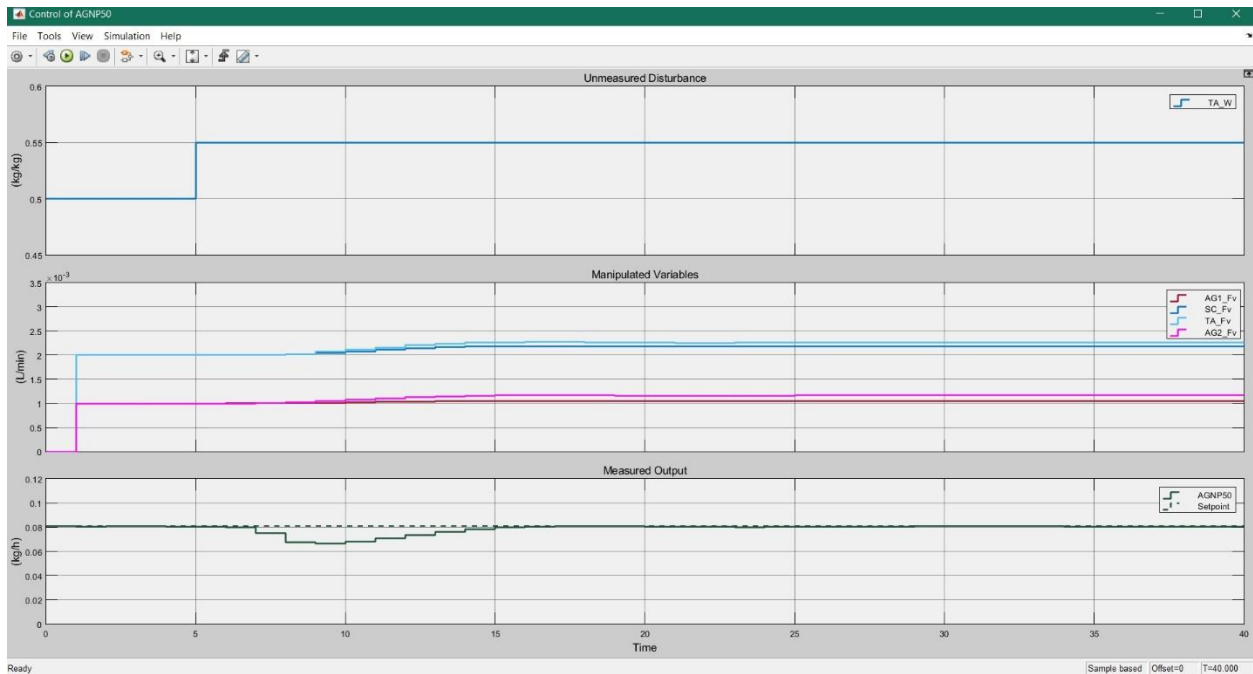
Διάγραμμα 25. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο TA_W με τροποποιημένο Γ για 250 λεπτά

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα, προκύπτει ότι ο τροποποιημένος ρυθμιστής A μετατοπίζει τις μεταβλητές εκ χειρισμού μόνο προς μία κατεύθυνση με ομαλές μεταβάσεις και δεν μηδενίζει την ροή εξόδου των νανοσωματιδίων AGNP50. Έτσι, παρόλο που είναι λίγο πιο αργός από τον τροποποιημένο Γ προτιμάται και προκρίνεται ως η τελική επιλογή. Προκειμένου να βελτιωθεί ακόμη περισσότερη η παρούσα μορφή του ρυθμιστή, υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία, ρυθμίζοντας τις δύο παραμέτρους ταχύτητας και ευρωστίας μέχρις ότου οποιαδήποτε επιπλέον μεταβολή να μην οδηγεί σε κάποιου είδους βελτίωση. Αυτή η δυνατότητα περαιτέρω επεξεργασίας δεν υπήρχε στην περίπτωση των MD καθώς η παρουσία ενός μόνο μοχλού ζημίωνε την μία κατεύθυνση (ταχύτητα) για χάρη της άλλης (ευρωστία). Έτσι, προκύπτει ο ρυθμιστής με τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

Πίνακας 12. Χαρακτηριστικά τελικού ρυθμιστή για την ρύθμιση της μαζικής ροής AGNP50 παρουσία MD

Ορίζοντας πρόβλεψης	20
Ορίζοντας ρύθμισης	4
Βάρη αντικειμενικής συνάρτησης	
Μεταβλητές εκ χειρισμού MV	0
Κινήσεις μεταβλητών εκ χειρισμού MV rate weights	5,2457
Ρυθμιζόμενη μεταβλητή MO	0,0191
Μοντέλο θορύβου	u1
Static gain D	γ1 0,000955

Στον πίνακα φαίνεται ότι το βάρος των MV rates έχει αυξηθεί πολύ περισσότερο από το 0,1 σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση αφού ο ρυθμιστής έχει υποστεί μεγαλύτερη επεξεργασία. Το ίδιο ισχύει και για την μείωση του βάρους της MO (από αρχική τιμή 1) με στόχο ο ρυθμιστής να γίνει πιο συντηρητικός. Στον πίνακα περιλαμβάνεται και η τιμή του πίνακα D ο οποίος χρησιμοποιείται στο default μοντέλο για τον υπολογισμό του θορύβου. Ο πίνακας αυτός έχει διαστάσεις 1x1 καθώς η ρυθμιζόμενη μεταβλητή είναι **μία**. Η τιμή του static gain ήταν ίση με 0,955 για τον αρχικό ρυθμιστή A και φαίνεται πως στον τροποποιημένο ρυθμιστή έχει σχεδόν μηδενιστεί, πέφτοντας κατά 3 τάξεις μεγέθους. Όπως είναι προφανές, όσο μειώνεται η τιμή αυτή τόσο μειώνεται και η επίδραση του θορύβου στο σύστημα με αποτέλεσμα ο ρυθμιστής να μπορεί να δρα καλύτερα. Παρακάτω δίνεται το γράφημα του νέου ρυθμιστή.

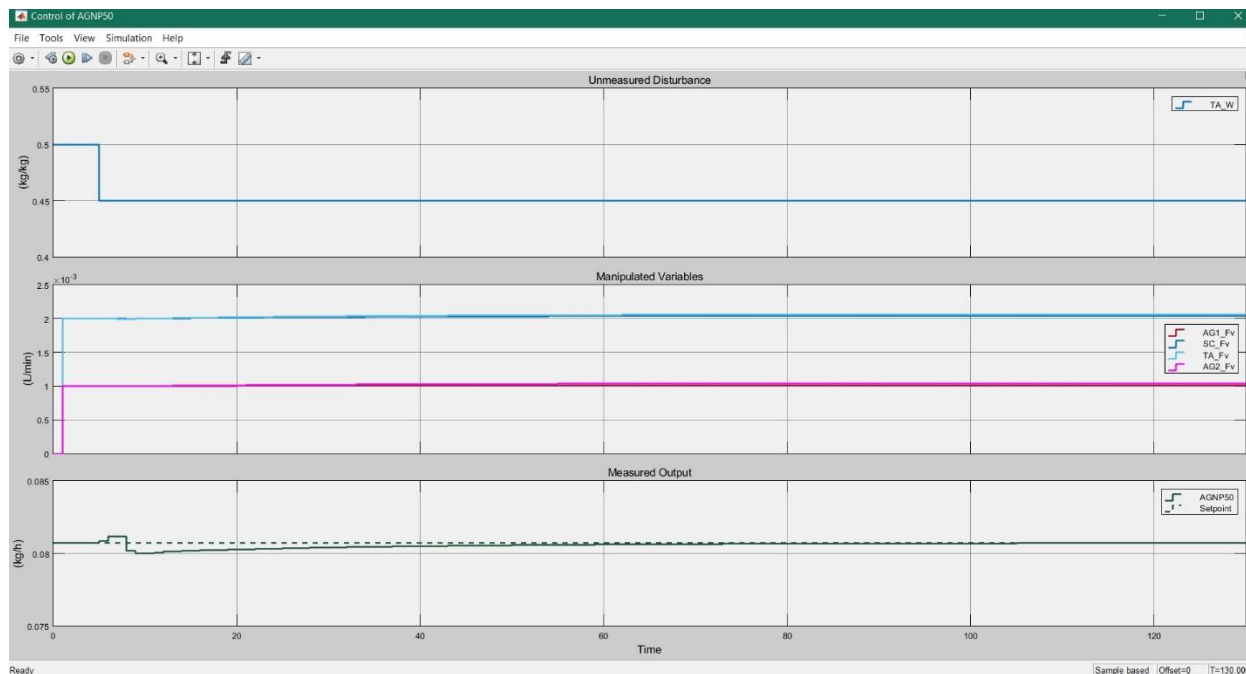


Διάγραμμα 26. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 40 λεπτά

Στο παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνεται ότι ο νέος ρυθμιστής είναι σημαντικά ταχύτερος καθώς ρυθμίζει το σύστημα εντός 40 λεπτών σε σύγκριση με την προγενέστερη μορφή του η οποία απαιτούσε τουλάχιστον 180 λεπτά. Παράλληλα, η ρύθμιση συνοδεύεται από πολύ μικρότερες μεταβολές στις μεταβλητές εκ χειρισμού ενώ, η μεταβλητή εξόδου δεν προσεγγίζει ακραίες τιμές. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι η επιλογή του ρυθμιστή ήταν σωστή και μάλιστα πολύ καλύτερη σε σχέση με τον ρυθμιστή για τις MD.

Με βάση το είδος των διαταραχών, δεν αναμένεται η ρύθμιση για τις UD να είναι πιο εύκολη και πιο γρήγορη από την ρύθμιση για τις MD. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για διάφορους λόγους, όπως για παράδειγμα η αδυναμία του μοντέλου του ρυθμιστή που υπολογίζει τις διαταραχές. Όπως αναφέρθηκε και κατά το στάδιο της εκπαίδευσης, ο MPC γραμμικοποιεί το μοντέλο γύρω από το αρχικό σημείο λειτουργίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η αξιοπιστία των υπολογισμών σε τιμές μακριά από την μόνιμη κατάσταση. Οι μετρήσιμες διαταραχές αντιμετωπίζονται από τον MPC όπως οι μεταβλητές εισόδου και έτσι, οι αστοχίες στην εκτίμηση της επίδρασης τους στο σύστημα καθιστούν τον ρυθμιστή πιο αργό.

Στην συνέχεια, εξετάζονται τα υπόλοιπα σενάρια. Αρχικά, μελετάται η περίπτωση μείωσης του κλάσματος νερού στο ρεύμα TA κατά 10%, από 0,5 σε 0,45.



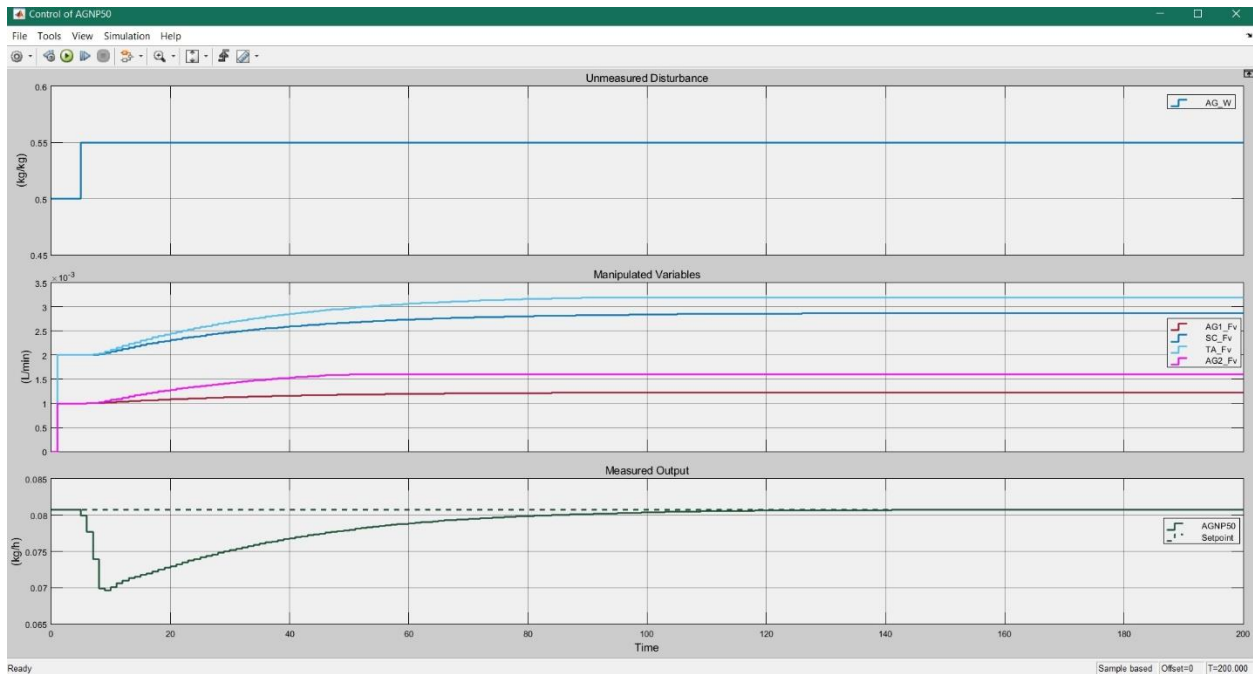
Διάγραμμα 27. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD -10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 120 λεπτά

Ο ρυθμιστής ανταποκρίνεται ξανά επιτυχώς απλώς, απαιτεί λίγο περισσότερο χρόνο να εξισώσει την μεταβλητή εξόδου με την επιθυμητή τιμή της. Ο συνολικός χρόνος ρύθμισης εντοπίζεται κοντά στα 100 λεπτά σε αντίθεση με 40 λεπτά για την αντίθετη μεταβολή ωστόσο οι μεταβολές στο σύστημα είναι πολύ μικρές και η ρύθμιση επιτυγχάνεται με μικρά βήματα. Ακολουθούν οι περιπτώσεις των δύο άλλων ρευμάτων.

Ρεύμα AG

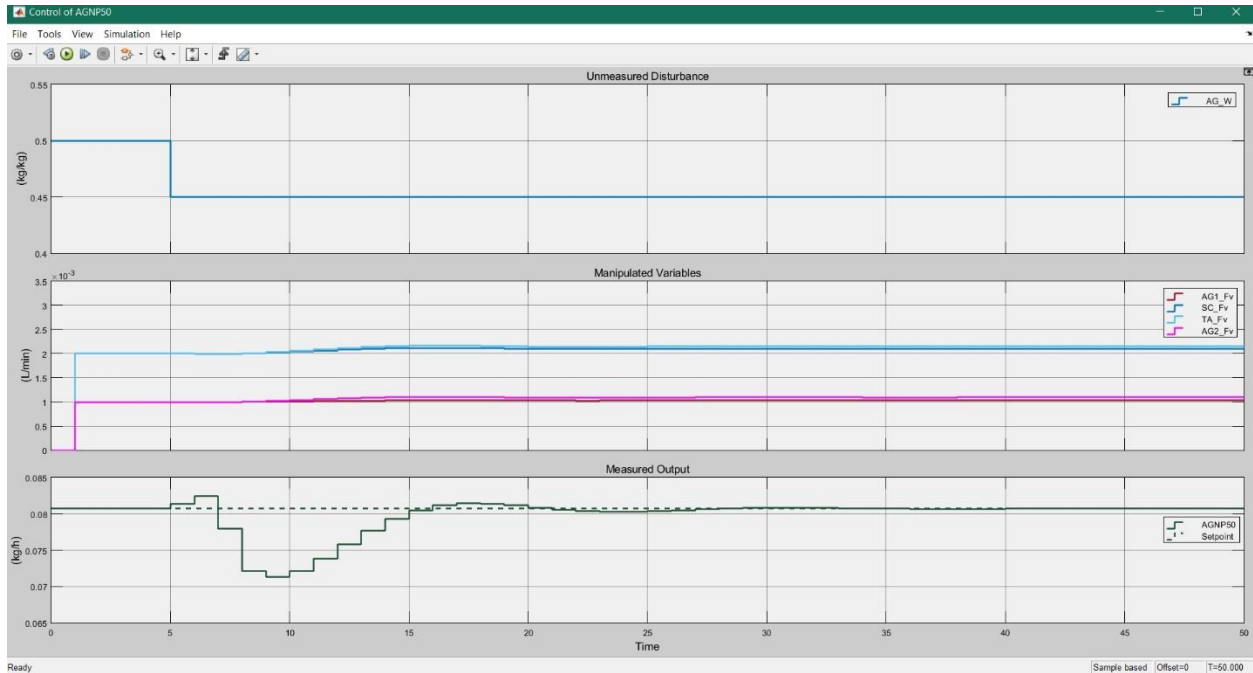
Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα AG από 50% σε 55% (+10%).

Στο διάγραμμα της παρακάτω σελίδας φαίνεται ότι για την περίπτωση του ρεύματος AG χρειάζεται σημαντικά περισσότερος χρόνος για να επιστρέψει το σύστημα στην αρχική κατάσταση. Η δυσκολία αυτή είναι αναμενόμενη καθώς το ρεύμα αυτό επιδρά σε δύο σημεία στην διεργασία (AG1 και AG2) και επομένως, η επίδραση του είναι περισσότερο περίπλοκη.



Διάγραμμα 28. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD +10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 200 λεπτά

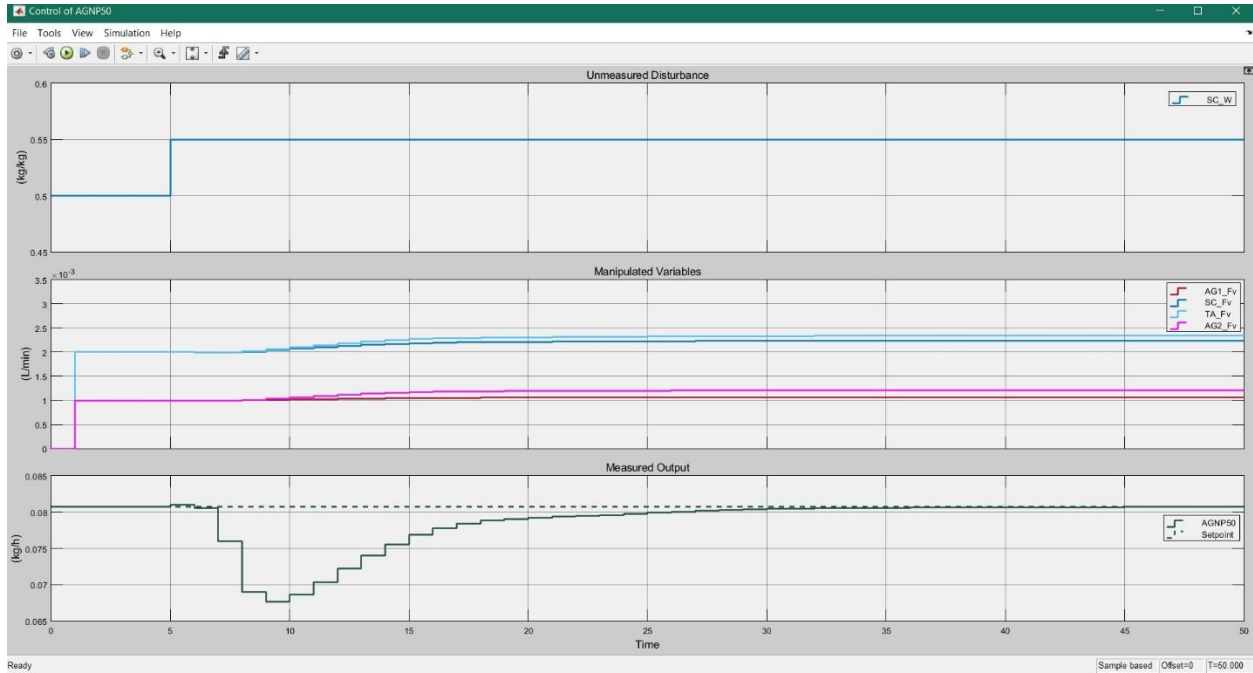
Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα AG από 50% σε 45% (-10%).



Διάγραμμα 29. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* σε UD -10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 50 λεπτά
Αν και πρόκειται για το ίδιο ρεύμα, ο ρυθμιστής χρειάζεται πάλι μόλις 50 λεπτά για την ρύθμιση.

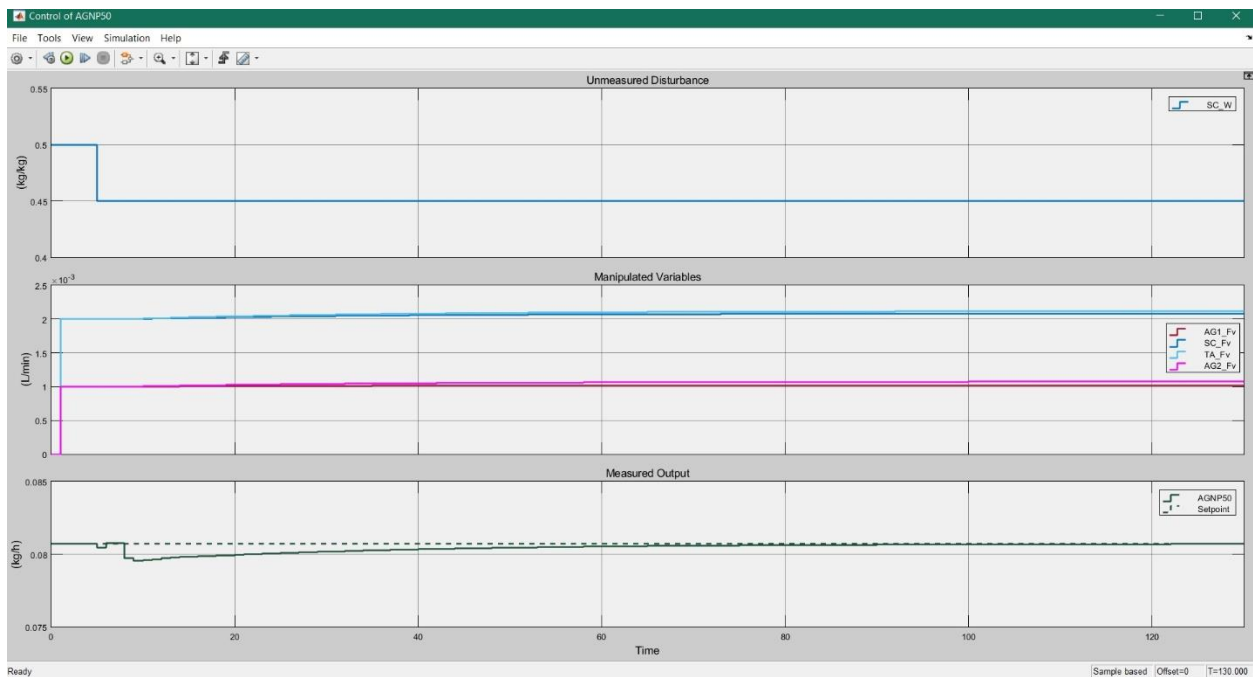
Ρεύμα SC

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα SC από 50% σε 55% (+10%).



Διάγραμμα 30. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD +10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 50 λεπτά

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα SC από 50% σε 45% (-10%).



Διάγραμμα 31. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics σε UD -10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 130 λεπτά

Τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνουν ότι ο ρυθμιστής μπορεί να διαχειριστεί με την ίδια επιτυχία τυχόν μεταβολές στα ρεύματα τόσο του AG όσο και του SC. Ένα σημείο που

διαφοροποιείται είναι ο χρόνος που χρειάζεται όταν αλλάζει η διαταραχή ή η κατεύθυνση της. Από την μελέτη των διαγραμμάτων δεν μπορεί να προκύψει ασφαλές συμπέρασμα σε σχέση με τον τρόπο που ο ρυθμιστής χειρίζεται τις θετικές και αρνητικές επιβολές. Σε κάθε περίπτωση όμως, η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε αποδεικνύει ότι ο MPC έχει την δυνατότητα να ρυθμίσει το παρόν σύστημα όταν εκείνο διαταράσσεται, είτε πρόκειται για μετρήσιμες διαταραχές είτε πρόκειται για μη μετρήσιμες διαταραχές.

Μάλιστα, στην περίπτωση των μη μετρήσιμων διαταραχών, οι οποίες είναι και οι συνηθέστερες σε τέτοιου είδους συστήματα, εξαιτίας των επιπλέον επιλογών κατά την επεξεργασία του ρυθμιστή (Closed- Loop performance και State Estimation) τα τελικά αποτελέσματα έδειξαν ταχύτερη ρύθμιση και συγχρόνως περισσότερο συντηρητική ρύθμιση σε σχέση με τους ρυθμιστές που διαχειρίζονταν με μετρήσιμες διαταραχές.

3.2.4. Ρύθμιση δύο μεταβλητών εξόδου

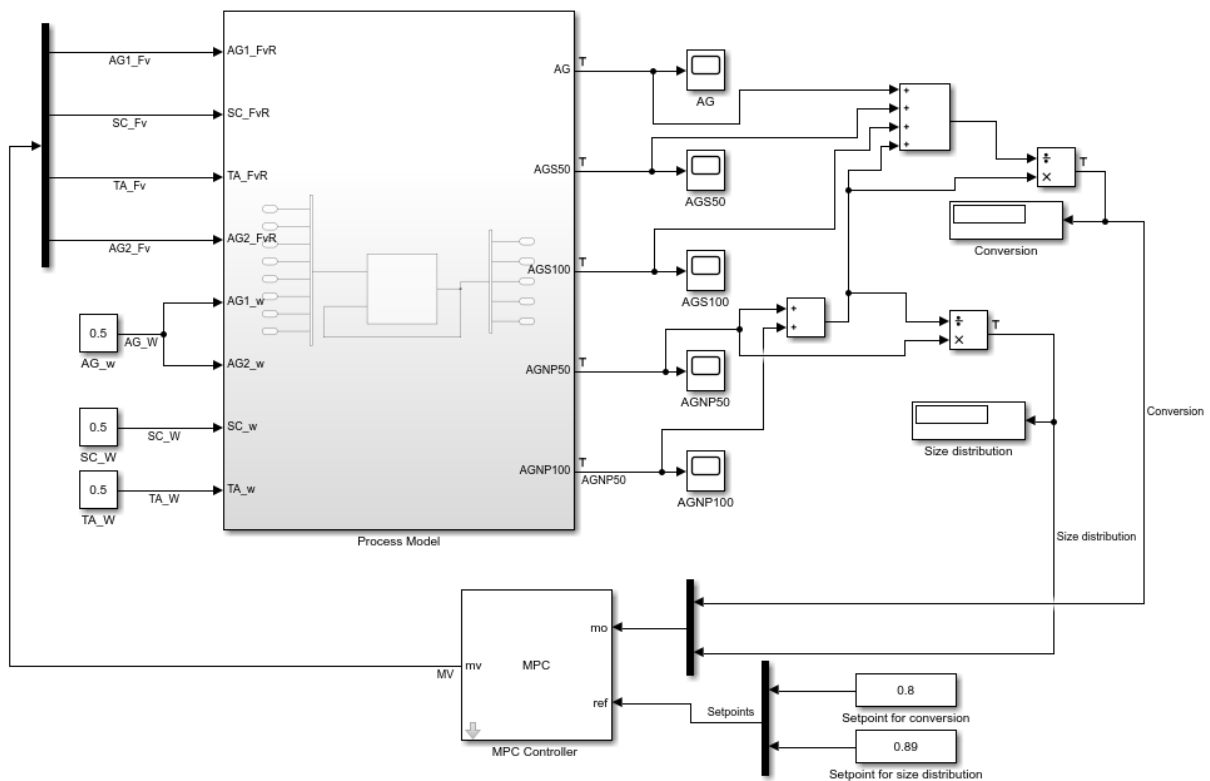
Η παραπάνω ανάλυση δείχνει ότι με το νευρωνικό δίκτυο που έχει αναπτυχθεί υπάρχει δυνατότητα ανάπτυξης λειτουργικού MPC για την ρύθμιση μιας μεταβλητής εξόδου, τόσο στην περίπτωση των μετρήσιμων διαταραχών όσο και στην περίπτωση των μη μετρήσιμων διαταραχών. Έχοντας ως βάση αυτή την εμπειρία, επιχειρείται η ανάπτυξη MPC ο οποίος θα ρυθμίζει ταυτόχρονα δύο μεταβλητές εξόδου, $n_y = 2$. Εξάλλου, η ταυτόχρονη ρύθμιση περισσότερων από μία μεταβλητών με ταυτόχρονη επιβολή χρονοσειράς μεταβολών πολλών μεταβλητών εκ-χειρισμού είναι και ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα του MPC σε σύγκριση με άλλους ρυθμιστές, όπως ο PID.

Οι μεταβλητές που θα επιλεχθούν είναι η **μετατροπή** του Ag σε νανοσωματίδια, ως κλάσμα από το 0 έως το 1, και η **κατανομή** των μεγεθών στα παραγόμενα νανοσωματίδια. Η κατανομή δίνεται ως ο λόγος των AGNP50 προς το σύνολο των ν.σ. Ag και όσο περισσότερο πλησιάζει το 1 τόσο πιο στενή είναι η κατανομή των μεγεθών, δηλαδή τόσο περισσότερα είναι τα επιθυμητά νανοσωματίδια με διάμετρο 50 nm. Η μετατροπή επιλέγεται ως ρυθμιζόμενη μεταβλητή καθώς καθορίζει την δυναμικότητα της διεργασίας ενώ η κατανομή κατατάσσεται στις παραμέτρους που ορίζουν τις προδιαγραφές του προϊόντος. Αναφορά στις δύο μεταβλητές

αυτές έχει γίνει και κατά την περιγραφή της διεργασίας στην οποία αξιοποιήθηκαν ως παράμετροι για την αξιολόγηση των σχεδιαστικών επιλογών.

Οι τιμές τους στο Steady State προέκυψαν περίπου ίσες με 0,8 (ή 80%) για την μετατροπή και 0,89 (ή 89%) για την κατανομή. Σκοπός του ρυθμιστή είναι να επιστρέφει το σύστημα σε αυτές τις τιμές όταν παρατηρείται κάποια διαταραχή ούτως ώστε το τελικό προϊόν να πληροί συγκεκριμένες προδιαγραφές. Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε ξεχωριστή ανάλυση στην περίπτωση των MD και των UD. Σε αυτή την παράγραφο, θα εξεταστούν μόνο οι μη μετρήσιμες διαταραχές (UD) καθώς αποτελούν και την πιο ρεαλιστική περίπτωση διαταραχών σε ένα σύστημα.

Η τελική μορφή του κυκλώματος με το νευρωνικό δίκτυο είναι η ακόλουθη.



Εικόνα 41. Διάγραμμα σύνδεσης δικτύου με MPC για την εκπαίδευση σε UD σε 2 MO

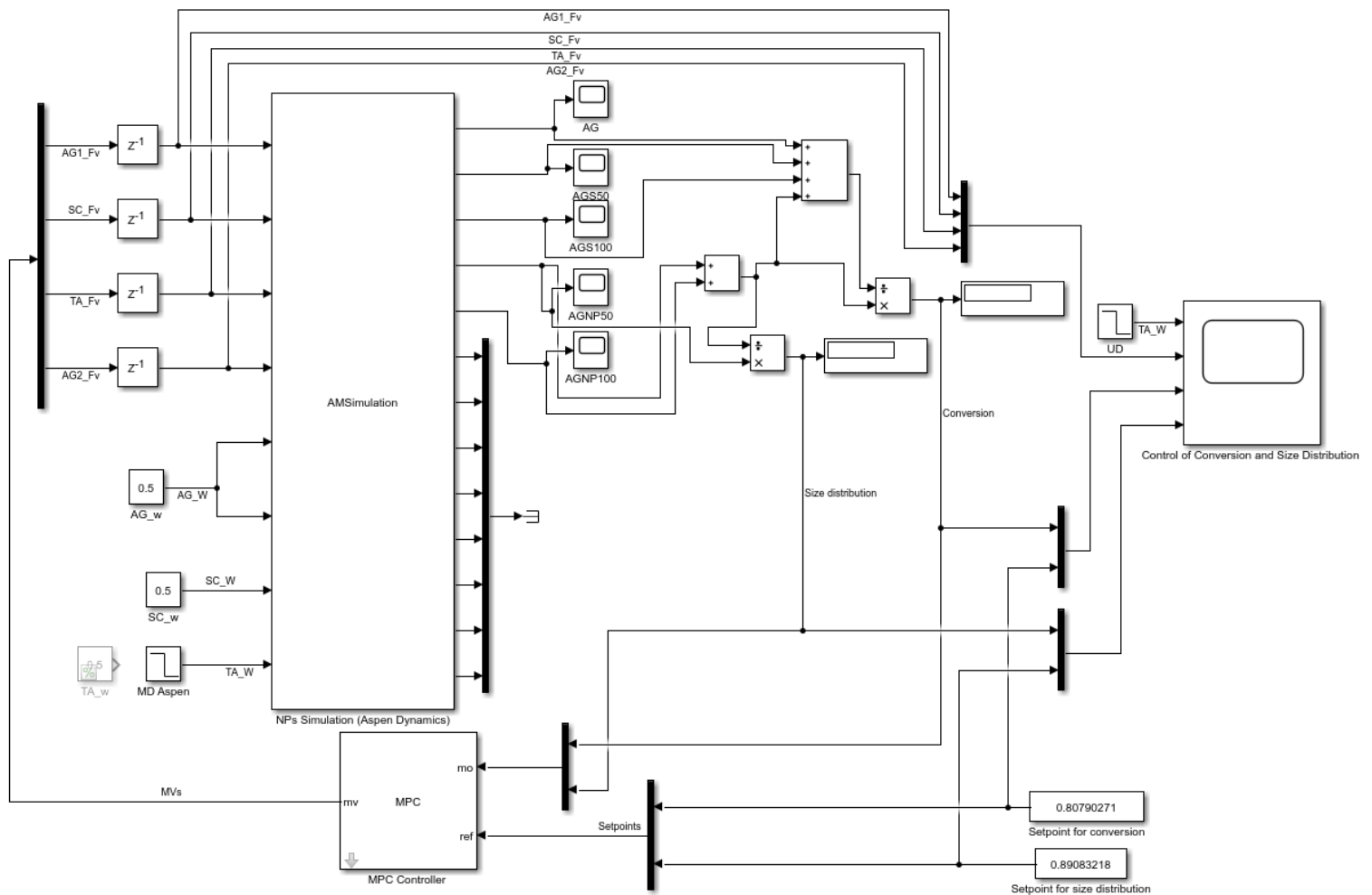
Ο υπολογισμός των δύο MO γίνεται με την βοήθεια των blocks Sum και Product/Divide από τις υπάρχουσες μεταβλητές εξόδου σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις.

$$\text{Μετατροπή} = \frac{\dot{m}_{AGNP50} + \dot{m}_{AGNP100}}{\dot{m}_{AG} + \dot{m}_{AGS50} + \dot{m}_{AGS100} + \dot{m}_{AGNP50} + \dot{m}_{AGNP100}}$$

$$\text{Κατανομή} = \frac{\dot{m}_{AGNP50}}{\dot{m}_{AGNP50} + \dot{m}_{AGNP100}}$$

Οι δύο ΜΟ δίνονται με την βοήθεια του Μιχ στον ρυθμιστή όπως και τα δύο set point τους.

Το αντίστοιχο διάγραμμα για το δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 42. Διάγραμμα σύνδεσης δ.μ. *Aspen Dynamics* με MPC για την εκπαίδευση σε UD σε 2 ΜΟ

Η διαδικασία ρύθμισης είναι η ίδια με εκείνη που αναπτύχθηκε στις δύο προηγούμενες παραγράφους. Η εκπαίδευση του ρυθμιστή γίνεται πάνω στο νευρωνικό δίκτυο και η αξιολόγηση στο δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics*. Αρχικά, ορίζονται οι πληροφορίες για

τις μεταβλητές, γίνεται η γραμμικοποίηση και στην συνέχεια εξετάζεται κάποιο σενάριο. Επιλέγεται ξανά κατά την εκπαίδευση η περίπτωση μη μετρήσιμης διαταραχής +20% στο κλάσμα του νερού στο ρεύμα TA. Και σε αυτή την περίπτωση, εξετάζονται τρεις διαφορετικοί ρυθμιστές με τα χαρακτηριστικά των A,B,Γ που προαναφέρθηκαν.

Η σύγκριση των τριών ρυθμιστών A,B,Γ προκρίνει την επιλογή του A ως την βέλτιστη. Στην συνέχεια, ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία στον ρυθμιστή αυτόν (A1) όπως έγινε και πριν μέσω των μοχλών Closed-Loop Performance και State-Estimation. Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται μία σύγκριση ανάμεσα στα χαρακτηριστικά του τελικού ρυθμιστή (A3) που επιλέγεται και των προγενέστερων μορφών του.

Πίνακας 13. Σύγκριση ρυθμιστή A με τις μεταγενέστερες μορφές του για την ρύθμιση 2 MO παρουσία UD

		Ρυθμιστής	A1	A2	A3
			Ορίζοντας πρόβλεψης	20	20
	Ορίζοντας ρύθμισης	4	4	4	
Βάρη αντικειμενικής συνάρτησης	Μεταβλητές εκ χειρισμού MV	0	0	0	
	Κινήσεις μεταβλητών εκ χειρισμού MV rate weights	0,7389	5,4598	14,8413	
	Ρυθμιζόμενη μεταβλητή MO	0,1353	0,0183	0,0067	
Θόρυβος	Μοντέλο θορύβου Static gain D	u1 u2	u1 u2	u1 u2	
		γ1 0,1 0	γ1 0,01 0	γ1 0,001 0	
		γ2 0 0,1	γ2 0 0,01	γ2 0 0,001	
	Ταχύτητα	Αύξηση →			
	Βαθμός επιθετικότητας	Μείωση →			

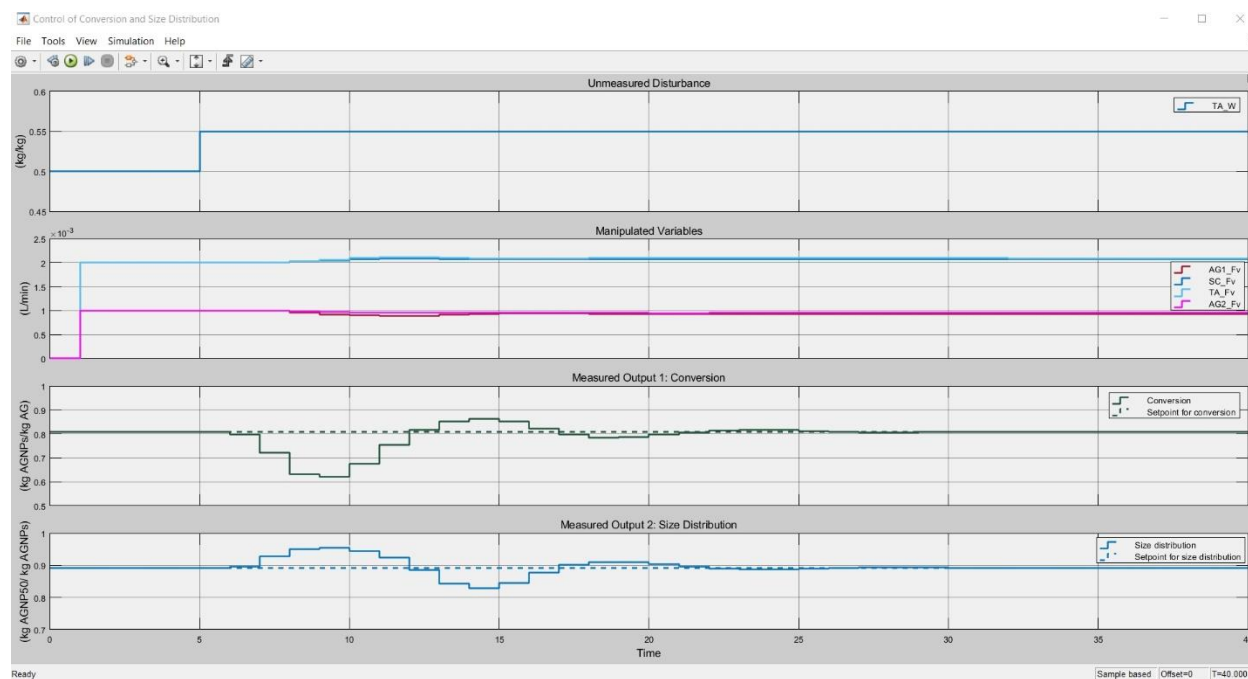
Καθώς αυξάνεται ο βαθμός επεξεργασίας, αυξάνονται τα βάρη για τα MV rates και μειώνονται τα βάρη για τις MO. Παράλληλα, η επίδραση του μοντέλου θορύβου στις διαταραχές εξασθενεί όσο ο ρυθμιστής υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία. Στην περίπτωση των δύο ρυθμιζόμενων μεταβλητών, ο πίνακας D είναι διαστάσεων 2x2 όπως φαίνεται και από τις τιμές στον παρακάτω πίνακα. Το αποτέλεσμα της κατεύθυνσης των αλλαγών πάνω στην

συμπεριφορά του ρυθμιστή αποτυπώνεται στις δύο τελευταίες σειρές του πίνακα. Έτσι, ο τελικός ρυθμιστής που επιλέγεται είναι ο ρυθμιστής A3 του πίνακα 13.

Η αξιολόγηση του ρυθμιστή γίνεται πάνω στο δυναμικό μοντέλο *Aspen Plus Dynamics* και παρουσιάζονται παρακάτω όλα τα πιθανά σενάρια διαταραχών.

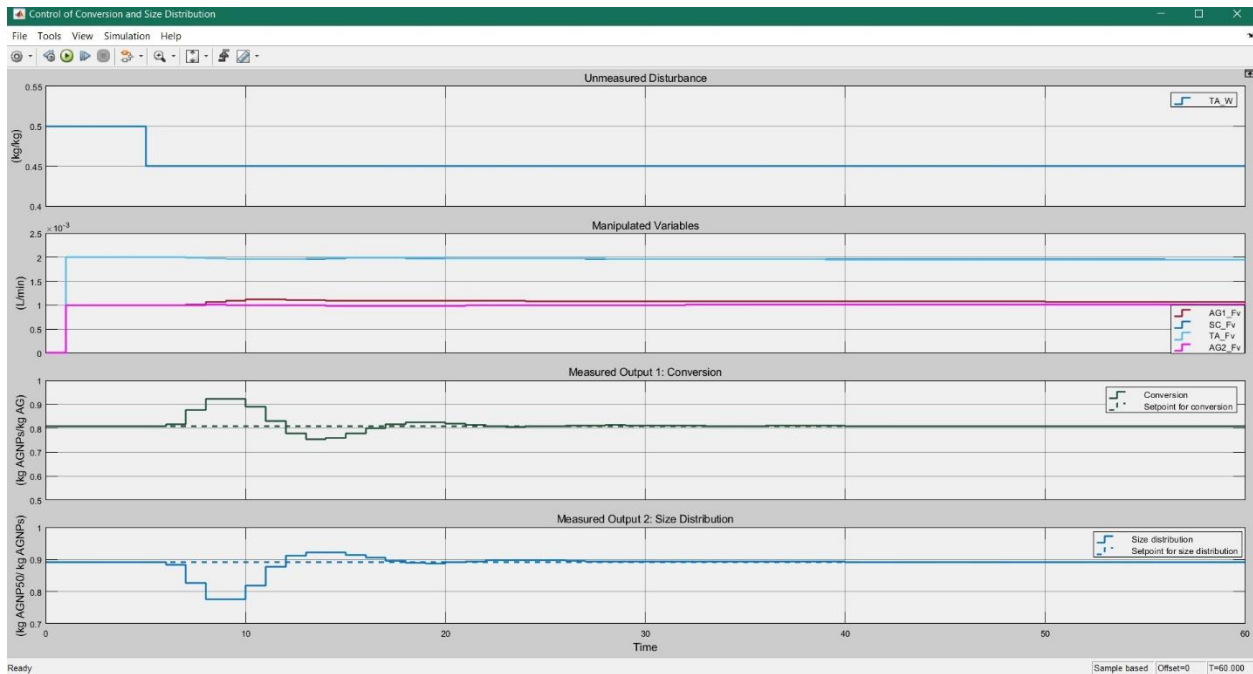
Ρεύμα TA

Μελετάται η αύξηση κατά 10% του νερού στο ρεύμα TA, προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 32. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* με 2 ΜΟ σε UD +10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 40 λεπτά

Αντίστοιχα, μελετάται και η μείωση 10% στο κλάσμα νερού στο ρεύμα TA και παρουσιάζεται το διάγραμμα της επόμενης σελίδας.



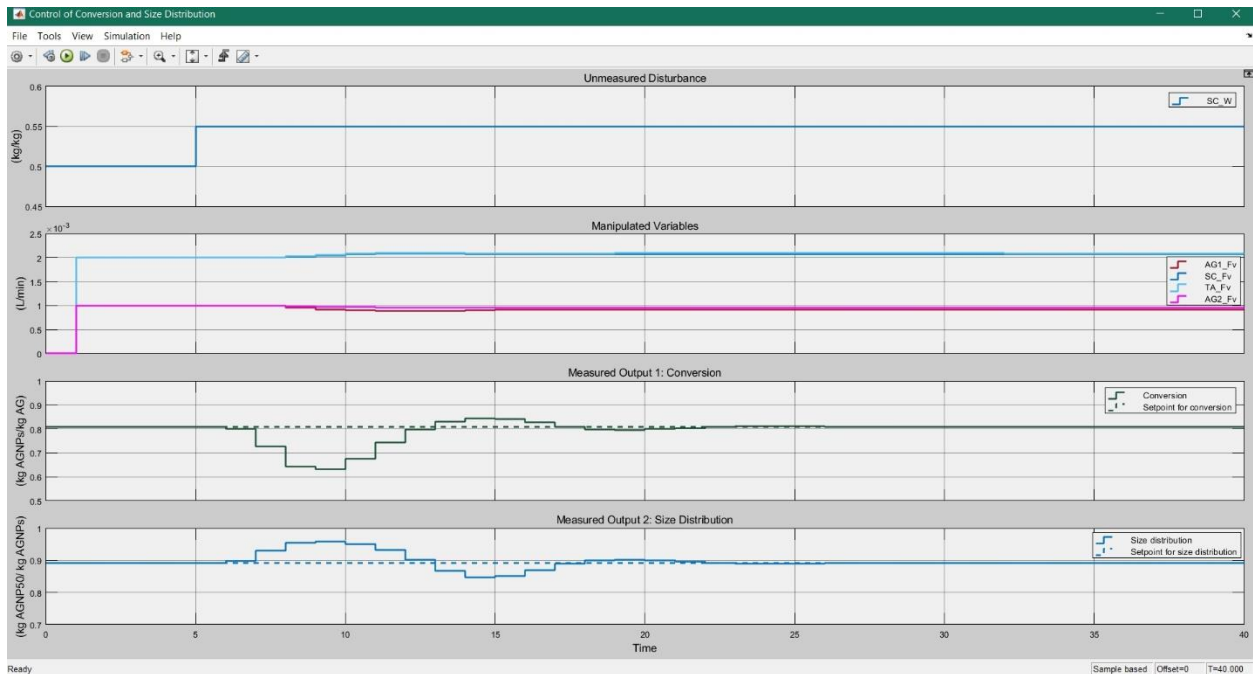
Διάγραμμα 33. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD -10% στο TA_W με τον τελικό ρυθμιστή για 60 λεπτά

Όπως φαίνεται στα δύο παραπάνω διαγράμματα, ο ρυθμιστής ανταποκρίνεται εξαιρετικά και πετυχαίνει τον στόχο του στο διάστημα μιας ώρας χωρίς να υποβάλλει τις μεταβλητές εκ χειρισμού σε απότομες και ακραίες μεταβολές. Συγχρόνως, κατά την διάρκεια της ρύθμισης, οι ρυθμιζόμενες μεταβλητές δεν απομακρύνονται σημαντικά από την επιθυμητή τιμή. Τα στοιχεία αυτά καθιστούν την απόδοση του ρυθμιστή ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Ρεύμα SC

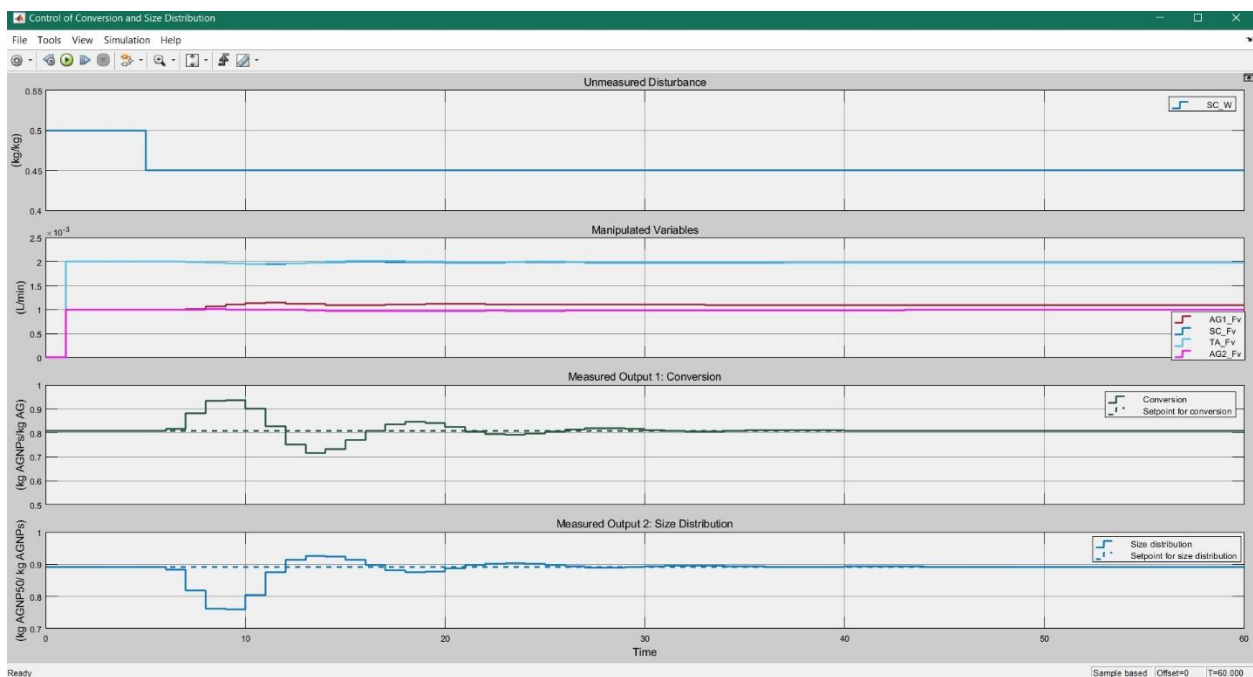
Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα SC από 50% σε 55% (+10%).

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έτσι και τώρα η ρύθμιση επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα και μάλιστα ο συνολικός χρόνος που απαιτείται είναι κοντά στα 30 λεπτά. Παράλληλα, ο ρυθμιστής παρουσιάζεται ιδιαίτερα εύρωστος και πετυχαίνει το στόχο του με πολύ μικρές μεταβολές στις MV.



Διάγραμμα 34. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* με 2 MO σε UD +10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 40 λεπτά

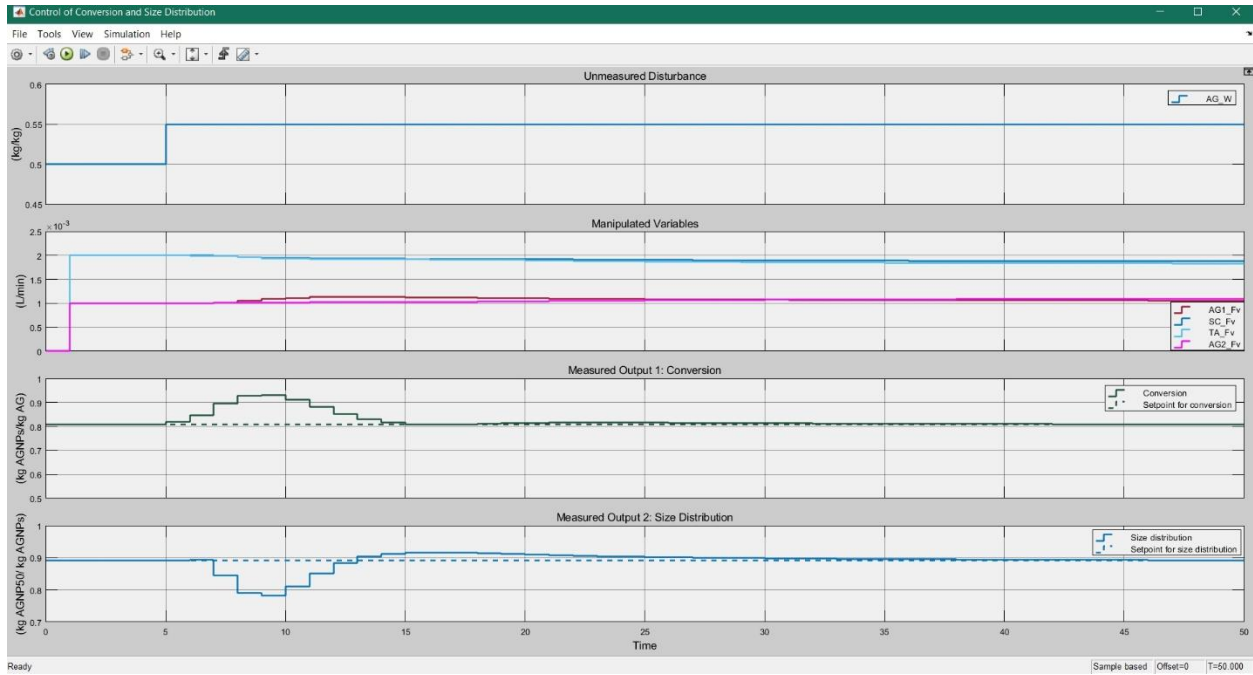
Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα SC από 50% σε 45% (-10%). Παρόμοια εικόνα προκύπτει και από την αντίθετη μεταβολή όπως αυτή φαίνεται παρακάτω.



Διάγραμμα 35. Απόκριση δ.μ. *Aspen Dynamics* με 2 MO σε UD -10% στο SC_W με τον τελικό ρυθμιστή για 60 λεπτά

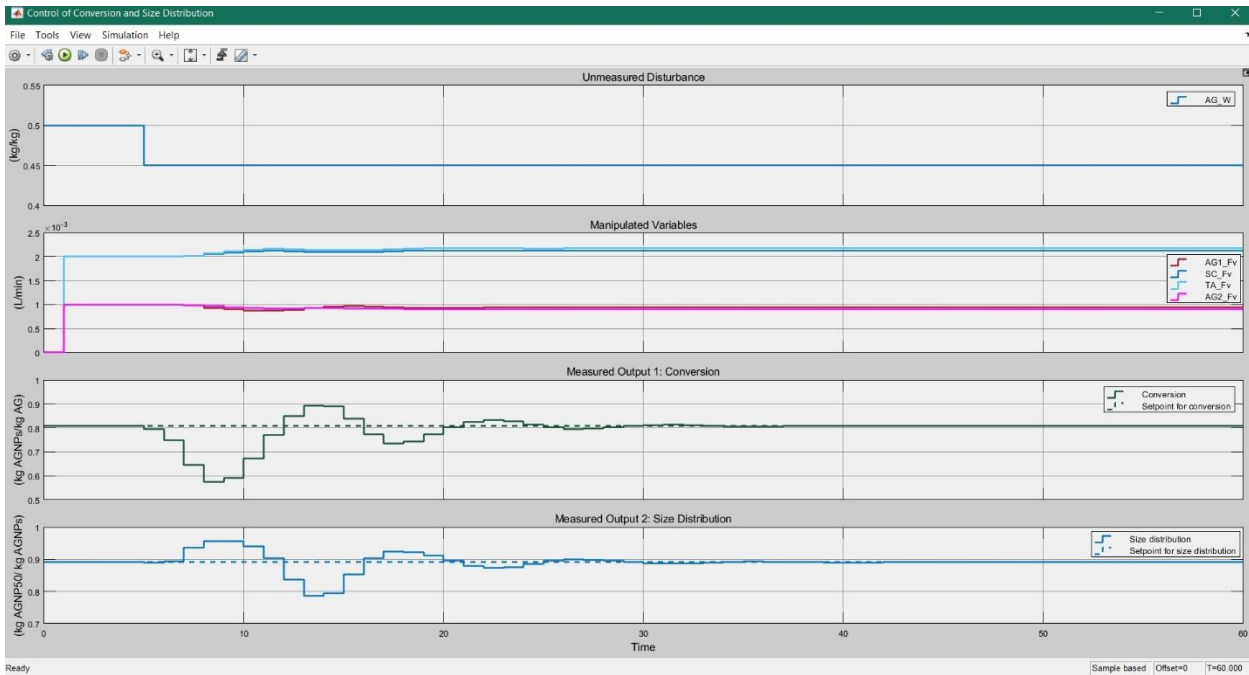
Ρεύμα AG

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα AG από 50% σε 55% (+10%).



Διάγραμμα 36. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD +10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 50 λεπτά

Εξετάζεται η μεταβολή του κλάσματος νερού στο διάλυμα AG από 50% σε 45% (-10%).



Διάγραμμα 37. Απόκριση δ.μ. Aspen Dynamics με 2 MO σε UD -10% στο AG_W με τον τελικό ρυθμιστή για 60 λεπτά

Η ανάλυση συμπληρώνεται με την μελέτη της επίδρασης της σύστασης στο ρεύμα AG η οποία έρχεται να επαναλάβει τις προηγούμενες παρατηρήσεις, υποδεικνύοντας άριστη συμπεριφορά του ρυθμιστή σε οποιοδήποτε είδος ή μέγεθος διαταραχής στο εύρος που εξετάζεται.

Συνοψίζοντας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο MPC όπως εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να διαχειριστεί εξίσου αποτελεσματικά μία ή περισσότερες ρυθμιζόμενες μεταβλητές παρουσία μετρήσιμων ή μη διαταραχών.

Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα ευρήματα και τα αποτελέσματα της παρούσης διπλωματικής εργασίας, η επιλογή της αρχιτεκτονικής MPC για την ρύθμιση ενός συστήματος παραγωγής ναοσωματιδίων Ag κρίνεται επιτυχής. Αναδεικνύεται ότι ο ρυθμιστής MPC μπορεί να διαχειριστεί αποτελεσματικά τη ρύθμιση μιας ή περισσότερων μεταβλητών και είναι σε θέση να απορρίψει την επίδραση τόσο μετρήσιμων όσο μη μετρήσιμων διαταραχών.

Κατά την εκπαίδευση του ρυθμιστή καίριο ρόλο διαδραματίζει η επιλογή των οριζόντων πρόβλεψης και ρύθμισης. Η αύξηση του οριζοντα πρόβλεψης οδηγεί σε περισσότερο εύρωστη αλλά, και πιο συντηρητική ρύθμιση του συστήματος με αργές δυναμικές αποκρίσεις ενώ, η αύξηση του οριζοντα ρύθμισης αυξάνει το υπολογιστικό φορτίο και οδηγεί σε πιο επιθετικές ρυθμιστικές κινήσεις. Επίσης σημαντική η επίδραση των βαρών της αντικειμενικής συνάρτησης. Η αύξηση των βαρών για τις κινήσεις των MV οδηγεί σε πιο προσεκτικό χειρισμό από τον ρυθμιστή ενώ η αύξηση των βαρών για τις ρυθμιζόμενες μεταβλητές θέτει ως πρωταρχικό στόχο την επίτευξη των τιμών στόχων σε όσο το δυνατόν πιο σύντομο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση των μη μετρήσιμων διαταραχών, πρέπει επιπλέον να συυπολογίζεται και η παρουσία του θορύβου. Όσο πιο έντονος είναι ο θόρυβος τόσο πιο αργή είναι η ρύθμιση ενώ, όσο υποβαθμίζεται η σημασία του θορύβου τόσο ενισχύεται η επίδραση του μοντέλου διαταραχών με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας του ρυθμιστή.

Εξίσου σημαντική είναι και η ακρίβεια του προβλεπτικού μοντέλου της διεργασίας το οποίο χρησιμοποιείται από το ρυθμιστή MPC. Η αρχιτεκτονική MPC που εφαρμόστηκε, βασίζεται σε ένα μοντέλο νευρωνικού δικτύου το οποίο γραμμικοποιείται γύρω από το σημείο λειτουργίας που ορίζεται ως η αρχική μόνιμη κατάσταση. Η προσέγγιση αυτή δημιουργεί σφάλματα όσο το σύστημα απομακρύνεται από το σημείο λειτουργίας εξαιτίας της μη γραμμικότητας του μοντέλου. Σε αυτό το γεγονός μπορεί να οφείλεται και η δυνατότητα ταχύτερης ρύθμισης των μη μετρήσιμων διαταραχών σε σύγκριση με της μετρήσιμες, όπως παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση.

Συνοψίζοντας, η προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής νανοσωματιδίων Ag σε περιβάλλον *Aspen Dynamics Plus* και η ενσωμάτωσή της σε περιβάλλον *Simulink-Matlab* καταλήγει σε ένα αποτελεσματικό σύστημα ελέγχου της διεργασίας που είναι ταυτόχρονα και άμεσα εφαρμόσιμο στην πραγματική διεργασία, καθώς η μόνη διαφοροποίηση θα είναι η συλλογή και η ανάλυση πραγματικών δεδομένων λειτουργίας για την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου.

Τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που προέκυψαν ανοίγουν δρόμους για περαιτέρω έρευνα και βελτίωση του συστήματος ελέγχου. Λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη σημασία της ακρίβειας του προβλεπτικού μοντέλου στην απόδοση του ρυθμιστή MPC, προτείνεται να διερευνηθεί η εφαρμογή και άλλων τεχνικών μηχανικής μάθησης για την εκπαίδευση των μοντέλων. Παράλληλα, συστήνεται η μελέτη εφαρμογής μη γραμμικού MPC, στον οποίο το μη γραμμικό προβλεπτικό μοντέλο ενσωματώνεται στη λειτουργία του ρυθμιστή MPC για την πρόβλεψη της μελλοντικής δυναμικής συμπεριφοράς, χωρίς δηλαδή να παρεμβάλλεται η διαδικασία της γραμμικοποίησης. Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη το σημαντικό πρόσθετο υπολογιστικό φορτίο που προκύπτει από την ανάγκη επίλυσης ενός μη γραμμικού προβλήματος βελτιστοποίησης σε πραγματικό χρόνο και η πιθανή αδυναμία σύγκλισης στο ολικό βέλτιστο.

Βιβλιογραφία

- [1] Sonika Dawadi, Saurav Katuwal, Aakash Gupta, Uttam Lamichhane, Ranjita Thapa, Shankar Jaisi, Ganesh Lamichhane, Deval Prasad Bhattarai, Niranjana Parajuli, "Current Research on Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2021, p. 23, 8 February 2021.
- [2] Neus G. Bastús, Florind Merkoçi, Jordi Piella, Victor Puntes, "Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties," *CHEMISTRY OF MATERIALS*, no. 26, pp. 2836-2846, 21 March 2014.
- [3] Xi-Feng Zhang, Zhi-Guo Liu, Wei Shen, and Sangiliyandi Gurunathan, "Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 17, no. 9, 13 September 2016.
- [4] Sangiliyandi Gurunathan, Jae Woong Han, Deug-Nam Kwon, Jin-Hoi Kim, "Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, 31 July 2014.
- [5] Li Xu, Yi-Yi Wang, Jie Huang, Chun-Yuan Chen, Zhen-Xing Wang, Hui Xie, "Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety," *THERANOSTICS*, vol. 10, no. 20, pp. 8996-9031, 11 July 2020.
- [6] Sangiliyandi Gurunathan, Jung Hyun Park, Jae Woong Han, Jin-Hoi Kim, "Comparative assessment of the apoptotic potential of silver nanoparticles synthesized by *Bacillus tequilensis* and *Calocybe indica* in MDA-MB-231 human breast cancer cells: targeting p53 for anticancer therapy," *International J Nanomedicine*, vol. 10, no. 4203, p. 22, 29 June 2015.
- [7] Ebtessam S Al-Sheddi, Nida N Farshori, Mai M Al-Oqail, Shaza M Al-Massarani, Quaiser Saquib, Rizwan Wahab, Javed Musarrat, Abdulaziz A Al-Khedhairi, Maqsood A Siddiqui, "Anticancer Potential of Green Synthesized Silver Nanoparticles Using Extract of *Nepeta deflersiana* against Human Cervical Cancer Cells (HeLa)," *Bioinorg Chem Appl.*, 1 November 2018.
- [8] Yu-Guo Yuan, Qiu-Ling Peng, Sangiliyandi Gurunathan, "Silver nanoparticles enhance the apoptotic potential of gemcitabine in human ovarian cancer cells: combination therapy for effective cancer treatment," *Int J Nanomedicine*, vol. 12, pp. 6487-6502, 15 September 2017.
- [9] Sangiliyandi Gurunathan, Muhammad Qasim, Chanhyeok Park, Hyunjin Yoo, Jin-Hoi Kim, Kwonho Hong, "Cytotoxic Potential and Molecular Pathway Analysis of Silver Nanoparticles in Human Colon Cancer Cells HCT116," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 19, no. 8, 2 August 2018.
- [10] Nafiseh Nafisi Fard, Hassan Noorbazargan, Amir Mirzaie, Mojtaba Hedayati Ch, Zeinab Moghimiyani, Arian Rahimi, "Biogenic synthesis of AgNPs using *Artemisia oliveriana* extract and

- their biological activities for an effective treatment of lung cancer," *Artificial cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 46, pp. 1047-1058, 27 November 2018.
- [11] Fatemeh Tavakoli, Rana Jahanban-Esfahlan, Khaled Seidi, Masoumeh Jabbari, Ramezan Behzadi, Younes Pilehvar-Soltanahmadi, Nosratollah Zarghami , "Effects of nano-encapsulated curcumin-chrysin on telomerase, MMPs and TIMPs gene expression in mouse B16F10 melanoma tumour model," *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 46, pp. 75-86, 1 April 2018.
- [12] Dávid Kovács , Nóra Igaz, Csilla Keskeny, Péter Bélteky, Tímea Tóth, Renáta Gáspár, Dániel Madarász, Zsolt Rázga, Zoltán Kónya, Imre M Boros, Mónika Kiricsi, "Silver nanoparticles defeat p53-positive and p53-negative osteosarcoma cells by triggering mitochondrial stress and apoptosis," *Scientific Reports*, 13 June 2016.
- [13] Rahul R. Gadkari, S. Wazed Ali, R. Alagirusamy, Apurba Das, "Silver Nanoparticles in Water Purification: Opportunities and Challenges," *Modern Age Environmental Problems and their Remediation*, pp. 229-237, 11 October 2017.
- [14] J. G. Fernández, C. A. Almeida, M. A. Fernández-Baldo, E. Felici, J. Raba, and M. I. Sanz, "Development of nitrocellulose membrane filters impregnated with different biosynthesized silver nanoparticles applied to water purification," *Talanta*, vol. 146, pp. 237-243, 2016.
- [15] V. Vinod Kumar, Savarimuthu Philip Anthony, "Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for Cd²⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺ ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 191, pp. 31-36, February 2014.
- [16] Oluwatobi S. Oluwafemi, John Leo Anyik, Nkosingiphile Excellent Zikalala, El Hadji Mamour Sakho, "Biosynthesis of silver nanoparticles from water hyacinth plant leaves extract for colourimetric sensing of heavy metals," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 20, October 2019.
- [17] Federico Mochi, Luca Burratti, Ilaria Fratoddi, Iole Venditti, Chiara Battocchio, Laura Carlini, Giovanna Iucci, Mauro Casalboni, Fabio De Matteis, Stefano Casciardi, Silvia Nappini, Igor Pis, Paolo Proposito, "Plasmonic Sensor Based on Interaction between Silver Nanoparticles and Ni²⁺ or Co²⁺ in Water," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, p. 488, 2 July 2018.
- [18] Ezzeldin Ibrahim, Hatem Fouad, Muchen Zhang, Yang Zhang, Wen Qiu, Chengqi Yane, Bin Li, Jianchu Mo and Jianping Chen, "Biosynthesis of silver nanoparticles using endophytic bacteria and their role in inhibition of rice pathogenic bacteria and plant growth promotion," *RSC Advances*, vol. 9, no. 50, pp. 29293-29299, September 2019.
- [19] Madhuree Kumari, Shipra Pandey, Arpita Bhattacharya, Aradhana Mishra, C S Nautiyal, "Protective role of biosynthesized silver nanoparticles against early blight disease in *Solanum lycopersicum*," *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 121, pp. 216-225, 2017.
- [20] M. M. G. Fouda, N. R. Abdelsalam, M. E. El-Naggar et al, "Impact of high throughput green synthesized silver nanoparticles on agronomic traits of onion," *International Journal of Biological Nanomaterials*, vol. 149, pp. 1304-1317, 15 April 2020.

- [21] Jianshen An, Min Zhang, Shaojin Wang, JumingTang, "Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 41, no. 6, pp. 1100-1107, July 2008.
- [22] Megha A. Deshmukh, Byeong-Cheol Kang, Tae-Jun Ha , "Non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on polyaniline/reduced-graphene-oxide nanocomposites functionalized with silver nanoparticles," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 15, pp. 5112-5123, 9 March 2020.
- [23] Asim Ali Yaqoob, Khalid Umar, Mohamad Nasir Mohamad Ibrahim , "Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review," *Applied Nanoscience*, vol. 10, pp. 1369-1378, 13 March 2020.
- [24] Kholoud M.M.Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, Reda A.A.Ammar, "Synthesis and applications of silver nanoparticles," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 135-140, July 2010.
- [25] Alessandro Chiolerio, Krishna Rajan, Ignazio Roppolo, Annalisa Chiappone, "Silver nanoparticle ink technology: State of the art," *Nanotechnology, Science and Applications*, vol. 9, no. 1, January 2016.
- [26] E.R. Balasooriya, C. D. Jayasinghe, P. Udagama, U.A. Jayawardena, R.W.D.Ruwanthika, Rohini M. de Silva and Preethi V.Udagama, "Honey Mediated Green Synthesis of Nanoparticles: New Era of Safe Nanotechnology," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, pp. 1-10, 2017.
- [27] Sina Kaabipour, Shohreh Hemmati, "A review on the green and sustainable synthesis of silver," *Beilstein J. Nanotechnology*, vol. 12, pp. 102-136, 25 January 2021.
- [28] Olga Długosz and Marcin Banach, "Continuous Production of Silver Nanoparticles and Process Control," *Journal of Cluster Science* , vol. 30, pp. 541-552, 15 May 2019.
- [29] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 15, pp. 7610-7630, 8 July 2014.
- [30] Vikas Hakke, Shirish Sonawane ,Sambandam Anandan,Shriram Sonawane and Muthupandian Ashokkumar, "Process Intensification Approach Using Microreactors for Synthesizing Nanomaterials—A Critical Review," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 1, p. 98, 4 January 2021.
- [31] Jin Chang and Eric R. Waclawik, "Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media," *RSC Advances*, vol. 4, no. 45, pp. 23505-23527, 14 May 2014.
- [32] Haley E. Sandoe, Murielle A. Watzky, Steven A. Diaz, "Experimental probes of silver metal nanoparticle formation kinetics: Comparing indirect versus more direct methods," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 51, no. 11, pp. 861-871, 4 September 2019.

- [33] Zannatul Ferdous and Abderrahim Nemmar, "Health Impact of Silver Nanoparticles: A Review of the Biodistribution and Toxicity Following Various Routes of Exposure," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 7, p. 2375, 30 March 2020.
- [34] Matthew Charles Stensberg, Qingshan Wei, Eric Scott McLamore, David Marshall Porterfield, Alexander Wei and María Soledad Sepúlveda, "Toxicological studies on silver nanoparticles: challenges and opportunities in assessment, monitoring and imaging," *Nanomedicine (Lond)*, vol. 6, no. 5, pp. 879-898, July 2011.
- [35] Su-juan Yu, Yong-guang Yin and Jing-fu Liu, "Silver nanoparticles in the environment," *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 15, no. 1, pp. 78-92, 2013.
- [36] Bruno Pinho and Laura Torrente-Murciano, "Dial-A-Particle: Precise Manufacturing of Plasmonic Nanoparticles Based on Early Growth Information—Redefining Automation for Slow Material Synthesis," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 32, 11 July 2021.
- [37] Ke-Jun Wu and Laura Torrente-Murciano, "Continuous synthesis of tuneable sized silver nanoparticles via a tandem seed-mediated method in coiled flow inverter reactors," *Reaction Chemistry Engineering*, no. 3, pp. 267-276, 26 April 2018.
- [38] Iqbal M. Ismail, Hassan A. Ewais, "Mechanistic and kinetic study of the formation of silver nanoparticles by reduction of silver(I) in the presence of surfacants and macromolecules," *Transition Metal Chemistry*, vol. 40, pp. 371-378, 18 March 2015.
- [39] H. A. Ewais, "Kinetics and mechanism of the formation of silver nanoparticles by reduction of silver (I) with maltose in the presence of some active surfactants in aqueous medium," *Transition Metal Chemistry*, vol. 39, pp. 487-493, 6 April 2014.
- [40] Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, F.M. Al-Nowaiser, A.Y.Obaid, A.O.Al-Youbi, ZaheerKhan, "Formation and characterization of surfactant stabilized silver nanoparticles: A kinetic study," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 67, no. 2, pp. 230-237, 1 December 2008.
- [41] S. A.Diaz, "Kinetic Study of Silver Nanoparticle Formation," *Ursidae: The Undergraduate Research Journal at the University of Colorado*, vol. 6, no. 2, April 2019.
- [42] H. S. Fogler, Μηχανική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Αντιδραστήρων, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2018.
- [43] Dale E. Seborg, Thomas F. Edgar, Duncan A. Mellichamp, Francis J. Doyle II, Model Predictive Control, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc, 2011, pp. 123, 386-408.
- [44] Alberto Bemporad, N. Lawrence Ricker and Manfred Morari, Model Predictive Control Toolbox, User's Guide, Mathworks, 2021.
- [45] J. Chen, "Neural Network," Investopedia, 2020.
- [46] T. Shah, "About Train, Validation and Test Sets in Machine Learning," 2017.

- [47] S. Joe Qin, Thomas A. Badgwell, "A survey of industrial model predictive control technology," *Control Engineering Practice*, vol. 11, pp. 733-764, 2003.
- [48] M. P. Martin, "Introduction to MPC Controllers," in *Economic Model Predictive Controllers in Micro-grid with Hydrogen Storage*, Seville, 2013, pp. 21-25.
- [49] Eduardo F. Camacho, Carlos Bordons Alba, *Model Predictive Control*, Springer, 2007.
- [50] Carlos E. Garcia, David M. Prett and Manfred Morari, "Model Predictive Control: Theory and Practice - a Survey," *Automatica*, vol. 25, no. 3, pp. 335-348, May 1989.
- [51] S. Joe Qin, Thomas A. Badgwell, "A survey of industrial model predictive control technology," *Control Engineering Practice*, vol. 11, no. 7, pp. 733-764, 2003.
- [52] K. Kruger, M. Rode, R. Franke, "Optimal control for fast boiler start-up based on a nonlinear model and considering the thermal stress on thick-walled components," *Proceedings of the 2001 IEEE International Conference on Control Applications (CCA'01)*, September 2001.
- [53] Phillip Hyatt, Marc D. Killpack, "Real-Time Nonlinear Model Predictive Control of Robots Using a Graphics Processing Unit," *IEEE Robotics and Automation Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 1468-1475, April 2020.
- [54] J. Helmlinger, C. Sengstock, C. Groß-Heitfeld, C. Mayer, T. A. Schildhauer, M. Köllerb, M. Epple, "Silver nanoparticles with different size and shape: equal cytotoxicity, but different antibacterial effects," *RSC Advances*, vol. 6, no. 22, pp. 18490-18501, 9 February 2016.
- [55] N. G. Khlebtsov, L. A. Trachuk and A. G. Mel'nikov, "The effect of the size, shape, and structure of metal nanoparticles on the dependence of their optical properties on the refractive index of a disperse medium," *Optics and Spectroscopy volume*, vol. 98, pp. 77-83, January 2005.
- [56] Li Xu, Yi-Yi Wang, Jie Huang, Chun-Yuan Chen, Zhen-Xing Wang and Hui Xie, "Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety," *Theranostics*, vol. 10, no. 20, pp. 8996-9031, 11 July 2020.
- [57] A. A. Lytkina, N. V. Orekhova & A. B. Yaroslavtsev, "Methanol Steam Reforming in Membrane Reactors," *Petroleum Chemistry*, vol. 58, pp. 911-922, 12 October 2018.
- [58] Surbhi Soni, Loveleen Sharma, Priya Meena, Shantanu Roy, K.D.P.Nigam, "Compact coiled flow inverter for process intensification," *Chemical Engineering Science*, vol. 193, pp. 312-324, 16 January 2019.
- [59] E. Saletovic, "APM(Simple MPC) vs PID - Detailed Comparison," *International Journal of Advanced Computer Research*, vol. 4, no. 14, pp. 26-31, 14 March 2014.
- [60] Y.A.Eremin, "Scattering Theory," in *Optics*, Moscow, 2005, pp. 326-330.