

Μοντελοποίηση μη συμβατικών ρευμάτων  
στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας-  
Ανάλυση ρευμάτων Υδροθερμικής  
Υγροποίησης Αστικών Λυμάτων

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο



Ιωάννης Ασλάνογλου

Τομέας II  
Ανάλυση, Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Διεργασιών και Συστημάτων  
Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΙΟΥΝΙΟΣ 2022

# Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πρόταση μίας μεθόδου μοντελοποίησης μη συμβατικών ρευμάτων με χρήση αλγορίθμων βελτιστοποίησης καθώς και η μελέτη της εφαρμογή της στην βιοχημική διεργασία «Υδροθερμική Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων. Το μοντέλο αναπτύσσεται ως πρόβλημα βελτιστοποίησης και επιχειρείται να λυθεί με την χρήση ντετερμινιστικών και στοχαστικών αλγορίθμων.

Συγκεντρώθηκαν πειραματικά δεδομένα σχετικά με την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των ρευμάτων της διεργασίας, από διάφορες μελέτες που ανήκουν στην διεθνή βιβλιογραφία. Δεδομένου ότι ειδικά για την λυματολάσπη, η σύσταση της μπορεί να αλλάξει δραστικά από μέρος σε μέρος, τα παραπάνω δεδομένα λήφθηκαν κατά μέσο όρο. Τα δεδομένα αυτά, τροφοδοτήθηκαν στο μοντέλο έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η βελτιστοποίηση των ρευμάτων και εν τέλει να εκτιμηθεί η συνολική ποσότητα καυσίμου που δύναται να παραχθεί.

Όσον αφορά την δομή της εργασίας, στην αρχή πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις πιο κοινές μεθόδους μοντελοποίησης διεργασιών. Αφού γίνει μια εισαγωγή στην μαθηματική βελτιστοποίηση, παρουσιάζονται οι τέσσερις αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο και ύστερα η μορφή του προβλήματος που καλούνται να λύσουν. Στο τέλος, γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.

Στο Παράρτημα, υπάρχει η υλοποίηση του μοντέλου αυτού σε περιβάλλον Matlab καθώς και συγκεντρωτικοί πίνακες για όλα τα αποτελέσματα που παράχθηκαν.

Συνολικά, βέλτιστα αποτελέσματα απέδωσε ο Διαδοχικός Τετραγωνικός Προγραμματισμός (Sequential Quadratic Programming).

Λέξεις Κλειδιά: Μη Συμβατικά Ρεύματα, Μοντελοποίηση, Βελτιστοποίηση, Matlab, Υδροθερμική Επεξεργασία

# Abstract

The primary aim of this thesis is to introduce a method of non-conventional streams modelling and study its implementation in the biochemical process Hydrothermal Liquefaction (HTL) of Sewage Sludge. Modelling is accomplished through multi-objective optimization with 4 different algorithms.

In this thesis, experimental data have been gathered regarding the quantitative and qualitative composition of HTL streams, from various reports of the international literature. Given that, especially for sewage sludge its composition can radically differ depending on where it is being gathered from, the above mentioned data has undergone some normalization. This data is imported into the model and eventually the amount of liquid fuel that can be produced via this process is predicted.

As for the structure of the thesis, firstly a literature review regarding common methods of process modelling is carried out. Then, an introduction into mathematical optimization is being held. Afterwards, the four algorithms used in this model along with the methodology and the type of problem that they are set to solve are presented. Lastly, the results are demonstrated and discussed. The implementation of the problem in Matlab along with all the all the results produced by the model, are presented in the Appendix . The overall optimal results were given by the SQP algorithm (Sequential Quadratic Programming).

Keywords: Non-Conventional Streams, Modelling, Optimization, Matlab,, Hydrothermal Liquefaction

# Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αντώνη Κοκόση για την υποστήριξη του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας το θέμα αυτό. Οι γνώσεις του στον τομέα της μαθηματικής βελτιστοποίησης και μοντελοποίησης διεργασιών είναι πραγματικά εντυπωσιακές και βοήθησαν αρκετά στην εκπόνηση της εργασίας. Τον ευχαριστώ επίσης και για τον χρόνο και την υπομονή που έδειξε καθ' όλη την διάρκεια αυτού του χρόνου.

Δεν θα μπορούσα βέβαια να μην αναφερθώ στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Πανεπιστημίου του Aarhus, κ. Κωνσταντίνο Αναστασάκη για την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγησή του στα θέματα της υδροθερμικής επεξεργασίας, χωρίς την οποία δεν θα μπορούσα να ανταπεξέλθω στις απαιτήσεις της ερευνητικής διαδικασίας.

# Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract .....	2
Ευχαριστίες.....	3
Περιεχόμενα.....	4
1. Εισαγωγή .....	8
1.1 Το ενεργειακό τοπίο .....	8
1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση .....	9
1.3 Μη συμβατικά ρεύματα και προβλήματα αναπαράστασης .....	11
1.4 Μορφές Βιομάζας .....	12
2. Ερευνητικό πλαίσιο .....	13
2.1 Ερευνητικές προκλήσεις .....	13
2.2 Διεργασία αναφοράς .....	14
2.2.1 Μηχανισμοί αντιδράσεων.....	16
2.2.2 Αναβάθμιση Βιοαργού .....	19
2.2.3 Κλασματική απόσταξη.....	21
2.3 Τεχνική επίλυσης.....	24
3. Προτυποποίηση ρευμάτων με τεχνικές βελτιστοποίησης.....	25
3.1 Εισαγωγικές έννοιες.....	25
3.2 Θερμοδυναμικά πρότυπα ρευμάτων.....	28
3.3 Στοχαστικοί αλγόριθμοι .....	31
3.3.1 Αλγόριθμος Πυγολαμπίδας.....	31
3.3.2 Αλγόριθμος Βελτιστοποίησης Σμήνους Σωματιδίων .....	34
3.4 Ντετερμινιστικοί αλγόριθμοι .....	38
3.4.1 Διαδοχικός τετραγωνικός προγραμματισμός .....	38
3.4.2 Ελάχιστα τετράγωνα.....	40
4. Μεθοδολογία .....	44
4.1 Πρόβλημα αναπαράστασης .....	44
4.2 Μαθηματική διατύπωση και αντικειμενική συνάρτηση .....	45
4.3 Χαρακτηρισμός προβλήματος και υλοποίηση.....	49
5. Αποτελέσματα .....	52
5.1 Γενικά.....	52
5.2 Βιομάζα.....	52
5.3 Βιοαργό .....	54
5.4 Αναβαθμισμένο βιοαργό .....	57

6. Συμπεράσματα .....	63
Βιβλιογραφία .....	66
Παράρτημα Α.....	72
Λίστα Πινάκων.....	72
Λίστα Σχημάτων .....	73
Παράρτημα Β. Αναφορές κώδικα .....	74
Αλγόριθμος Πυγολαμπίδας.....	74
Ψευδοκώδικας .....	74
Μέθοδος Λειτουργίας .....	74
Υλοποίηση του αλγορίθμου .....	75
Διαδοχικός τετραγωνικός προγραμματισμός .....	77
Ψευδοκώδικας .....	77
Υλοποίηση του αλγορίθμου .....	77
Βελτιστοποίηση Σμήνους Σωματιδίων.....	81
Ψευδοκώδικας .....	81
Υλοποίηση του αλγορίθμου .....	82
Ελάχιστα τετράγωνα .....	84
Υλοποίηση του αλγορίθμου .....	84
Σύνοψη τρόπου λειτουργίας του μοντέλου.....	85
Παράρτημα Γ. Αποτελέσματα Βελτιστοποίησης.....	86

# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Το ενεργειακό τοπίο

Από τη Βιομηχανική Επανάσταση, η κοινωνία και η τεχνολογία αναπτύχθηκαν ραγδαία με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, με αποτέλεσμα να επιδεινωθεί το φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το διοξείδιο του άνθρακα που εκπέμπεται από την καύση ορυκτών καυσίμων θεωρείται ένας από τους κύριους συντελεστές του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο έχει πολλές σοβαρές συνέπειες. Συγκεκριμένα, το λιώσιμο των πάγων της Αρκτικής προκαλεί άνοδο της στάθμης της θάλασσας, μείωση της έκτασης της ξηράς, και συχνή εμφάνιση τυφώνων και ισχυρών βροχοπτώσεων. Επιπλέον, η άνοδος της παγκόσμιας θερμοκρασίας οδηγεί σε βιολογική εξάλειψη και έντονες δασικές πυρκαγιές. Οι πρόσφατες προσπάθειες για τη μείωση της εξάρτησης από τους πόρους ορυκτών καυσίμων ενέπνευσαν τους επιστήμονες να αναζητήσουν νέες διαθέσιμες πηγές ενέργειας. Για την αντιμετώπιση των σύγχρονων ενεργειακών απαιτήσεων της κοινωνίας, πολυάριθμες μελέτες έχουν διερευνηθεί σχετικά με τη χρήση καθαρών, βιώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, η διαθεσιμότητα και η ένταση της ηλιακής και της αιολικής ενέργειας καθορίζεται από τις καιρικές συνθήκες, γεγονός που οδηγεί σε ασταθή αποτελέσματα. Ομοίως, η παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας επηρεάζεται από την υδρολογία και τη γεωμορφολογία της εκάστοτε περιοχής. Στην αντίπερα όχθη, οι πηγές ενέργειας που προέρχονται από βιομάζα δεν αντιμετωπίζουν καμία από αυτές τις αδυναμίες. Η βιομάζα είναι φυτικό ή ζωικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας ή ως πρώτη ύλη σε διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες παραγωγής. Τα πιο αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα της χρήσης βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς είναι η αφθονία, η διαθεσιμότητα και η ουδέτερη ως προς τον άνθρακα φύση της. Αυτό σημαίνει ότι το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης, εκπέμπεται κατά την καύση των βιοκαυσίμων, με αποτέλεσμα η συνολική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα να είναι μηδενική (αυτή η πτυχή συμβάλλει στον μετριασμό του φαινομένου του θερμοκηπίου). Το καύσιμο που παράγεται με τη χρήση βιομάζας ονομάζεται βιοκαύσιμο, το οποίο μπορεί να ταξινομηθεί ως βιοκαύσιμο πρώτης ή δεύτερης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς (1G) εξάγονται κυρίως από καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα και άλλες καλλιέργειες. Αυτοί οι πόροι υπάρχουν σε σχετική αφθονία, με αποτέλεσμα χαμηλότερη ενεργειακή απαίτηση για την συγκομιδή τους. Ωστόσο, η καλλιέργεια αυτών των πόρων μπορεί να επιβαρυνθεί με υψηλές τιμές λόγω του ανταγωνισμού με την καλλιέργεια

για παραγωγή τροφίμων. Λύση στο θέμα αυτό δίνουν τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, τα οποία χρησιμοποιούν μη βρώσιμα φυτά ως πρώτη ύλη (μη ανταγωνιστική με τα τρόφιμα) όπως κυτταρίνη, λιγνίνη και αστικά απόβλητα, και έχουν προσελκύσει την προσοχή τα τελευταία χρόνια. Ένα μειονέκτημα όμως που συνδέεται με τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς είναι η υψηλή ενεργειακή δαπάνη που απαιτείται για τη συγκομιδή του υλικού. Κατά συνέπεια, μια σημαντική πτυχή της χρήσης βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς περιλαμβάνει την αναζήτηση μεθόδων για την αποτελεσματική εξαγωγή περισσότερων χρήσιμων ουσιών από μικρές ποσότητες πρώτων υλών.

## 1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Υπάρχουν αρκετές μελέτες οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την μοντελοποίηση διεργασιών διαχείρισης (handling) και μετατροπής βιομάζας. Οι περισσότερες όμως εστιάζουν στην μοντελοποίηση με χρήση προγραμμάτων προσομοίωσης διεργασιών (π.χ. AspenPlus), ενεργειακής ολοκλήρωσης γενικότερης τεχνο – οικονομικής ανάλυσης. Επίσης, αν χρησιμοποιηθούν ενώσεις για να προσομοιώσουν κάποιο ρεύμα, αυτές συνήθως επιλέγονται από κάποιες αναλυτικές μεθόδους όπως η GC-MS (αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας), μέθοδος όμως που επιφέρει κάποιους περιορισμούς. Δεν δύναται να αναγνωριστούν ενώσεις αρκετά βαριές ( $MW > 500$ ) και έτσι η βάση δεδομένων που δημιουργείται δεν χαρακτηρίζεται τόσο αξιόπιστη. Το ζήτημα που δημιουργείται είναι πως

Ο Zhu (2017) [3] χρησιμοποίησε δεδομένα μόνο από GC-MS για να προσομοιώσει τη σύνθεση του βιορευστού από Υδροθερμική Υγροποίηση (HTL). Για την επικύρωση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν μόνο το στοιχειακά ισοζύγια. Η εστίαση στην επικύρωση των στοιχειακών αποτελεσμάτων είναι η πιο κοινή μεταξύ των μελετών προσομοίωσης. Το στοιχειακό ισοζύγιο είναι μια ουσιαστική πτυχή που αποτελεί τη βάση για την προσομοίωση του βιοαργού, ιδίως για διεργασίες όπου έχει ληφθεί υπόψη ολόκληρο το κινητικό μοντέλο. Ένα προσομοιωμένο βιοαργό με ακριβή στοιχειακή περιεκτικότητα προσομοιώνει την καύση και την κατανάλωση ενέργειας με μεγάλη ακρίβεια (Pedersen et al., 2018) [4].

Ωστόσο, υπάρχουν και άλλες ανησυχίες οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Οι προβληματισμοί αφορούν την μοντελοποίηση μιας φυσικής διεργασίας. Για παράδειγμα, η απόσταξη είναι μια φυσική μέθοδος που διαχωρίζει τα συστατικά του βιοαργού με βάση τα σημεία βρασμού τους. Στη συνέχεια, το σημείο βρασμού του βιοαργού θα πρέπει να καθοριστεί με ακρίβεια στον προσομοιωτή. Ένα ανακριβές εύρος βρασμού, είναι πολύ πιθανό να μεταβάλλει σημαντικά τις αποδόσεις των διαφόρων κλασμάτων, γεγονός που



μειώνει την ακρίβεια και την αξιοπιστία του μοντέλου. Ένα προσομοιωμένο βιοαργό που χρησιμοποιεί οποιαδήποτε τυχαία στοιχειακή σύνθεση είναι λογικό ότι δεν θα έχει απαραίτητως το ίδιο εύρος σημείων βρασμού.

Όσον αφορά μελέτες με περιεχόμενο παρόμοιο σχετικό με την συγκεκριμένη, μόλις 2 έχουν δημοσιευθεί μέχρι την παρούσα στιγμή ειδικά για την HTL. Η [1] χρησιμοποιεί έναν συνδυασμό δεδομένων από κλασματική απόσταξη δειγμάτων βιοαργού και βελτιστοποίηση πολλών παραμέτρων για να προσομοιώσει διάφορες ιδιότητες με την βοήθεια του μη κυριαρχούμενου γενετικού αλγόριθμου ταξινόμησης (NSGA-II) . Η νοοτροπία όσον αφορά την βελτιστοποίηση συγκλίνει με την παρούσα σε κάποια σημεία, όμως διαφέρει όσον αφορά την κατανομή σημείων βρασμού και το βάρος που δείχνει στην πυκνότητα του βιοαργού, σε σχέση με υπόλοιπες ιδιότητες. Ακόμα δεν εστιάζει σε έναν συγκεκριμένο τύπο βιομάζας και ούτε ασχολείται με την προσομοίωση της εισόδου.

Η [2] αποτελεί επίσης μια γενικευμένη προσέγγιση για την εκτίμηση ιδιοτήτων του βιοαργού, δίνοντας ιδιαίτερο βάρος στον υπολογισμό της ενθαλπίας σχηματισμού της βιομάζας, την ανώτερη θερμογόνο δύναμη και στην ενεργειακή ολοκλήρωση της διεργασίας. Εν τέλει, το προσομοιωμένο μοντέλο εισάγεται στο AspenPlus και εκτιμάται η ενεργειακές απαιτήσεις του κύριου αντιδραστήρα της HTL. Όσον αφορά την βελτιστοποίηση, αυτή πραγματοποιείται με την μέθοδο επίτευξης στόχου σε περιβάλλον Matlab με μία εγγενής του συνάρτηση.

Υπάρχουν αρκετές άλλες μελέτες οι οποίες αναφέρονται σε μοντελοποίηση ή/και βελτιστοποίηση διεργασιών, όμως χρησιμοποιούν αλγόριθμους μηχανικής μάθησης (machine learning) και στατιστικές μεθόδους συσχέτισης (correlation) με σκοπό να προβλέψουν στις περισσότερες περιπτώσεις την απόδοση του τελικού προϊόντος και τις συνθήκες της διεργασίας (Πίεση, Θερμοκρασία, Ποσότητα καταλύτη, Χρόνος Παραμονής κ.α.) καθώς και την επίδραση αυτών στο βιοαργό. [ 5, 6, 7 ]

Το έργο της διπλωματικής αυτής, επιχειρεί να συμπληρώσει που υπάρχει ανάμεσα στις μεθόδους που αναφέρθηκαν έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια μέθοδος προτυποποίησης η οποία θα χαρακτηρίζεται από ευκολία και οικουμενικότητα στην χρήση της.

### 1.3 Μη συμβατικά ρεύματα και προβλήματα αναπαράστασης

Γενικότερα, κατά της προσομοίωση διεργασιών, κύριο μέλημα είναι ο χαρακτηρισμός των ρευμάτων, ώστε να υπάρχει μια ξεκάθαρη εικόνα για την διεργασία. Ρεύματα τα οποία αποτελούνται από απλές ενώσεις και είναι γνωστή η χημική τους μορφή (συμβατικά ρεύματα), μπορούν να αναπαρασταθούν πολύ πιο εύκολα σε σχέση με εκείνα που αποτελούνται από διάφορες προσμίξεις ή ακόμα χειρότερα, η σύστασή τους είναι αβέβαιη (μη συμβατικά ρεύματα). Η δεύτερη κατηγορία, συναντάται κατά κόρον σε διάφορους τομείς, όπως η βιομηχανία των τροφίμων, των καυσίμων και στην διαχείριση βιομάζας. Το πρόβλημα στην αναπαράστασή τους έγκειται στο γεγονός πως οι φυσικές, χημικές και θερμοδυναμικές τους ιδιότητες είναι άγνωστες. Σε προγράμματα προσομοίωσης διεργασιών, όπως για παράδειγμα το Aspen, τα συστατικά αυτά χαρακτηρίζονται με βάση την προσεγγιστική χημική τους ανάλυση, την ενθαλπία και την πυκνότητά τους.

Τα μειονεκτήματα που επιφέρει ο τρόπος αναπαράστασης αυτός είναι πολλά. Αρχικά, τα μη συμβατικά συστατικά δεν μπορούν να πάρουν μέρος στα ισοζυγία φάσεων και στοιχείων, μειώνοντας έτσι την ακρίβεια του μοντέλου. Επιπλέον, η μέθοδος εισαγωγής αυτή για ένα μεγάλο ποσοστό της κοινότητας που δεν έχει ιδιαίτερη σχέση με τα προγράμματα αυτά, μπορεί να προκαλέσει σύγχυση και είναι γενικότερα χρονοβόρα. Η χρονική διάρκεια ενός πακέτου προσομοίωσης είναι μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την προτυποποίηση διεργασιών. Για τον λόγο αυτό, υπάρχει η ανάγκη για δημιουργία μοντέλων τα οποία να μπορούν να αναπαραστήσουν μη συμβατικές ροές ταχύτερα, χωρίς όμως να υστερούν σε ακρίβεια.

Ως μη συμβατικό ρεύμα, συνήθως προσομοιώνεται το κάρβουνο και άλλα στερεά (και μη) καύσιμα -για το κάρβουνο μάλιστα υπάρχει και ολόκληρο μοντέλο στο Aspen- τα οποία αποτελούνται από χιλιάδες προσμίξεις και τα συστατικά τους διαφέρουν από ελαφριούς υδρογονάνθρακες έως και πολύ βαριές ενώσεις. Στην κατηγορία αυτή βρίσκεται και η βιομάζα, μια κατηγορία υλικών με εξαιρετικά πολυποίκιλη και απρόβλεπτη πολλές φορές σύσταση. Στην επόμενη ενότητα θα γίνει μια συνοπτική αναφορά στις πιο κοινές μορφές της.

## 1.4 Μορφές Βιομάζας

Σύμφωνα με την οδηγία 2001/77/ΕΚ [8] , ως βιομάζα ορίζεται το βιο - αποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιο - αποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Γενικότερα θα μπορούσε να οριστεί ως ύλη που έχει οργανική (βιολογική) προέλευση.

Κάποια παραδείγματα των πιο κοινών πρώτων υλών είναι:

- Άλγες
- Υπολείμματα τροφών
- Αστικά λύματα
- Κοπριά
- Αγροτικές καλλιέργειες και τα υπολείμματά τους

Προκειμένου να γίνει κατανοητό το πόσο μπορεί να διαφέρει η σύσταση μη συμβατικών ρευμάτων, παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 η πλήρης ανάλυση για τρεις πρώτες ύλες βιομάζας. [50,69,70]

*Πίνακας 1 Συγκριτικές τιμές σύστασης για διάφορους τύπους βιομάζας (μέσος όρος)*

Πρώτη Ύλη	Πρωτεΐνη	Υδατάνθρακας	Λιπαρά	Άνθρακας	Υδρογόνο	Άζωτο	Οξυγόνο	Τέφρα
Άλγη	12	22.9	4.8	52.73	7.22	8.01	28.85	2.52
Λευκό Πεύκο	0.5	66.9	2.8	51.1	6	0.1	42.5	0.28
Λυματολόαση	15.77	40.58	13.06	46.5	6.3	3.3	31.4	12.5

Όσον αφορά την βιοχημική σύσταση των βιομαζών, οι κύριες ομάδες είναι:

- Πρωτεΐνες
- Υδατάνθρακες
- Λιπίδια
- Λιγνίνη

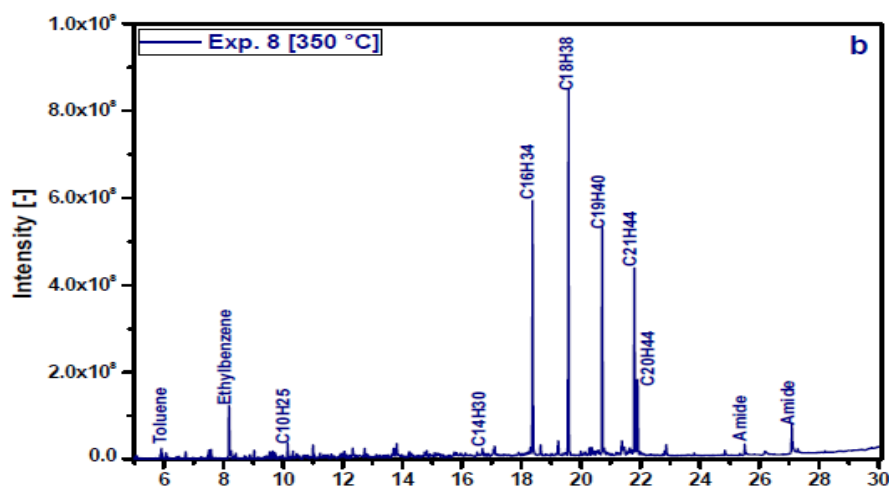
Την σύσταση επίσης συμπληρώνουν μικρές ποσότητες τέφρας (ash) και πτητικών ενώσεων.. Παρότι συνιστούν μόνο ένα μικρό ποσοστό της βιομάζας, είναι πιθανό να έχουν μεγάλη επίδραση στην εξέλιξη της διεργασίας και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Παρολαυτά, είναι αρκετά δύσκολο να αναπαρασταθούν και η συνήθης απεικόνισή τους είναι σαν μη συμβατικά συστατικά.

Η βιοχημική ομάδα των πρωτεϊνών, είναι πιθανώς η πιο εύκολη να προσομοιωθεί συμβατικά, καθώς τα αμινοξέα που αποτελούν τα δομικά συστατικά των πρωτεϊνών, είναι μόλις 20. Βέβαια, η παραπάνω πρόταση αγνοεί τους χιλιάδες διαφορετικούς συνδυασμούς αμινοξέων που μπορούν να επιτευχθούν, αλλά είναι μία καλή αρχή.

## 2. Ερευνητικό πλαίσιο

### 2.1 Ερευνητικές προκλήσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύσσεται μία μέθοδος μοντελοποίησης μη συμβατικών ρευμάτων και εφαρμόζεται η λειτουργικότητά της στην βιοχημική διεργασία Υδροθερμικής Υγροποίησης Αστικών λυμάτων. Ο στόχος είναι να προβλεφθεί η ποσοτική και ποιοτική σύσταση κάθε ρεύματος, με βάσει διάφορες απαιτήσεις, διαφορετικές για την κάθε ροή. Για το παρόν μοντέλο, η μεγαλύτερη δυσκολία είναι η δημιουργία της βάσης δεδομένων των ενώσεων, προκειμένου να είναι ρεαλιστική και συνεπώς να μπορεί να χρησιμοποιηθεί δίνοντας πραγματικά και αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι κοινοί μέθοδοι αναγνώρισης των συστατικών ενός μίγματος, έχουν κάποια όρια που συνήθως αφορούν τις πολύ βαριές ενώσεις. Για παράδειγμα η GC-MS, δυσκολεύεται χαρακτηριστικά να αναγνωρίσει ενώσεις με μοριακό βάρος πάνω από 500 g/mol. Το όριο των δυνατοτήτων της χρωματογραφίας GC-MS έγκειται στην ελλιπή ανάλυση των κορυφών, κάτι που δεν επιτρέπει την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων σε μικρές συγκεντρώσεις. Εν αντιθέτως, οι πολύ βαριές ενώσεις καθώς και οι πιο πολικές δεν μπορούν εύκολα να εκ λουστούν από την στήλη χρωματογραφίας και συνεπώς δεν μπορούν να ανιχνευθούν. Συνεπώς, η GC- MS δεν μπορεί να παρέχει αποκλειστικά και αξιόπιστα αποτελέσματα προκειμένου να δημιουργηθεί μια ολοκληρωμένη βάση δεδομένων. [18] Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται παραδείγματα από μετρήσεις GC -MS λυματολάσσης. Στο συγκεκριμένο μοντέλο, αν η επιλογή κάποιας ένωσης δεν συνάδει με τις ανάγκες του μοντέλου, μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου η ένωση αυτή αποκλείεται (0% περιεκτικότητα), σε αντίθεση με άλλες μεθόδους που στην πλειονότητα τους δίνουν μη μηδενικά αποτελέσματα για όλες τις επιλεγμένες ενώσεις.



Σχήμα 1 Τυπικό διάγραμμα GC-MS λυματολάσσης [57]

## 2.2 Διεργασία αναφοράς

Το μοντέλο που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη εργασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο σε οποιαδήποτε διεργασία επεξεργασίας βιομάζας (π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση), μετά από παραμετροποίηση στις ανάγκες του εκάστοτε προβλήματος. Δύναται επίσης η χρήση του να γενικευθεί σε μη συμβατικά ρεύματα (non-conventional streams), με τις κατάλληλες βέβαια τροποποιήσεις. Στο παρόν έργο, το μοντέλο εφαρμόζεται στην βιοχημική διεργασία: Υδροθερμική Υγροποίηση Αστικών Λυμάτων. Η διεργασία αυτή επεξεργάζεται υγρές βιομάζες και παράγει ένα ελαιώδες προϊόν το οποίο με κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να μετατραπεί σε υγρό καύσιμο. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη εφαρμογή, αφενός λόγω της συνεργασίας με το πανεπιστήμιο του Aarhus, όπου εκεί υπάρχει ένας πιλότος της διεργασίας και είναι εύκολη η ρεαλιστική εφαρμογή και έλεγχος του μοντέλου. Ακόμα, λόγω της ενεργειακής κρίσης που αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η HTL αποτελεί μια πράσινη εναλλακτική λύση η οποία μπορεί να συμβάλλει στην ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας. Στην συνέχεια, θα αναλυθεί η διεργασία αυτή, έτσι ώστε να γίνουν κατανοητές οι απαιτήσεις μοντελοποίησης της, απαραίτητο πρώτο βήμα για την προτυποποίηση οποιουδήποτε συστήματος.

Είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία η οποία αξιοποιεί τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού κοντά στο υπερκρίσιμο σημείο του ( $T_{cr}=374^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{cr}=22.1\text{MPa}$ ,  $\rho_{cr}=320\text{ kg/m}^3$ ).

Η HTL δεν έχει ακόμα εμποροποιηθεί και μπορεί να θεωρηθεί ως μια ανερχόμενη τεχνολογία. Πάραυτα, υπάρχουν διαφορά πρότζεκτ που στοχεύουν στην ανάπτυξη γραμμών παραγωγής με βάση την HTL. Η αυστραλιανή εταιρία Licella έχει σχεδιάσει την διαδικασία CAT-HTR, έναν καταλυτικό υδροθερμικό αντιδραστήρα. Μπορεί να χειριστεί ροή μάζας 1000 τόνων τον χρόνο [60]. Ακόμα ένας πιλότος της διεργασίας αυτής έχει κατασκευαστεί και στο πανεπιστήμιο του Aarhus, στην Δανία (Σχήμα 2).

Σχήμα 2 Πιλότος HTL στο πανεπιστήμιο του Aarhus

Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας βιομάζας δεν απαιτεί κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία της βιομάζας όπως ξήρανση, η οποία είναι αρκετά ενεργειακά δαπανηρή και απαραίτητη σε άλλες μεθόδους. Αυτό συμβαίνει καθώς το νερό έχει διττό ρόλο [14] :



- Διαλυτής
- Αντιδρών

Η υδροθερμική υγροποίηση, λειτουργεί σε θερμοκρασίες 200-500 °C και πιέσεις 5-30 MPa . Σε αυτές τις συνθήκες, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3, το νερό βρίσκεται σε υγρή φάση, οπότε δεν απαιτείται λανθάνουσα θερμότητα για την εξάτμιση του ποσοστού που βρίσκεται στην βιομάζα. Επίσης, η HTL θα μπορούσε να βελτιώσει τη διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων στο νερό λόγω της μείωσης της πυκνότητας του νερού κοντά στο κρίσιμο σημείο. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν την HTL προτιμότερη από την πυρόλυση, δεδομένου ότι μπορεί να διαχειριστεί ένα ευρύτερο φάσμα πρώτων υλών με υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία. Ακόμα, βιολογικές μέθοδοι όπως η αναερόβια χώνευση παίρνουν πολύ περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθούν (μέρες, ακόμα και μήνες) σε σχέση με την υδροθερμική υγροποίηση (15-30 λεπτά) [19] Ακόμα χαρακτηριστικά όπως :

- Υψηλότεροι ρυθμοί αντιδράσεων σε σχέση με συμβατικές θερμοχημικές μεθόδους
- Κατάργηση των περιορισμών στην μεταφορά μάζας
- Καλύτερα χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας
- Μειωμένη απόδοση παραγωγής του στερεού υπολείμματος.

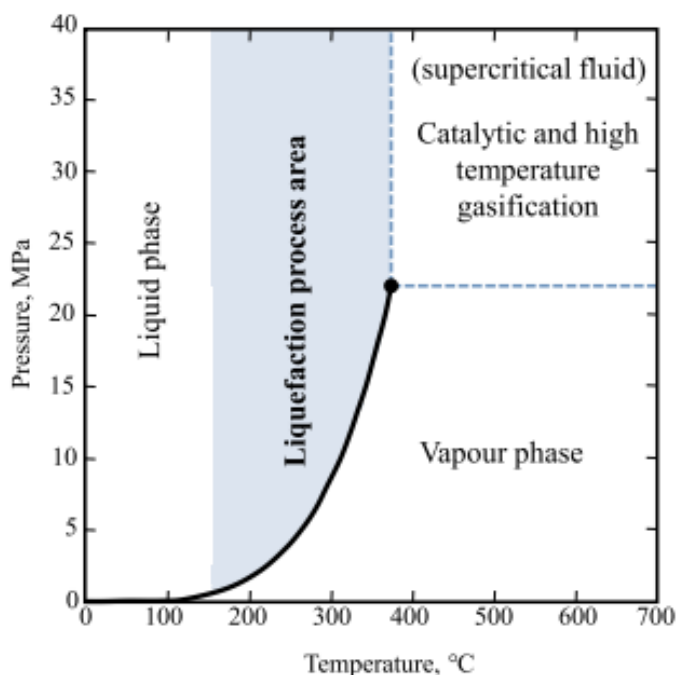
κάνουν την υδροθερμική υγροποίηση μια πολύ συνετή επιλογή για την επεξεργασία υγρών βιομαζών.

Συνοπτικά, κατά την διάρκεια της υδροθερμικής υγροποίησης βιομάζας, παράγονται:

- Μια ελαιώδης φάση που ονομάζεται βιοαργό (biocrude)
- Υδατικές οργανικές ενώσεις
- Μία αέρια φάση πλούσια σε CO<sub>2</sub>

Το οργανικό προϊόν της υδατικής φάσης αποτελείται από πολικές ενώσεις ( αλειφατικές με μικρό μοριακό βάρος, φαινολικά, κυκλικά.

Σχήμα 3 Διάγραμμα φάσεων νερού



### 2.2.1 Μηχανισμοί αντιδράσεων

Η μετατροπή της βιομάζας κατά την διάρκεια της HTL είναι ένας συνδυασμός μιας αρχικά ετερογενούς υποβάθμισης των σωματιδίων της, μιας ιοντικής υδρόλυσης των βιοπολυμερών και πολυπληθών δευτερευουσών αντιδράσεων. Μαζί με την υδρόλυση, συμβαίνουν και αντιδράσεις αποπολυμερισμού (depolymerization) με ριζική σχάση των δεσμών άνθρακα – άνθρακα. Οι δευτερεύουσες αντιδράσεις εξαρτώνται από τις συνθήκες της διαδικασίας και περιλαμβάνουν την αφυδάτωση, την αφυδρογόνωση, την αντίδραση Canizarro και αντιδράσεις κυκλοποίησης και πολυμερισμού.

Όσον αφορά τώρα τις επιμέρους βιοχημικές ομάδες, για παράδειγμα τα λιπαρά οξέα τείνουν να είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά αποσυντίθεται σε συνθήκες πάνω από τις υπερκρίσιμες. Αν κάτι τέτοιο δεν προκύψει, είναι πιθανόν να μετατραπούν σε υδρογονάνθρακες μακριάς αλυσίδας.

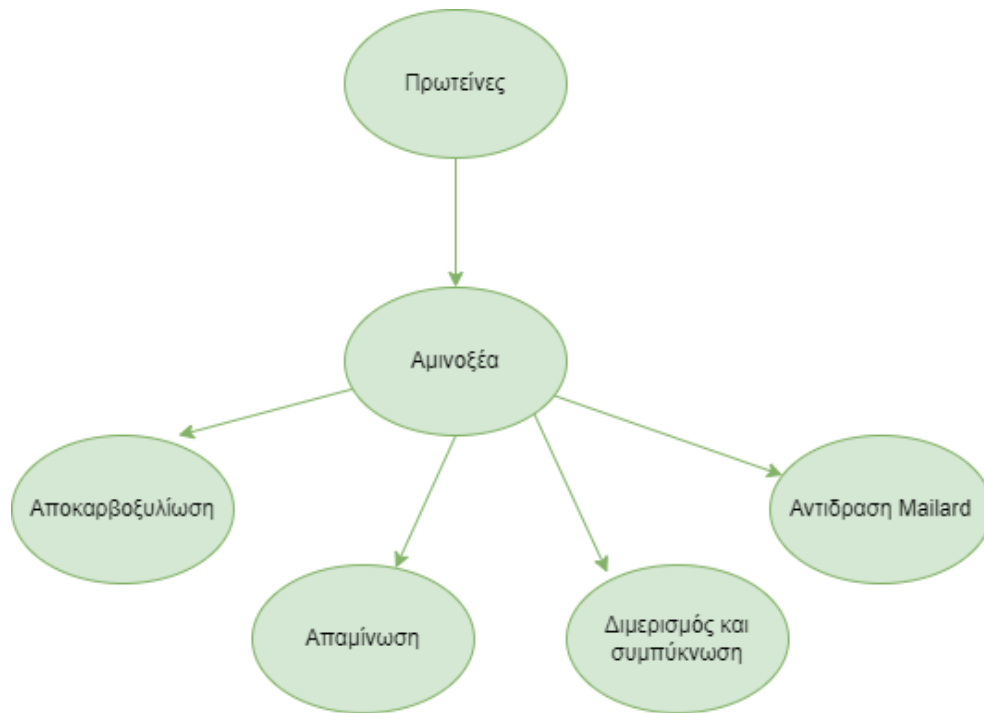
Η γλυκερόλη μπορεί να μετατραπεί σε πολλά προϊόντα όπως μεθανόλη, αιθανόλη, φορμαλδεΰδη, ακεταλδευδη, προπανάλη, προπενάλη και άλλα μικρά μόρια. Από την άλλη, η λιγνοκυτταρική βιομάζα μετατρέπεται στα αντίστοιχα μονομερή της : γλυκόζη από κυταρρίνη, ξυλόζη, αραβινόζη και μαννόζη από ημικυτταρίνη. Το ποσοστό της λιγνίνης το οποίο δεν καταφέρνει να αποσυντεθεί, συνήθως μετατρέπεται σε μικρές ποσότητες φαινυλό - προπανίου, οι οποίες διαλύονται εύκολο στο υπέρθερμο νερό.

Όσον αφορά τις πρωτεΐνες, δύο από τις πιο κοινές πορείες για την μετατροπή των αμινοξέων που τις συνιστούν, είναι η αποκαρβοξυλίωση σε αμίνες και ανθρακικό οξύ και η απαμίνωση σε αμμωνία και οργανικά οξέα. Συνήθως τα προϊόντα από την υδρόλυση των πρωτεϊνών και τις βασικές αντιδράσεις των αμινοξέων υπόκεινται σε περαιτέρω αντιδράσεις όπως ο εκ νέου πολυμερισμός και η συμπύκνωση.

Γενικότερα, στο παρόν έργο η βιομάζα μοντελοποιείται με την παραδοχή ότι η πρώτη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την διαδικασία της υδροθερμικής υγροποίησης είναι η υδρόλυση.

Με την λογική αυτή, υδρόλυση πρωτεϊνών οδηγεί σε αμινοξέα, υδρόλυση υδατανθράκων οδηγεί σε μονοσακχαρίτες και υδρόλυση λιπιδίων οδηγεί σε λιπαρά οξέα και γλυκερίνη.

Στην συνέχεια, οι πιο συνήθεις κατευθύνσεις για τις επιμέρους ομάδες κατά την διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 4 Πιθανή πορεία Πρωτεϊνών κατά την HTL

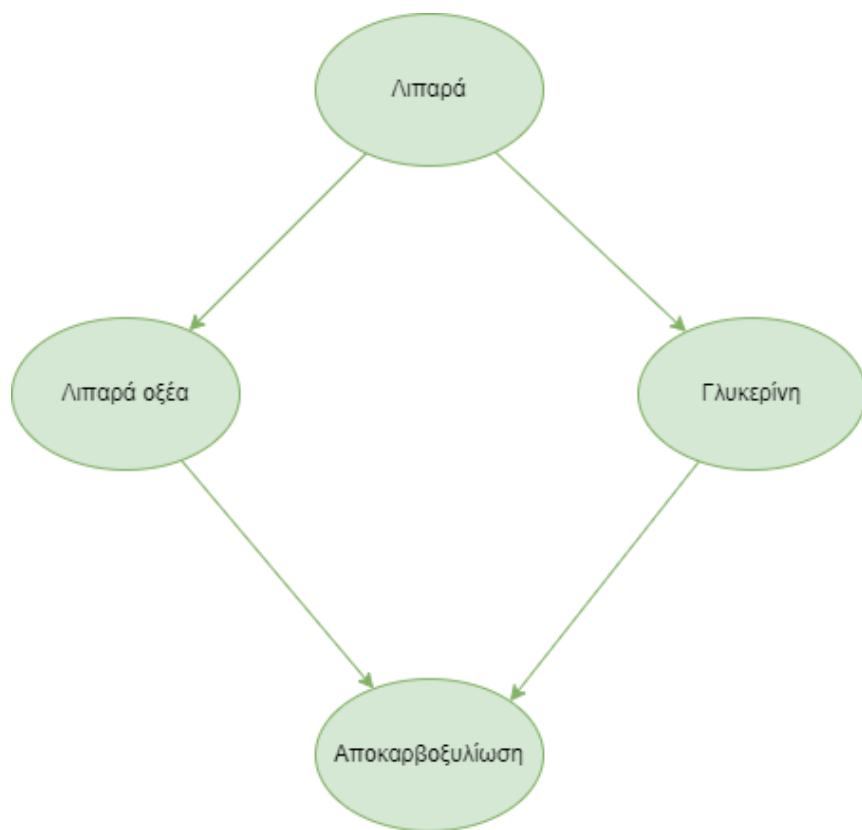


Σχήμα 5 Πιθανή πορεία Υδατανθράκων κατά την HTL



Σχήμα 6 Πιθανή πορεία κυτταρίνης κατά την HTL





Σχήμα 7 Πιθανή πορεία λιπιδίων κατά την HTL

### 2.2.2 Αναβάθμιση Βιοαργού

Το πρωταρχικό προϊόν της HTL είναι το βιοαργό, το οποίο είναι ένα πυκνό μαύρο υγρό με σχετικά υψηλή θερμογόνο δύναμη.

Παρόλο που το βιοαργό που παράγεται δύναται να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό πετρελαϊκό καύσιμο αυτούσιο, στην ουσία το μεγάλο ποσοστό ετεροατόμων (Οξυγόνο, Άζωτο, Θείο) είναι απαγορευτικό για την χρήση αυτή.

Το βιοαργό από την HTL των αστικών λυμάτων, μαστίζεται από την υψηλή συγκέντρωση του σε άζωτο, το οποίο προέρχεται από τις πρωτεΐνες και το διαφοροποιεί από το αργό πετρέλαιο. Η ιδιότητα αυτή καθιστά το συγκεκριμένο προϊόν μη αναμίξιμο με πετρελαϊκά προϊόντα και συνεπώς μη συμβατή για επεξεργασία σε διυλιστήρια και αντίστοιχες εγκαταστάσεις.

Επιπρόσθετα, η υψηλή περιεκτικότητα σε ετεροάτομα – σε κάποιες περιπτώσεις και η ύπαρξη μετάλλων- του ακατέργαστου βιοαργού, εμποδίζει την δράση καταλυτών, οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απονιτροποίηση/αποθείωση και την καταλυτική πυρόλυση του βιοαργού ώστε να προσομοιάζει πετρελαϊκά κλάσματα.

Συνεπώς, το ακατέργαστο βιοαργό πρέπει να υποστεί κάποια μορφή αναβάθμισης πριν να χρησιμοποιηθεί ως πιθανή εναλλακτική λύση για τα συνηθισμένα πετρελαϊκά προϊόντα.

Χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητά του, μέσω μίας διαδικασίας που ονομάζεται αναβάθμιση βιοαργού (biocrude upgrading). Η αναβάθμιση βελτιώνει τα φυσικά (ιξώδες, HHV, χρώμα, πυκνότητα) και τα χημικά (περιεκτικότητα σε άνθρακα, θείο, υδρογόνο, άζωτο και οξυγόνο) χαρακτηριστικά του καυσίμου.

Κάτι τέτοιο, μπορεί να επιτευχθεί είτε με χρήση καταλύτη είτε χωρίς.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι πιο διαδεδομένοι τρόποι αναβάθμισης βιοαργού.

Μια νέα προσέγγιση για την μείωση του ποσοστού του βιοαργού σε άζωτο, είναι η εφαρμογή μιας προ διεργασίας, βελτιώνοντας την πρώτη ύλη. Ήδη χρησιμοποιείται μια ήπια μορφή προ διεργασίας προκειμένου να βελτιωθεί η ικανότητα αφυδάτωσης και βιοδιάσπασης για την αναερόβια χώνευση σε κέντρα διαχείρισης αποβλήτων. Παρολαυτά, με αυτή τη μέθοδο η HTL «χάνει» ένα σημαντικό πλεονέκτημα απέναντι σε άλλες μεθόδους.

Πίνακας 2 Σύγκριση μεθόδων αναβάθμισης βιοαργού

Μέθοδος αναβάθμισης	Συνθήκες	Ανάγκη για καταλύτη	Ενεργειακή κατανάλωση	Θετικά/ Αρνητικά	
<b>Διαχωρισμός</b>	Απόσταξη	Έως 250°C , 0.01-100kPa	Όχι	Μέτρια	+Απλή και αξιόπιστη +Καμία ανάγκη για περαιτέρω διεργασίες -Χρειάζεται ενέργεια και κενό
	Εκχύλιση διαλύτη	Περιβάλλοντος	Όχι	Χαμηλή	+Απλή και αξιόπιστη +Καμία ανάγκη για καταλύτη -Χρειάζεται μεγάλη ποσότητα διαλύτη -Ο διαλύτης χρειάζεται να ανακτηθεί
<b>Υδρογόνωση</b>	Προσθήκη διαλυτών	Περιβάλλοντος	Όχι	Χαμηλή	+Αυξάνει την σταθερότητα του καυσίμου -Χρειάζεται προσθήκη διαλύτη
	Ήπια υδρογόνωση	Κάτω από 300°C Συνήθως κάτω από 4 MPa	Ναι	Μέτρια	+Αποφεύγει την δημιουργία εξανθρακώματος +Σταθεροποιημένο βιοαργό -Καταναλώνει ενέργεια, υδρογόνο και καταλύτη -Ο καταλύτης πρέπει να ανακτηθεί
	Ύδρο αποξυγόνωση	Έως 350°C 4-16MPa	Ναι	Υψηλή	+Πολύ καλή ποιότητα βιοαργού -Καταναλώνει μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και καταλύτη

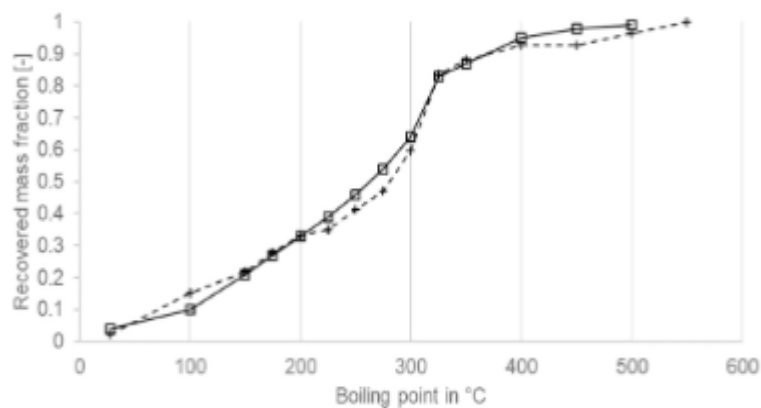
### 2.2.3 Κλασματική απόσταξη

Η κατανόηση της συμπεριφοράς καύσης του καυσίμου και της χημικής δομής βελτιώνεται εάν μπορεί να προσδιοριστεί η σύνθεση του καυσίμου με ακρίβεια. Για παράδειγμα, η αναγνώριση των επιμέρους ενώσεων που περιέχουν Θείο και Άζωτο μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη προσεγγίσεων για την επιλεκτική απομάκρυνση τους. Δυστυχώς, η προσπάθεια που απαιτείται για την ανίχνευση όλων των ενώσεων μεμονωμένα μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την αξία της, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης πολυπλοκότητάς των ρευμάτων βιοαργού.

Ωστόσο, η απόσταξη μπορεί να είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη μείωση της πολυπλοκότητας της διαδικασίας, διαχωρίζοντας το βιοαργό σε διάφορα κλάσματα πριν την GC-MS. Αυτή η μείωση του αριθμού των ενώσεων μπορεί να βοηθήσει την GC-MS (η πιο δημοφιλή τεχνική ανίχνευσης ενώσεων στο βιοαργό), δεδομένου ότι επικρατεί αρκετός θόρυβος στο υπόβαθρο λόγω της πολύπλοκης φύσης του βιοαργού.

Το παραγόμενο βιοέλαιο μπορεί να αποσταχθεί κλασματικά σε τμήματα ανάλογα με αυτά της βενζίνης, του πετρελαίου και του αργού πετρελαίου, καθώς και να αναμιχθεί με πετρελαϊκά προϊόντα [17]. Επομένως, αντί για ένα πολύπλοκο σύνολο, μπορούν να αναλυθούν ξεχωριστά μεμονωμένα μέρη του. Η απόσταξη επίσης, φαίνεται να είναι φθηνότερη από τις σύνθετες μεθόδους φασματοσκοπίας και ταυτόχρονα να δίνει το ίδιο ακριβή αποτελέσματα.

Προκειμένου να εκτιμηθούν ποιες ποσότητες των τελικών προϊόντων μπορούν να αναμένονται από απόσταξη του αναβαθμισμένου βιοαργού, τα συστατικά του ομαδοποιούνται ανάλογα το σημείο βρασμού τους. Αν αναπαρασταθεί γραφικά η εξάρτηση των μαζών των συστατικών του μοντελοποιημένου αναβαθμισμένου βιοαργού με τα αντίστοιχα σημεία βρασμού τους, οδηγούμαστε σε μια καμπύλη απόσταξης όπως στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 8 Πρότυπο διάγραμμα TBD για λυματολάσπη

Τα cut points είναι οι θερμοκρασίες στην καμπύλη TBP(καμπύλη κατανομής σημείων βρασμού) που αναπαριστούν τα όρια των ποσοστών των κλασμάτων απόσταξης και ορίζουν τις αποδόσεις του κάθε προϊόντος. Για παράδειγμα, για το cut point της κηροζίνης το χαμηλό cut point είναι 193 και το υψηλό είναι 271. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση του συγκεκριμένου προϊόντος.

Τα εύρη των σημείων βρασμού (boiling range) αναπαριστούν τα προϊόντα της απόσταξης όπως στον Πίνακα 3.

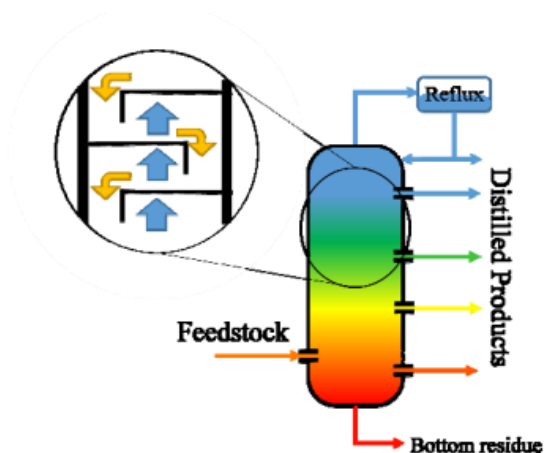
Πίνακας 3 Θερμοκρασιακά εύρη κύριων κλασμάτων απόσταξης αργού πετρελαίου και αντίστοιχες χρήσεις τους

Περιοχή Βρασμού(°C)	Προϊόν	Χρήσεις
<b>32-88</b>	Ελαφριά Νάφθα	Βενζίνη, διαλύτες
<b>88-193</b>	Βαριά νάφθα	Βενζίνη, διαλύτες, καύσιμα αεροπορίας
<b>193-271</b>	Κηροζίνη	Καύσιμα αεροπορίας, διαλύτες
<b>271-321</b>	Ελαφρύ Gasoil LGO	Ντίζελ κίνησης, πετρέλαιο
<b>321-425</b>	Βαρύ Gasoil HGO	θέρμανσης
<b>425-510</b>	Ελαφρύ Gasoil Κενού LVGO	Τροφοδοσία μονάδων
<b>510-564</b>	Βαρύ Gasoil Κενού HVGO	πυρόλυσης, λιπαντικά
<b>&gt;565</b>	Υπόλειμμα κενού	Μαζούτ, άσφαλτος

Στα συμβατικά διυλιστήρια, η απόσταξη είναι κυρίως ένας φυσικός διαχωρισμός, χωρίς να απαιτείται η χρήση καταλύτη. Συνεπώς, δεν τίθεται θέμα δηλητηρίασης του καταλύτη (catalyst poisoning) που μπορεί να προκληθεί από οξυγονούχες ενώσεις του βιοαργού και

είναι κάτι το οποίο επιφέρει επιπλοκές και καθιστά τη διύλιση αντικοινωνική. [49]

Η διάταξη ενός πύργου κλασματικής απόσταξης είναι παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9 Απεικόνιση πύργου κλασματικής απόσταξης

Συνήθως, το αργό πετρέλαιο ταξινομείται με βάση διάφορες χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η περιεκτικότητα σε στοιχεία και η καμπύλη απόσταξης πραγματικού σημείου βρασμού (TBP), η οποία λαμβάνεται με τη χρήση διαφόρων προδιαγεγραμμένων μεθόδων δοκιμής. Οι ιδιότητες αυτές, χρησιμοποιούνται από τα διυλιστήρια για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς διύλισης του πετρελαίου και το σχεδιασμό ή την επιλογή της καλύτερης διεργασίας για την αναβάθμιση.

Δεδομένα TBP απόσταξης, λαμβάνονται με τη χρήση της τυποποιημένης μεθόδου ASTM D2892. Είναι ουσιαστικά μια διαδικασία που εξάγει το εύρος του σημείου βρασμού των ενώσεων του δείγματος με τη μορφή καμπύλης πραγματικού σημείου ζέσεως. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 15 °C ως 420 °C και πιέσεις μέχρι και 1 Torr ( $\frac{1}{760} atm$ ). Χρησιμοποιεί μια στήλη απόσταξης με 15 – 18 θεωρητικές πλάκες λόγω ανακυκλοφορίας 5:1. Το TBP μπορεί στη συνέχεια να χωριστεί σε διάφορες υποπεριοχές, που οδηγούν στα γνωστά εμπορικά κλάσματα που αναφέρθηκαν.

Επί του παρόντος, δεν υπάρχει διαδικασία TBP ειδικά για την απόσταξη βιοαργού, ωστόσο, μια παρόμοια μέθοδος εφαρμόζεται κοινώς. Σε αντίθεση με τις ιδιότητες του βιοαργού, όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης και το σημείο τήξης που δίνουν μια γενική εικόνα, η κλασματική συμπεριφορά του είναι πραγματικά χρήσιμη για τον χαρακτηρισμό του. Η χρήση διαφορετικών και βελτιστοποιημένων κλασμάτων του βιοαργού στις καταλληλότερες μονάδες επεξεργασίας με βάση κριτηρίων για τις ιδιότητες του, βελτιστοποιεί ολόκληρη την διαδικασία.

Αξίζει να σημειωθεί για την περίπτωση της HTL ότι το χαμηλότερο εύρος σημείων βρασμού του βιοαργού αποτελείται κυρίως από κυκλικές και έτερο - ατομικές ενώσεις.

Οι κυκλικές κετόνες και οι φαινόλες μπορούν να βρεθούν σε όλα τα δείγματα βιοαργού και πιθανώς να προέρχονται από πρωτεΐνες και υδατάνθρακες.

Τα πιο μεγάλα εύρη σημείων βρασμού αποτελούνται από μεγάλες αλυσίδες αλκενίων και αλκοολών. [16]

### 2.3 Τεχνική επίλυσης

Αρχικά, επιλέγονται ύστερα από εκτεταμένη μελέτη και διασταύρωση, οι ενώσεις που συναντώνται πιο συχνά στα ρεύματα αυτά και είναι υποψήφιας για την προσομοίωσή τους. Ύστερα, συλλέγονται συγκεκριμένες ιδιότητες που αφορούν τις ενώσεις αυτές και τα δεδομένα αυτά τροφοδοτούν το μοντέλο που έχει αναπτυχθεί, προκειμένου να παράγει τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Το μοντέλο είναι διατυπωμένο ως πρόβλημα βελτιστοποίησης. Η αντικειμενική συνάρτηση αποτελείται από τμήματα, το κάθε ένα από τα οποία είναι εκφρασμένα ως σχετικές διαφορές μεταξύ της παραμέτρου και της πειραματικής της τιμής υψωμένης στο τετράγωνο. Έτσι, η μορφή της αντικειμενικής συνάρτησης είναι ένα άθροισμα τετραγώνων.

Το μοντέλο αυτό αποτελείται από τέσσερις αλγόριθμους βελτιστοποίησης με διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους. Η επιλογή τους έγινε με βάση την απλότητα στον σχεδιασμό τους, προκειμένου να μπορούν να γίνουν εύκολα κατανοητοί από οποιονδήποτε και την δεδομένη απόδοση τους. Βέβαια, είναι γεγονός ότι δεν μπορούν όλοι οι αλγόριθμοι να εφάπτονται σε οποιοδήποτε πρόβλημα και να παράγουν πάντα βέλτιστα αποτελέσματα. Έτσι θα έχει πολύ ενδιαφέρον η σύγκριση των αποτελεσμάτων και της ταχύτητάς τους.

Στην επόμενη ενότητα θα αποσαφηνισθούν έννοιες σχετικές με την βελτιστοποίηση και θα παρουσιασθούν οι αλγόριθμοι που περιλαμβάνονται στο μοντέλο και το πρόβλημα βελτιστοποίησης αναλυτικά.

# 3. Προτυποποίηση ρευμάτων με τεχνικές βελτιστοποίησης

## 3.1 Εισαγωγικές έννοιες

Ο όρος βελτιστοποίηση αναφέρεται σε έναν ξεχωριστό χώρο των εφαρμοσμένων μαθηματικών ο οποίος ασχολείται με την εύρεση των καλύτερων παραμέτρων ενός συστήματος λαμβάνοντας υπόψη και κάποια κριτήρια που έχουν τεθεί.

Τα προβλήματα βελτιστοποίησης συναντώνται σε πολλούς επιστημονικούς τομείς και ανήκουν στην τάξη πολυπλοκότητας NP-hard. Αυτά, κρίνονται πολύ δύσκολο να επιλυθούν, επομένως οι αλγόριθμοι που βασίζονται σε τοπικές πληροφορίες πολλές φορές δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν και θα πρέπει να αναζητηθεί κάποια πιο περίπλοκη μέθοδος. Τις πιο πολλές φορές, τα τοπικά ελάχιστα που υπάρχουν για το πρόβλημα είναι πολλά και συνήθως φαίνεται να υπάρχει εκθετική συσχέτιση με τον αριθμό των μεταβλητών του προβλήματος.

Τα προβλήματα βελτιστοποίησης έχουν την εξής μορφή:

$$\begin{aligned} \min f(x), \quad x \in R^n \\ g_i(x) \leq 0, \quad i \in E \\ c_j(x) = 0, \quad j \in I \end{aligned}$$

(1)

όπου η  $f(x)$  ονομάζεται αντικειμενική συνάρτηση,  $E, I$  είναι σύνολα δεικτών για περιορισμούς ανισότητας και ισότητας αντίστοιχα,  $x$  οι μεταβλητές και  $i, j$  δείκτες. Μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες με βάση τη φύση της αντικειμενικής συνάρτησης και των περιορισμών (γραμμικός, μη γραμμικός, καμπύλη, ακέραιος), τις μεταβλητές (μεγάλες ή μικρές), την ομαλότητα των συναρτήσεων (διαφορικές ή μη διαφορικές) κ.α. Μια σημαντική διάκριση είναι μεταξύ των προβλημάτων που έχουν περιορισμούς στις μεταβλητές και αυτών που δεν έχουν.

Η ύπαρξη των περιορισμών συναντάται στην πλειοψηφία των προβλημάτων βελτιστοποίησης καθώς στην πραγματικότητα δεν υπάρχει κάποιο πρόβλημα που δεν υπάρχουν περιοριστικοί παράγοντες που εφάπτονται σε αυτό. Κάτι αντίθετο συμβαίνει σε περιπτώσεις που θεωρούνται ιδανικές συνθήκες.

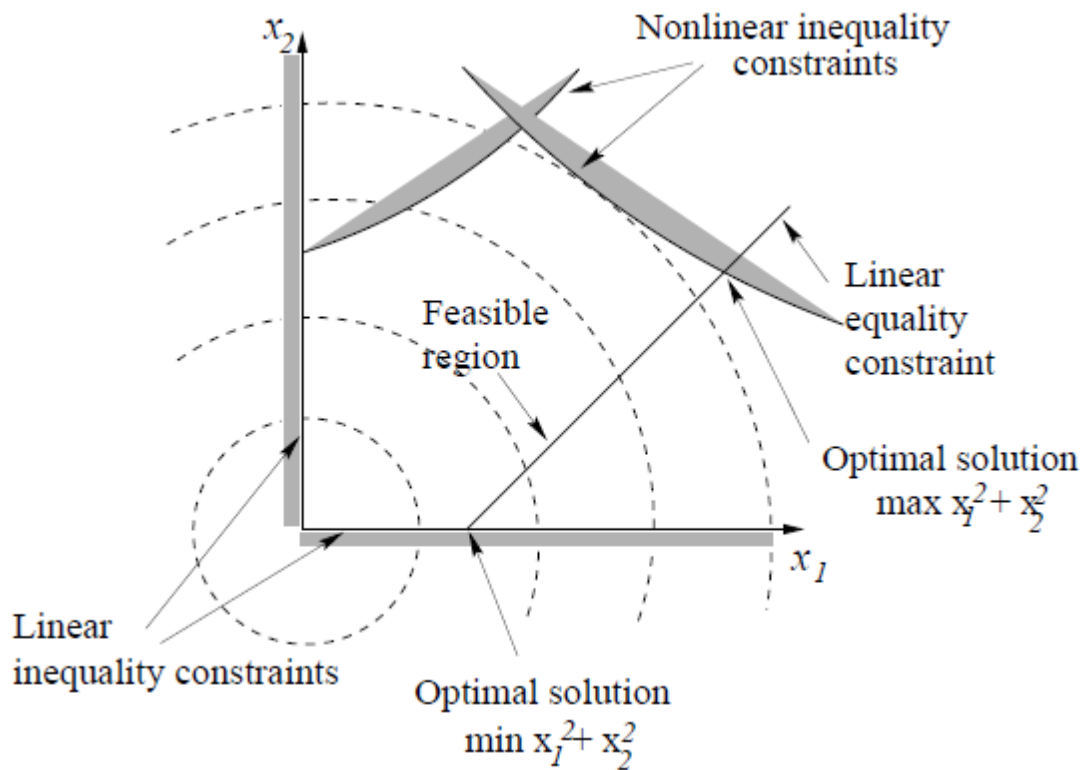
Μια τυπική διαδικασία βελτιστοποίησης αναζητεί σενάριο λύσεων των μεταβλητών  $x$  μέσα στο χώρο αναζήτησης λύσεων (solution search space) που να ελαχιστοποιούν την αντικειμενική συνάρτηση και ταυτόχρονα να ικανοποιούν τους περιορισμούς του προβλήματος. Φυσικά, κάθε πρόβλημα βελτιστοποίησης μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε ως πρόβλημα ελαχιστοποίησης, είτε ως πρόβλημα μεγιστοποίησης μετασχηματίζοντας τη μορφή της



Εξίσωσης 1 (αντιστρέφοντας την αντικειμενική συνάρτηση ή αλλάζοντας το πρόσημό της).  
Μια λύση του προβλήματος μπορεί να είναι η τιμή του διανύσματος των μεταβλητών η οποία ικανοποιεί την εξής σχέση:

$$\text{Οποιοδήποτε } x \in \mathbb{R}^n \mid c(x) = 0, \quad g(x) \leq 0$$

Το σύνολο  $\Omega = \{ \text{Οποιοδήποτε } x \in \mathbb{R}^n \mid c(x) = 0, \quad g(x) \leq 0 \}$  ονομάζεται χώρος αναζήτησης λύσεων.



Σχήμα 10 Γραφική απεικόνιση λύσης γενικού προβλήματος βελτιστοποίησης

Η βέλτιστη λύση ανήκει στο σύνολο  $\Omega$  και παρέχει την καλύτερη τιμή στην αντικειμενική συνάρτηση. Θα μπορούσε να εκφραστεί ως:

$$x^* \in \Omega: f(x^*) \leq f(x), \quad \forall x \in \Omega \tag{2}$$

Ως απαραίτητο προαπαιτούμενο για την κατανόηση τέτοιου είδους προβλημάτων είναι ο ορισμός της συνάρτησης Lagrange για το γενικευμένο πρόβλημα:

$$\mathcal{L}(x, \lambda) = f(x) - \sum_{i \in \mathcal{E} \cup \mathcal{I}} \lambda_i c_i(x) \tag{3}$$

Αποτελεί μια μέθοδο για την εύρεση τοπικών μεγίστων/ ελαχίστων μιας συνάρτησης η οποία υπόκειται σε κάποιους περιορισμούς  $c$ . Η ιδέα είναι η μετατροπή του προβλήματος σε μια μορφή στην οποία θα είναι δυνατό να ελεγχθεί η συνάρτηση για τοπικά ακρότατα με το

κριτήριο των πρώτων και δεύτερων παραγώγων. Μπορεί να συνοψισθεί στην ακόλουθη φράση « Προκειμένου να βρεθούν τα ακρότατα μιας συνάρτησης  $f$  η οποία υπόκειται στους περιορισμούς  $c(x)=0$ , σχηματίζεται η συνάρτηση Lagrange και βρίσκονται τα σημεία που μηδενίζουν την πρώτη παράγωγο (stationary points) της  $\mathcal{L}$ .»

Η λύση είναι πάντα ένα σαγματικό σημείο της συνάρτησης Lagrange.

Όσον αφορά την περίπτωση ύπαρξης παραπάνω του ενός περιορισμού, η μορφή της συνάρτησης Lagrange γίνεται:

$$\mathcal{L}(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_M) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{\kappa=1}^M \lambda_{\kappa} c_{\kappa}(x_1, \dots, x_n) \quad (4)$$

όπου  $M$  ο αριθμός των περιορισμών.

Επίσης υπάρχουν  $\lambda_1, \dots, \lambda_M$  έτσι ώστε:

$$\nabla f(x) = \sum_{\kappa=1}^M \lambda_{\kappa} \nabla c_{\kappa}(x) \quad (5)$$

$$\nabla_{x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_M} \cdot \mathcal{L}(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_M) = 0 \leftrightarrow \begin{cases} \nabla f(x) - \sum_{\kappa=1}^M \lambda_{\kappa} \nabla c_{\kappa}(x) = 0 \\ g_1(x) = \dots = c_M(x) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

Οπότε ουσιαστικά μιλάμε για την λύση  $n+M$  εξισώσεων με  $n+M$  αγνώστους. [61]

### 3.2 Θερμοδυναμικά πρότυπα ρευμάτων

Όπως έχει αναφερθεί, πολλά μοντέλα αναπαράστασης διεργασιών βασίζονται στην θερμοδυναμική προτυποποίηση. Ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι του σχεδιασμού και βελτιστοποίησης φυσικών και χημικών διεργασιών. Στην ουσία, η προτυποποίηση των μη συμβατικών ρευμάτων βασίζεται σε έναν βαθμό σε συμβατικά θερμοδυναμικά πρότυπα. Τα πρότυπα αυτά, συνήθως παρέχονται από συμβατικές βάσεις δεδομένων που διατίθενται σε διάφορα λογισμικά, όπως για παράδειγμα η θερμοδυναμική βάση FREED [75], η οποία είναι αξιόπιστη και εύκολη στην χρήση της, καθώς μπορεί να διαχειριστεί από ένα απλό φύλο Excel, χωρίς την ανάγκη περαιτέρω εργαλείων.

Τέτοιες βάσεις δεδομένων, περιέχουν πληροφορίες για διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες ουσιών, όπως η Ενθαλπία (H), η Εντροπία (S), η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) κ.α. Υπάρχουν πολλές τέτοιες βάσεις, ανάλογα την φάση στην οποία βρίσκονται τα συστατικά, τις συνθήκες λειτουργίας και διάφορες άλλες παραμέτρους. Για παράδειγμα, η βάση SUPCRT92 [76] περιλαμβάνει θερμοδυναμικές ιδιότητες για υδατικές ενώσεις και μέταλλα, για συνθήκες λειτουργίας 0-1000°C και 1-5000 bar.

Η κάθε βάση χρησιμοποιεί ένα ή περισσότερα θερμοδυναμικά μοντέλα για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των συστατικών.

Στο σημείο αυτό, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια αναφορά στα θερμοδυναμικά μοντέλα που διατίθενται για τις ιδιότητες των συστατικών. Αρχικά, τα μοντέλα αυτά μπορεί να βασίζονται σε καταστατικές εξισώσεις, συντελεστή ενεργότητας, μπορεί να είναι εντελώς εμπειρικές ή ημιεμπειρικές ή να ειδικεύονται σε κάποιο συγκεκριμένο σύστημα. Η επιλογή του κατάλληλου μοντέλου δεν είναι ιδιαίτερα εύκολη, καθώς πρέπει να ληφθούν πολλοί παράγοντες υπόψη, όπως η φύση και η φάση των συστατικών, η πολικότητά τους, οι συνθήκες λειτουργίας και πολλοί άλλοι.

Όσον αφορά το περιεχόμενο αυτής της εργασίας, αν αναλογιστούμε πως το μοντέλο που αναπτύσσεται θα χρησιμοποιηθεί κυρίως σε διεργασίες επεξεργασίας βιομάζας, η εξίσωση SRK (Soave-Redlich-Kwong) είναι μια πολύ καλή επιλογή ως θερμοδυναμικό μοντέλο. Εφαρμόζεται σε μη πολικά ή ήπια πολικά μίγματα και σε ρεύματα που αποτελούνται από υδρογονάνθρακες και ελαφριά αέρια. Επίσης ενδείκνυται για χρήση σε διεργασίες που εκτελούνται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση.

Πρόκειται για μια εμπειρική εξίσωση η οποία συσχετίζει θερμοκρασία, πίεση και όγκο όπως φαίνεται παρακάτω:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad (7)$$

όπου:

p Πίεση

R Σταθερά αερίων

T Θερμοκρασία

$V_m$  Γραμμομοριακός Όγκος

a,b Σταθερές που διορθώνουν την έλξη των μορίων και τον όγκων αντίστοιχα

Μία πιο γενικευμένη επιλογή, θα μπορούσε να αποτελέσει οποιαδήποτε μέθοδος που είναι βασισμένη σε συντελεστή ενεργότητας, όπως το μοντέλο UNIFAC. Πρόκειται για μία ημιεμπειρική μέθοδο για την πρόβλεψη ιδιοτήτων σε μη ιδανικά μίγματα και έχει χρησιμοποιηθεί για ως θερμοδυναμικό μοντέλο σε διεργασίες διαχείρισης βιομάζας [74]. Μπορεί να χειριστεί οποιονδήποτε συνδυασμό πολικών και μη πολικών ενώσεων. Βασίζεται όπως ειπώθηκε στον συντελεστή ενεργότητας, χωρίζοντας τον σε δύο επιμέρους παραμέτρους :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (8)$$

όπου  $\gamma_i^C$  είναι το συνδυαστικό τμήμα του συντελεστή ενεργότητας (διαφορές στο μέγεθος και σχήμα των μορίων) και  $\gamma_i^R$  είναι το υπολειμματικό τμήμα (ενεργειακές αλληλεπιδράσεις) και ισχύει:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi}{x_i} \cdot \sum x_j \cdot l_j \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \cdot \ln \sum \theta_k \cdot \tau_{ki} + q_i - q_i \cdot \sum \frac{\theta_j \cdot \tau_{ij}}{\sum \theta_k \cdot \tau_{kj}} \quad (10)$$

Όπου  $\Theta_i, \Phi_i$  είναι κλάσματα επιφάνειας και όγκου:

$$\Theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum q_i \cdot x_i} \quad (11)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum r_i \cdot x_i} \quad (12)$$

$z$  είναι ο αριθμός σύνταξης και  $q, r$  είναι παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους.

$$r_i = \sum v_i \cdot R_k \quad (13)$$

$$q_i = \sum n_k \cdot Q_k \quad (14)$$

Επίσης  $l_j$  είναι παράμετρος του εκάστοτε συστατικού και υπολογίζεται:

$$l_j = \frac{z}{2} \cdot (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (15)$$

και τέλος ο δυαδικός συντελεστής  $\tau_{ij}$  έχει την μορφή:

$$\tau_{ij} = e^{-\frac{\Delta u_{ij}}{R \cdot T}} \quad (16)$$

όπου  $\Delta u_{ij}$  είναι ενεργειακοί παράμετροι.

### 3.3 Στοχαστικοί αλγόριθμοι

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι σχετικά με την κατηγοριοποίηση των αλγόριθμων βελτιστοποίησης. Μια από τις πιο σημαντικές και αυτή με την οποία θα ασχοληθεί η διπλωματική αυτή, είναι η ομαδοποίηση των αλγορίθμων σε στοχαστικούς και ντετερμινιστικούς. Ντετερμινιστικοί, ονομάζονται οι αλγόριθμοι οι οποίοι για μια δεδομένη είσοδο πληροφοριών, παράγουν πάντα το ίδιο αποτέλεσμα. Αντίθετα, οι στοχαστικοί αλγόριθμοι διαχειρίζονται και παράγουν τυχαία δεδομένα.

Ως στοχαστικοί, επιλέχθηκαν ο Αλγόριθμος της Πυγολαμπίδας (Firefly Algorithm) και ο Αλγόριθμος Βελτιστοποίησης Σμήνους Σωματιδίων (Particle Swarm Optimization) ενώ ως ντετερμινιστικοί, ο Διαδοχικός Τετραγωνικός Προγραμματισμός (Sequential Quadratic Programming) και η μέθοδος των Ελαχίστων Τετραγώνων (Least Squares Method). Επίσης, οι δύο πρώτοι είναι βασίζονται στην νοημοσύνη σμήνους (γενετικοί/εξελικτικοί), ενώ οι άλλοι δυο αποτελούν αλγεβρικές και τετραγωνικές μέθοδοι.

#### 3.3.1 Αλγόριθμος Πυγολαμπίδας

Ο Αλγόριθμος της Πυγολαμπίδας είναι ένας μεθευρετικός αλγόριθμος βελτιστοποίησης, ο οποίος όπως μαρτυρά και το όνομά του είναι εμπνευσμένος από την φύση και πιο συγκεκριμένα από τα σμήνη των πυγολαμπίδων. Στο πρώτο του στάδιο, αναπτύχθηκε από τον Xin She Yang το 2007 [29]. Βασίζεται στο γεγονός ότι οι πυγολαμπίδες παράγουν μια ρυθμική λάμψη ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η λάμψη αυτή στην ουσία είναι μια μορφή επικοινωνίας μεταξύ των πυγολαμπίδων για ζευγάρωμα ή για κάποιον κίνδυνο.

Ο αλγόριθμος πυγολαμπίδας διέπεται από τρία χαρακτηριστικά:

1. Οι πυγολαμπίδες δεν έχουν φύλο, δηλαδή έλκονται μεταξύ τους ανεξάρτητα και έτσι δεν χρειάζεται κάποιος παράγοντας μετάλλαξης (όπως στον αλγόριθμο σμήνους σωματιδίων)
2. Η ελκυστικότητά τους είναι ανάλογη της λάμψης τους (απόσταση στην οποία βρίσκονται μεταξύ τους). Με άλλα λόγια, όσο πιο κοντά βρίσκονται τόσο πιο πιθανό είναι να υπάρχει έλξη (λύση). Μεταξύ δύο πυγολαμπίδων, η λιγότερο λαμπερή θα κινηθεί προς την περισσότερο λαμπερή. Αν δεν υπάρχει καμία πυγολαμπίδα πιο λαμπερή από την υπό εξέταση, τότε αυτή θα κινηθεί με τυχαίο τρόπο στον χώρο.
3. Το πόσο λαμπερή είναι μια πυγολαμπίδα εξαρτάται από την αντικειμενική συνάρτηση. Γενικώς, όσο πιο κοντά βρίσκεται το πρόβλημα στην βέλτιστη λύση, τόσο πιο λαμπερή είναι η αντίστοιχη πυγολαμπίδα. [62]

Όπως αναφέρθηκε η ελκυστικότητα μίας πυγολαμπίδας είναι ανάλογη της έντασης του λάμψης. Έτσι, μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\beta = \beta_0 e^{-\gamma r^2} \quad (17)$$

Όπου:

$\beta$  η ελκυστικότητα

$\beta_0$  η ελκυστικότητα σε απόσταση  $r=0$

$\gamma$  σταθερά που δείχνει την απορροφητικότητα της λάμψης

$r$  απόσταση μεταξύ δύο πυγολαμπίδων

Η λάμψη  $I$  εκφράζεται ως:

$$I = I_0 e^{-\gamma r^2} \quad (18)$$

Όπου:

$I_0$  η λάμψη στη αρχή

Για την απόσταση  $r$  δύο πυγολαμπίδων  $i$  και  $j$  ισχύει:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad (19)$$

Τέλος, η κίνηση της πυγολαμπίδας  $i$  που έλκεται από την  $j$  η οποία με την σειρά της λάμπει περισσότερο από την  $i$  δίνεται από την σχέση:

$$x_i(t+1) = x_i(t) + \beta_0 e^{-\gamma r_{ij}^2} (x_j(t) - x_i(t)) + a \varepsilon_i \quad (20)$$

Η σταθερά  $a$  είναι παράμετρος του αλγορίθμου που ελέγχει την τυχαία κίνηση, ενώ το  $\varepsilon$  είναι ένα διάνυσμα που προκύπτει από κάποια κατανομή (π.χ. Gauss) και με τιμές μεταξύ 0 και 1. Το πρώτο μέλος εκφράζει την τρέχουσα θέση. Το δεύτερο τη συνιστώσα της κίνησης που οφείλεται στην έλξη, ενώ το τρίτο την κίνηση που θα κάνει μια πυγολαμπίδα εάν γύρω της δεν υπάρχει κάποια πιο λαμπερή από αυτή. Για  $\beta_0=0$  (ή για πολύ μεγάλο  $\gamma$ ) η κίνηση γίνεται εντελώς τυχαία ενώ για  $\gamma=0$  η λάμψη μιας πυγολαμπίδας γίνεται ορατή από όλες τις άλλες και ο αλγόριθμος μετατρέπεται σε μια παραλλαγή του PSO.

Θυμίζει την λειτουργία ενός νευρωνικού δικτύου καθώς ο πληθυσμός εξελίσσεται και αλληλεπιδρά και έτσι τα μέλη του πληθυσμού που έλκουν τα υπόλοιπα, βρίσκονται όλο και πιο κοντά στην βέλτιστη λύση. Σκοπός του να χρησιμοποιείται τέτοιου είδους έλξη είναι να διευκολυνθεί η όσο το δυνατόν πιο επιτυχημένη και ταχεία σύγκλιση των πιθανών λύσεων.

Γενικώς, χρησιμοποιείται σε προβλήματα στα οποία μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχει απλά η προσέγγιση της βέλτιστης λύσης ή σε προβλήματα που υπάρχει ανάγκη για παροχή πολλαπλών τοπικών ακροτάτων και ο χρήστης δευτερευόντως έχει την δυνατότητα να συγκρίνει τις λύσεις και να επιλέξει την βέλτιστη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

Κάτι τέτοιο μπορεί σίγουρα να οδηγήσει τον αλγόριθμο σε μειονεκτική θέση. Παρατηρείται επίσης πολλές φορές, ενώ θεωρητικά ένας τέτοιος αλγόριθμος θα έπρεπε να λειτουργεί πολύ καλά, στην πράξη αυτό δεν συμβαίνει. Άλλες φορές, δίνει πολύ καλά αποτελέσματα σε προβλήματα ενώ με βάση το θεωρητικό τους υπόβαθρο δεν θα έπρεπε. Απαιτείται ακόμη χρόνος για την περαιτέρω ανάπτυξη και κατανόηση του.

Όσον αφορά τις τεχνολογικές εφαρμογές του αλγορίθμου, έχει χρησιμοποιηθεί :

- Στη βιομηχανική βελτιστοποίηση [35]
- Στην επεξεργασία εικόνας [36]
- Στον σχεδιασμό κεραιών και προβόλων [37]
- Στη ρομποτική [38]

Στο συγκεκριμένο μοντέλο, ήταν ο πρώτος αλγόριθμος που επιλέχθηκε καθώς υπάρχουν λίγες αναφορές για την χρήση του στον σχεδιασμό διεργασιών, οπότε αποτελεί μια νέα ενδιαφέρουσα πρόταση – στην περίπτωση βέβαια που ταιριάζει στην μορφή των προβλημάτων. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά σε συνδυασμό με τον αλγόριθμο NSGA-II [73] παράγοντας εντυπωσιακά αποτελέσματα, οπότε έχει ενδιαφέρον η διερεύνηση του από ερευνητική σκοπιά.



### 3.3.2 Αλγόριθμος Βελτιστοποίησης Σμήνους Σωματιδίων

Ο αλγόριθμος σμήνους σωματιδίων (Particle Swarm Optimization, PSO), αποτελεί τον πρόγονο του αλγορίθμου πυγολαμπίδων και σε πολλές περιστάσεις καταφέρνει να αποδίδει καλύτερα από αυτόν. Ταυτόχρονα, ο PSO, ως αλγόριθμος παλαιότερος του ΑΠ διαθέτει μεγαλύτερη βιβλιογραφία η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά περισσότερα προβλήματα βελτιστοποίησης. Αναπτύχθηκε από τους Kennedy και Eberhart (1995) [28] και έχει τη δυνατότητα αναζήτησης πιθανών λύσεων σε πολύ μεγάλους χώρους λύσεων.

Βασίζεται στην πεποίθηση των βιοκοινωνιολόγων ότι μέσα σε ένα σμήνος ζώων, είναι δυνατόν τα μέλη να μαθαίνει το ένα από το άλλο ώστε να εξελίζονται συνολικά. Για παράδειγμα, τα σμήνη πουλιών συνεργάζονται ώστε να βρουν το καλύτερο μέρος για να κυνηγήσουν. Σαν σμήνος, εννοείται ένα κοπάδι πουλιών που ταξιδεύουν μαζί, με τρόπο πολλές φορές ακανόνιστο. Αλληλοβοηθούνται σε θέματα τροφής, ασφάλειας και στέγασης. Όσον αφορά τον ίδιο τον αλγόριθμο, κατά την αρχικοποίηση του πληθυσμού, κάθε σωματίδιο λαμβάνει μία τιμή ταχύτητας  $V$  πέρα από την θέση του  $X$ . Στην επόμενη επανάληψη, η θέση και η ταχύτητα ανανεώνονται στοχαστικά προς την θέση όπου η αντικειμενική συνάρτηση είχε την βέλτιστη τιμή της και την καλύτερη καταλληλότητα (fitness)[28].

Το βασικό πλεονέκτημα της PSO είναι ότι η πιθανότητα οι λύσεις να παγιδευτούν σε τοπικά ακρότατα είναι αρκετά μικρή, και αυτό γιατί δεν βασίζεται στην κλίση της αντικειμενικής συνάρτησης -ουσιαστικά δεν ασχολείται με την πρώτη και δεύτερο παράγωγο- προκειμένου να καθοριστούν τα τοπικά ακρότατα. Αντίθετα, η κατεύθυνση της κίνησης των σωματιδίων (λύσεων) βασίζεται στο που βρίσκεται η βέλτιστη θέση των σωματιδίων  $P_g$ . Ο τρόπος λειτουργίας της είναι εύκολος στην κατανόηση αλλά και στην υλοποίηση, προσφέροντας ταυτόχρονα ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Τα βασικά σημεία του συγκεκριμένου αλγορίθμου είναι :

- Συνάρτηση καταλληλότητας (fitness function)

$$\sum_{i=0}^n (\text{πειραματικές τιμές} - \text{προβλεπόμενες τιμές})^2$$

- Αριθμός σωματιδίων  $N$
- Κοινωνικότητα του σμήνους  $c_2$

Κατά πόσο το σμήνος ασκεί επιρροή στο σωματίδιο για να υιοθετήσει την ίδια συμπεριφορά (να κινηθεί προς τη βέλτιστη θέση)

- Ταχύτητα του σμήνους  $v$

Ο αλγόριθμος αυτός έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά για την εκπαίδευση νευρωνικών δικτύων [51,52,53]. Ακόμα, έχει βρει εφαρμογή στη διαχείριση υπόγειων υδάτων.

Πιο συγκεκριμένα, έχει χρησιμοποιηθεί για την βελτιστοποίηση της άντλησης σε σύστημα διανομής νερού [55] και την ελαχιστοποίηση της καταναλισκόμενης ενέργειας για άντληση, με ταυτόχρονη διατήρηση μιας συγκεκριμένης στάθμης και πίεσης στις δεξαμενές αποθήκευσης. [54].

Οι εξισώσεις που διέπουν τον συγκεκριμένο αλγόριθμο συνοψίζονται παρακάτω:

$$X_i = (x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_n})^T \quad (21)$$

$$v_i = (v_{i_1}, v_{i_2}, \dots, v_{i_n})^T \quad (22)$$

$$P_i = (p_{i_1}, p_{i_2}, \dots, p_{i_n})^T \quad (23)$$

$$P_g(t) = \min_t f(P_i(t)) \quad (24)$$

$$v_{ij}(t + 1) = \text{Αδράνεια} + \text{Γνώση} + \text{Κοινωνικότητα} \quad (25)$$

ή

$$v_{ij}(t + 1) = v_{ij}(t) + c_1 R_1 [P_{ij}(t) - x_{ij}(t)] + c_2 R_2 [P_{gj}(t) - x_{ij}(t)] \quad (26)$$

ή

$$v_{ij}(t + 1) = R_1 v_{ij}(t) + R_2 [P_{ij}(t) - x_{ij}(t)] + R_3 [P_{gj}(t) - x_{ij}(t)] \quad (27)$$

$$x_{ij}(t + 1) = x_{ij}(t) + v_{ij}(t + 1) \quad (28)$$

Όπου,

$N$  : Αριθμός σωματιδίων

$n$  : Αριθμός μεταβλητών

$i$  : Δείκτης σωματιδίων

$j$  : Δείκτης μεταβλητών

$X_i$  : Σωματίδιο (υποψήφια λύση)

$V_i$  : Ταχύτητα

$P_i$  : Βέλτιστη θέση σωματιδίου

$P_g$  : Γενική βέλτιστη θέση

$t$  : Κύκλος υπολογισμών

$X_{ij}$  : Τρέχουσα θέση σωματιδίου  $i$  ως προς την μεταβλητή  $j$

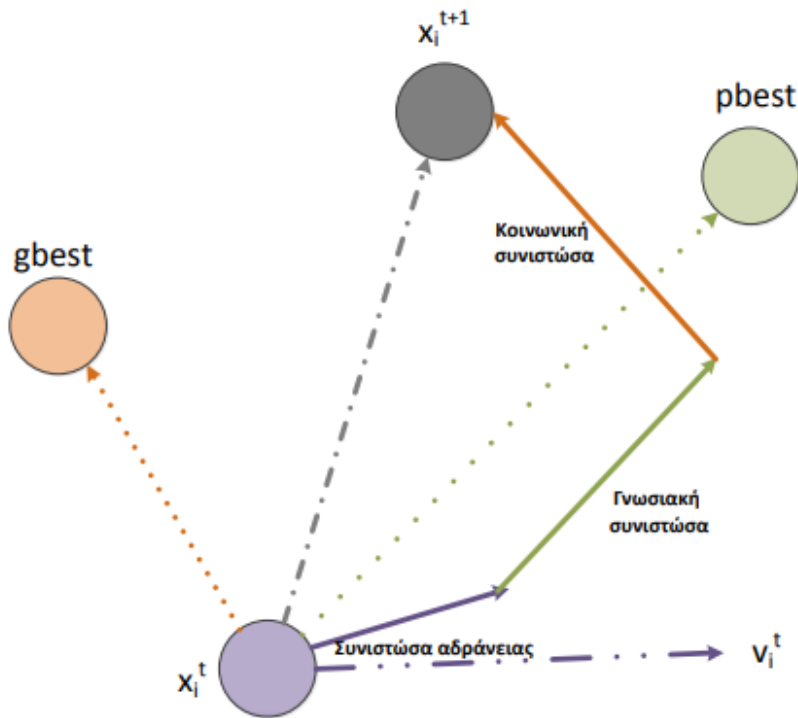
$V_{ij}$  : Τρέχουσα ταχύτητα σωματιδίου  $i$  ως προς την μεταβλητή  $j$

$P_{ij}$  : Βέλτιστη θέση σωματιδίου  $i$  ως προς την μεταβλητή  $j$

$P_{gj}$  : Βέλτιστη θέση όλων των σωματιδίων ως προς την μεταβλητή  $j$

$c_1, c_2$  : Γνωστική και κοινωνική παράμετρος ( 1 ή 2 )

$r_1, r_2, r_3$  : Τυχαίοι αριθμοί  $[0,1]$



Σχήμα 11 Διανυσματική απεικόνιση του σωματιδίου στον χώρο αναζήτησης [65]

Ο PSO επιλέχθηκε αρχικά ως ένα μέτρο σύγκρισης για τον ΑΠ, δεδομένου ότι μοιράζονται αρκετά κοινά χαρακτηριστικά αλλά και λόγω της υποσχόμενης πολύ καλής και γρήγορης απόδοσης του. Να σημειωθεί επίσης ότι είναι δυνατόν αλγόριθμοι όπως ο SQP να συνδυαστεί με τον PSO κάτι που σαφώς δεν είναι εύκολο να δημιουργηθεί αλλά φαίνεται να αποδίδει πολύ καλά αποτελέσματα. [72]

### 3.4 Ντετερμινιστικοί αλγόριθμοι

#### 3.4.1 Διαδοχικός τετραγωνικός προγραμματισμός

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους βελτιστοποίησης με περιορισμούς, καθώς παράγει αξιόπιστα αποτελέσματα χωρίς να απαιτείται υπολογισμός των ακριβών δευτέρων παραγώγων της αντικειμενικής συνάρτησης, μειώνοντας δραστικά το υπολογιστικό κόστος. Χαρακτηριστικό της μεθόδου SQP είναι ο διαχωρισμός της επαναληπτικής διαδικασίας σε εξωτερικούς και εσωτερικούς βρόχους.

Βασική ιδέα, λοιπόν, είναι η παραγωγή ενός τετραγωνικού μοντέλου του αρχικού προβλήματος σε κάθε εξωτερικό βρόχο και η επίλυση του με κάποια από τις γνωστές μεθόδους επίλυσης προβλημάτων βελτιστοποίησης με περιορισμούς τετραγωνικής μορφής, έτσι ώστε να υπολογιστεί η βέλτιστη διόρθωση του διανύσματος τιμών των μεταβλητών βελτιστοποίησης στον εξωτερικό βρόχο.

Ο χαρακτηρισμός «τετραγωνικός» προκύπτει από το γεγονός ότι ο αλγόριθμος λειτουργεί υπολογίζοντας μια προσεγγιστική λύση σε μια σειρά από τετραγωνικά υπο - προβλήματα, στα οποία ένα τροποποιημένο τετραγωνικό μοντέλο της αντικειμενικής συνάρτησης ελαχιστοποιείται με βάση τους περιορισμούς του αρχικού προβλήματος. Το τροποποιημένο αυτό τετραγωνικό μοντέλο δίνεται από την σχέση:

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x}_0) + g^T \Delta \vec{x} + \frac{1}{2} \Delta \vec{x}^T B \Delta \vec{x}$$

Η ίδια σχέση αντί για διανυσματικά μπορεί να γραφεί και ως:

$$f(x) = f(x_0) + \nabla f(x)^T \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T \nabla_{xx}^2 \mathcal{L}(x, \lambda) \Delta x$$

Ως B συμβολίζεται ο Εσσιανός πίνακας (Hessian Matrix) της αντικειμενικής συνάρτησης ως προς το ίδιο διάνυσμα και ως g η κλίση της αντικειμενικής συνάρτησης.

Περιλαμβάνει εσωτερικές και εξωτερικές επαναλήψεις. Εσωτερικές ονομάζονται αυτές που απαιτούνται για την επίλυση του τετραγωνικού προβλήματος ενώ οι εξωτερικές ανανεώνουν το τετραγωνικό υπο - πρόβλημα. Το πλήθος των εξωτερικών επαναλήψεων ισούται με τον αριθμό των τετραγωνικών υπο - προβλημάτων που επιλύονται.

Η σύγκλιση που επιτυγχάνεται κατά την πρόοδο των εξωτερικών επαναλήψεων είναι πολύ γρήγορη, αφού η αρχικοποίηση είναι η βέλτιστη λύση του προηγούμενου υπο- προβλήματος. Υστερεί σημαντικά όμως στο γεγονός ότι αδυνατεί να αξιοποιήσει τις δεύτερες παραγώγους της αντικειμενικής συνάρτησης, αφού στην περίπτωση που ο πίνακας αυτών δεν είναι θετικά ορισμένο, τότε ενδέχεται ο αλγόριθμος να αποκλίνει πολύ από την βέλτιστη λύση. Οι δεύτεροι παράγωγοι της αντικειμενικής συνάρτησης υπολογίζονται προσεγγιστικά.[64]

Η μέθοδος μπορεί να συνοψισθεί για ένα πρόβλημα της μορφής της Εξίσωσης 1, στα παρακάτω βήματα:

1. Επιλογή αρχικής τιμής του διανύσματος  $\vec{x}_0$  (μεταβλητή σχεδιασμού) και του διανύσματος πολλαπλασιαστών Lagrange  $\vec{\lambda}_0$ .
2. Υπολογισμός αρχικών τιμών της  $f$ , των περιορισμών  $c$ , της κλίσης της αντικειμενικής συνάρτησης  $g$  και της κλίσης των περιορισμών  $J$ .
3. Έλεγχος σύγκλισης στο  $(\vec{x}_k, \vec{\lambda}_k)$  και εφόσον δεν επιτυγχάνεται, υπολογίζεται ένας συμμετρικός πίνακας  $H_k$ , ο οποίος αποτελεί μια προσέγγιση του Εσσιανού της συνάρτησης Lagrange των μεταβλητών βελτιστοποίησης και των πολλαπλασιαστών.
4. Επίλυση του προβλήματος:

$$\min g^T \Delta \vec{x} + \frac{1}{2} \Delta \vec{x}^T B \Delta \vec{x} \quad (29)$$

$$s. t. \begin{cases} c_E(\vec{x}) + J_E^T \Delta \vec{x} = \mathbf{0} \\ c_I(\vec{x}) + J_I^T \Delta \vec{x} \geq \mathbf{0} \end{cases}$$

Η λύση του προβλήματος είναι το  $\Delta \vec{x}_k$ .

5. Γνωρίζοντας την κατεύθυνση του  $\Delta \vec{x}_k$ , με ανίχνευση κατά γραμμή υπολογίζεται το μέγιστο βήμα  $\alpha_k$  που επιτυγχάνει μείωση της αντικειμενικής συνάρτησης  $f$ .
6. Ανανέωση των  $\vec{x}, \vec{\lambda}$  σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \alpha_k \Delta \vec{x}_k \quad (30)$$

$$\vec{\lambda}_{k+1} = \vec{\lambda}_k + \alpha_k \Delta \vec{\lambda}_k \quad (31)$$

7. Εκ νέου υπολογισμός των  $f(\vec{x}_{k+1}), c(\vec{x}_{k+1}), g_{k+1}, J_{k+1}$ .
8. Αύξηση του μετρητή των επαναλήψεων  $k$  κατά μία μονάδα και επιστροφή στο βήμα 3.

Ο αλγόριθμος αυτός επιλέχθηκε για το συγκεκριμένο μοντέλο καθώς προσφέρει μια διαφοροποίηση στις μέχρι τώρα μεθόδους πολυκριτηριακής βελτιστοποίησης που συναντάει κανείς στην βιβλιογραφία (κυρίως γραμμικός προγραμματισμός και γενετικοί αλγόριθμοι), είναι απλός στον σχεδιασμό του και γρήγορος στην λειτουργία του και χρησιμοποιείται σε περιστάσεις που οι απαιτήσεις βελτιστοποίησης δεν είναι εξαιρετικά υψηλές και το μέγεθος των μεταβλητών είναι μικρό. Ακόμα, η μορφή της αντικειμενικής συνάρτησης (άθροισμα τετραγώνων) εφάπτεται πολύ στις αρχές λειτουργίας αλλά και στις εφαρμογές του SQP.

### 3.4.2 Ελάχιστα τετράγωνα

Συνήθως, η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων, είναι γνωστή για περιπτώσεις που διατίθεται ένα σετ δεδομένων (πιο συχνά πειραματικές τιμές) και όχι κάποια ακριβής μαθηματική σχέση που να τα συνδέει. Ο στόχος είναι η αποτύπωση των δεδομένων γραφικά και εν τέλει να προσδιοριστεί μια μαθηματική συνάρτηση που να τα συνδέει.

Η λογική της μεθόδου μπορεί να εφαρμοστεί και σε προβλήματα βελτιστοποίησης που κάποιο κομμάτι (ή ολόκληρη) της αντικειμενικής συνάρτησης είναι διατυπωμένο σαν διαφορά υψωμένη στο τετράγωνο.

Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σετ από δεδομένα  $x_n, y_n$  τα οποία σχετίζονται μεταξύ τους με την εξίσωση

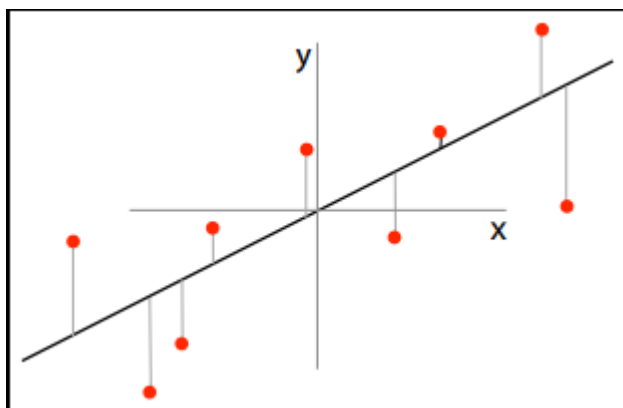
$$y_n = px_n + e_n \quad (32)$$

όπου  $p$  η κλίση και  $e$  πειραματικά σφάλματα.

Η σύγκλιση με ελάχιστα τετράγωνα σκοπεύει να βρει τιμή της κλίσης  $p$ , ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των σφαλμάτων στο τετράγωνο:

$$\min_p \sum_{n=1}^N (y_n - px_n)^2 \quad (33)$$

Γραφικά, αυτό θα μπορούσε να αναπαρασταθεί με το Σχήμα 12, όπου ουσιαστικά αναζητείται η κλίση της ευθείας η οποία προσεγγίζει καλύτερα τις μετρήσεις.



Σχήμα 12 Γραφική απεικόνιση ελαχίστων τετραγώνων

Η εξίσωση 33, σε διανυσματική μορφή είναι:

$$\min_p \|\vec{y} - p\vec{x}\|^2 \quad (34)$$

ή

$$\min_p (\vec{y} - p\vec{x})^T (\vec{y} - p\vec{x}) \quad (35)$$

Αλγεβρικά. η βέλτιστη λύση είναι:

$$p_{opt} = \frac{\vec{y}^T \vec{x}}{\vec{x}^T \vec{x}} \quad (36)$$

Τέτοιου είδους προβλήματα παρατηρούνται συχνά στα συστήματα ελέγχου, όπου ο στόχος είναι η συνάρτηση  $y(x,t)$  να ακολουθεί μια συνεχή τροχιά  $\phi(t)$  για τα  $x$  και  $t$ :

$$\min \int_{t_1}^{t_2} (y(x,t) - \phi(t))^2 dt \quad (37)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\min f(x) = \sum_{i=1}^m (y(x, t_i) - \phi(t_i))^2 \quad (38)$$

Η συνάρτηση  $F(x)$  έχει την μορφή:

$$F(x) = \begin{bmatrix} y(x, t_1) - \phi(t_1) \\ y(x, t_2) - \phi(t_2) \end{bmatrix} \quad (39)$$

Η κλίση και ο Εσσιανός πίνακας της ορίζονται ως εξής:

$$G(x) = 2J(x)^T F(x) \quad (40)$$

$$H(x) = 2J(x)^T J(x) + 2Q(x) \quad (41)$$

Όπου  $J(x)$  ο ιακωβιανός πίνακας (Jacobian Matrix) της  $F(x)$ ,  $D(x)$  ο Εσσιανός πίνακας της  $F(x)$  και:

$$Q(x) = \sum_{i=1}^m F_i(x) D_i(x) \quad (42)$$

Μια ιδιότητα της  $Q(x)$  είναι ότι όταν η  $\|F(x)\|$  τείνει στο 0, τότε και η ίδια τείνει στο 0. Έτσι, ένας αποτελεσματικός τρόπος να συνεχιστεί η βελτιστοποίηση είναι η μέθοδος των Gauss – Newton. Σε κάθε επανάληψη η μέθοδος αυτή λαμβάνει μία λύση  $d_k$  για το πρόβλημα:



$$d_k = \min \|J(x_k)d_k + F(x_k)\|_2^2 \quad (43)$$

Η μέθοδος των Levenberg – Marquardt χρησιμοποιεί σαν  $d_k$  την λύση της εξίσωσης:

$$(J(x_k)^T J(x_k) + \lambda_k I) d_k = -J(x_k)^T F(x_k) \quad (44)$$

η οποία μπορεί να γραφτεί ισοδύναμα

$$(J(x_k)^T J(x_k) + \lambda_k \text{diag}(J(x_k)^T J(x_k))) d_k = -J(x_k)^T F(x_k) \quad (45)$$

όπου το  $\lambda_k$  είναι ένα μονόμετρο μέγεθος που ελέγχει την κατεύθυνση και το μέτρο του  $d_k$ . Όταν υπάρχουν περιορισμοί, ο αλγόριθμος τροποποιείται μερικώς. Αν κάποια προτεινόμενη λύση δεν συμφωνεί με τους περιορισμούς, ο αλγόριθμος μεταφέρει την λύση στην κοντινότερη εφικτή περιοχή.

$$P(x_i) = \min(\max(x_i, lb_i), ub_i) \quad (46)$$

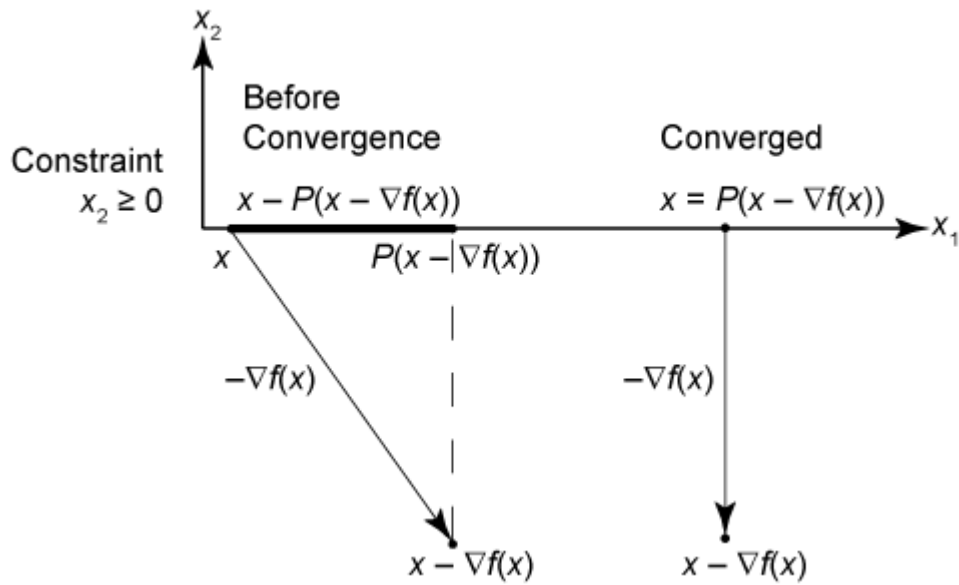
Τα κριτήρια λήξης του αλγορίθμου για πρόβλημα χωρίς και με περιορισμούς φαίνονται παρακάτω:

$$\|\nabla f(x)\|_\infty \leq tol \quad (47)$$

$$\|x - P(x - \nabla f(x))\|_\infty^2 \leq tol \|\nabla f(x)\|_\infty \quad (48)$$

Ως  $tol$  ορίζεται η ανοχή βελτιστοποίησης.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται γραφικά το κριτήριο λήξης του αλγορίθμου. (56)



Σχήμα 13 Γραφική απεικόνιση λήξης αλγορίθμου ελαχίστων τετραγώνων

Δεδομένης της φύσης της αντικειμενικής συνάρτησης, ότι είναι δηλαδή εκφρασμένη ως άθροισμα τετραγώνων, ο αλγόριθμος αυτός είναι θεωρητικά καλή επιλογή και για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε, έχοντας όμως πάντοτε υπόψη πως η μέθοδος αυτή ενδείκνυται κυρίως για την συσχέτιση σετ δεδομένων σε ένα θεωρητικό μοντέλο.

## 4. Μεθοδολογία

### 4.1 Πρόβλημα αναπαράστασης

Όπως έχει ήδη γίνει ξεκάθαρο, ο ουσιαστικός στόχος του μοντέλου είναι η πρόβλεψη της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης ρευμάτων, έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι επιθυμητές τιμές συγκεκριμένων παραμέτρων. Το μοντέλο αυτό είναι πλήρως παραμετροποιήσιμο. Οτιδήποτε, από τις μεταβλητές επίλυσης μέχρι τις παραμέτρους και τους περιορισμούς, μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα το εκάστοτε πρόβλημα. Το μόνο που χρειάζεται είναι να οριστούν σε μια συγκεκριμένη μορφή στο Excel τα δεδομένα και οι παράμετροι.

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στην συγκεκριμένη εργασία, εφαρμόστηκε στην Υδροθερμική Υγροποίηση Αστικών Λυμάτων. Στόχος του είναι η πρόβλεψη της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των ρευμάτων έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι τιμές συγκεκριμένων παραμέτρων. Η μεταβλητή επίλυσης είναι η κατά μάζα περιεκτικότητα των ενώσεων που απαρτίζουν την κάθε ροή ανάλογα με κάποιους στόχους που έχουν τεθεί για την κάθε παράμετρο. Τα ρεύματα που μοντελοποιούνται είναι 3:

- Βιομάζα
- Βιοαργό
- Αναβαθμισμένο Βιοαργό

Κάθε ρεύμα απαιτεί διαφορετική αντιμετώπιση καθώς οι παράμετροι και οι απαιτήσεις αλλάζουν. Έτσι, οι παράμετροι που αντιστοιχούν στο ρεύμα της πρώτης ύλης είναι:

- Αριθμός συστατικών
- Βιοχημική σύσταση (Πρωτεΐνες, Υδατάνθρακες, Λιπίδια, Λιγνίνη)
- Στοιχειακή σύσταση (C,H,O,N)
- Πυκνότητα

Ενώ για βιοαργό και αναβαθμισμένο βιοαργό:

- Αριθμός συστατικών
- Στοιχειακή σύσταση (C,H,O,N)
- Κατανομή σημείων βρασμού (Καμπύλη TBD)

Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός πώς αφενός για την βιομάζα δεν μας απασχολεί η αποτύπωση της Καμπύλης TBD καθώς δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί αυτούσια ως καύσιμο, και αφετέρου η βιοχημική σύσταση των προϊόντων δεν έχει ιδιαίτερη αξία.

Η διαφοροποίηση στην περίπτωση της συγκεκριμένης διεργασίας αφορά αφενός στις προτεινόμενες ενώσεις που συνιστούν το κάθε ρεύμα, αλλά και ειδικά για κάθε ροή τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν παραπάνω για το κάθε ρεύμα.

## 4.2 Μαθηματική διατύπωση και αντικειμενική συνάρτηση

Στην προκειμένη περίπτωση, το πρόβλημα βελτιστοποίησης μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

$$\begin{aligned} & \min f(x) \\ & \text{s. t.} \begin{cases} \mathbf{0} \leq x \leq \mathbf{100} \\ \sum_i^N x_i = t_{sum} \end{cases} \end{aligned}$$

Όπου

$f = f(N, x_i, bc_i, \rho_i, BP_i)$ , δηλαδή η αντικειμενική συνάρτηση  $f(x)$  είναι συνάρτηση των:

$x$ : κατά μάζα συγκεντρώσεις συστατικών

$N$ : αριθμός συστατικών

$bc_i$ : περιοικτικότητα συστατικού σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπίδια

$\rho_i$ : πυκνότητα συστατικού

$BP_i$ : σημείο βρασμού συστατικού

$t_{sum}$ : Στόχος που έχει τεθεί για το άθροισμα των συγκεντρώσεων, ανάλογα την ροή

Η αντικειμενική συνάρτηση, απαρτίζεται από τις παρακάτω υποσυνάρτησεις:

$$f_1(x) = \left( \frac{t_C - \sum_i^N x_i \cdot C_i\%}{t_C} \right)^2 \quad (49)$$

$$f_2(x) = \left( \frac{t_H - \sum_i^N x_i \cdot H_i\%}{t_H} \right)^2 \quad (50)$$

$$f_3(x) = \left( \frac{t_O - \sum_i^N x_i \cdot O_i\%}{t_O} \right)^2 \quad (51)$$

$$f_4(x) = \left( \frac{t_N - \sum_i^N x_i \cdot N_i\%}{t_N} \right)^2 \quad (52)$$

$$f_5(x) = \left( \frac{t_p - \text{Πρωτεΐνη}(\%)}{t_p} \right)^2 \quad (53)$$

$$f_6(x) = \left( \frac{t_l - \text{Λιπίδια}(\%)}{t_l} \right)^2 \quad (54)$$

$$f_7(x) = \left( \frac{t_c - \text{Υδατάνθρακες}(\%)}{t_c} \right)^2 \quad (55)$$

$$f_8(x) = \left( \frac{t_{lg} - \text{Λιγνίνη}(\%)}{t_{lg}} \right)^2 \quad (56)$$

$$f_9(x) = \left( \frac{t_\rho - \rho_{model}}{t_\rho} \right)^2 \quad (57)$$

$$f_{10} = \left( \frac{cut_i - x_i}{cut_i} \right)^2 \quad (58)$$

$$\forall x_i: BP_i \leq T_{cut_i} : \sum_i^N x_i \leq cut_i \quad (59)$$

Για την σύσταση σε άνθρακα μιας ροής ισχύει:

$$C(\%) = \sum_i^N \frac{Ar_C \cdot N_C}{MW_{ένωσης} \cdot N} \quad (60)$$

Όπου:

- $Ar_C$ = Ατομική μάζα ενός μορίου άνθρακα (12,01)
- $N_C$ =αριθμός ατόμων άνθρακα στην ένωση
- $MW_{ένωσης}$ = Μοριακό βάρος ένωσης
- $N$ = Συνολικός αριθμός ενώσεων στο μοντέλο

Έτσι γενικά για την σύσταση οποιουδήποτε στοιχείου:

$$\text{στοιχείο}(\%) = \sum_i^N \frac{Ar_{στοιχείου} \cdot N_{στοιχείου}}{MW_{ένωσης} \cdot N} \quad (61)$$

Για την σύσταση σε πρωτεΐνη ισχύει:

$$\text{Πρωτεΐνη(\%)} = \frac{\sum_i^{N_p} x_{p_i}}{\sum_i^N x} \quad (62)$$

Όπου:

- $N_p$ : Αριθμός ενώσεων που προσομοιάζουν πρωτεΐνες
- $x_p$ : ποσοστό των ενώσεων που προσομοιάζουν πρωτεΐνες

Έτσι γενικά για την σύσταση οποιασδήποτε βιοχημικής ομάδας:

$$\text{Βιοχημική ομάδα(\%)} = \frac{\sum_i^{N_{bc}} x_{bc_i}}{\sum_i^N x} \quad (63)$$

Για την πυκνότητα ισχύει:

$$\rho_{model} = \frac{1}{\sum_i^n \frac{x_i}{\rho_i}} \quad (64)$$

Η παραπάνω σχέση για την πυκνότητα του μοντέλου προκύπτει ως εξής:

Είναι γνωστό ότι για την συνολική μάζα ενός μίγματος ισχύει:

$$m_{tot} = \sum_i^n \frac{m_i}{x_i} \quad (65)$$

που μπορεί να γραφτεί ισοδύναμα

$$\sum_i^n m_i = m_{tot} \cdot \sum_i^n x_i \quad (66)$$

Για την πυκνότητα εξορισμού είναι:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (67)$$

και έτσι

$$\rho_i = \frac{m_i}{v_i} \rightarrow v_i = \frac{m_i}{\rho_i} \quad (68)$$

Για τον συνολικό όγκο ισχύει:

$$V_{tot} = \sum_i^n v_i \quad (69)$$

Και έτσι συνολικά:

$$\rho_{tot} = \frac{m_{tot}}{V_{tot}} = \frac{m_{tot}}{\sum_i^n \frac{m_i}{\rho_i}} \rightarrow \rho_{tot} = \frac{1}{\sum_i^n \frac{x_i}{\rho_i}} \quad (70)$$

Όσον αφορά τις εξισώσεις 58 και 59 ουσιαστικά μπορούν να ερμηνευτούν ως : «το άθροισμα των συγκεντρώσεων των συστατικών που είναι μικρότερο ή ίσο από το σημείο βρασμού του κλάσματος αναφοράς δεν πρέπει να υπερβαίνει το αθροιστικό σύνολο συγκεντρώσεων μέχρι το σημείο εκείνο».

Επίσης να τονιστεί ότι την προσομοίωση, χρησιμοποιήθηκαν 21 ενώσεις για να αναπαραστήσουν τις 4 βιοχημικές ομάδες της βιομάζας, οι οποίες σχηματίζονται ως τυπικά προϊόντα υδρόλυσης. Ακόμα, γίνεται η παραδοχή ότι το ποσοστό της στάχτης δεν επηρεάζεται από την υδρόλυση και συνεπώς δεν λαμβάνεται υπόψη στην προσομοίωση.

Έτσι, για την είσοδο (βιομάζα) της διεργασίας, η διατύπωση του προβλήματος βελτιστοποίησης είναι η εξής:

$$\min f(x)$$

$$s. t. \begin{cases} 0 \leq x \leq 100 \\ \sum_i^N x_i = 100 \end{cases} \quad (71)$$

$$\text{Όπου } f(x) = f_{in} = f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6 + f_7 + f_8 + f_9$$

Όσον αφορά το βιοαργό και το αναβαθμισμένο βιοαργό και με βάση τα όσα ειπώθηκαν στην προηγούμενη υποενότητα, το πρόβλημα βελτιστοποίησης έχει την εξής μορφή:

$$\min f(x)$$

$$f(x) = f_{out} = f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_9 + f_{10}$$

$$s. t. \begin{cases} 0 \leq x \leq 100 \\ \sum_i^N x_i = 90 \end{cases} \quad (72)$$

Το άθροισμα των περιεκτικότητων των ενώσεων ορίστηκε σε 90% προκειμένου να συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τις καμπύλες TBP.

Το βιοαργό προσομοιώθηκε από 59 ενώσεις και το αναβαθμισμένο βιοαργό από 30.

### 4.3 Χαρακτηρισμός προβλήματος και υλοποίηση

Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι η μορφή του προβλήματος βελτιστοποίησης που εφάπτεται στο μοντέλο που αναπτύχθηκε είναι σχετικά απλή. Η αντικειμενική συνάρτηση διαμορφώθηκε έτσι ώστε να μπορεί να υπολογιστεί και να τροποποιηθεί εύκολα και γρήγορα, καθώς και να γίνεται κατανοητή από κάθε χρήστη. Όπως έχει φανεί ήδη, η κάθε παράμετρος, εκφράζεται μέσα από την αντικειμενική συνάρτηση με την μορφή σχετικής διαφοράς (relative change) υψωμένης στο τετράγωνο, δηλαδή:  $\left(\frac{y_{αναφορας}-y}{y_{αναφορας}}\right)^2$ . Η

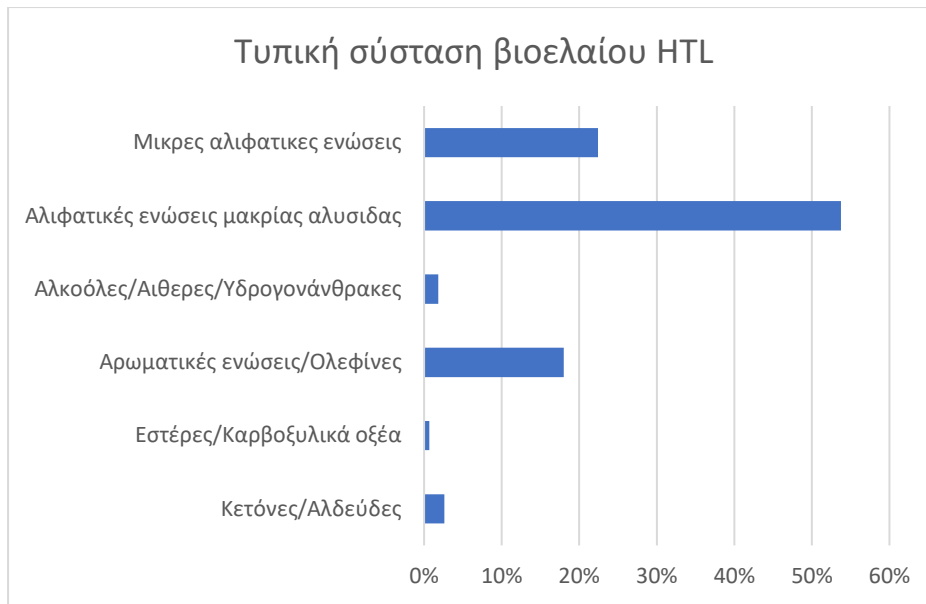
μαθηματική έκφραση της αντικειμενικής συνάρτησης έχει αυτή τη μορφή καθώς ο στόχος ουσιαστικά είναι η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων των παραμέτρων  $y$ , σε σχέση με τις τιμές στόχων  $t_y$  που έχουν τεθεί. Έτσι, κάθε τμήμα της έχει την μορφή  $\left(\frac{t_y-y}{t_y}\right)^2$ .

Ακόμα, οι περιορισμοί βρίσκονται στην πιο απλή μορφή που θα μπορούσαν να έχουν (γραμμικοί) και αφορούν μόνο τα όρια για την περιεκτικότητα της κάθε ένωσης (0 ως 100%) και το άθροισμα όλων των συγκεντρώσεων των ενώσεων στο κάθε ρεύμα.

Τέλος, προκειμένου το μοντέλο αυτό να εφαρμοσθεί και σε άλλες διεργασίες, το μόνο που χρειάζεται είναι προσαρμογή της βάσης των ενώσεων και των παραμέτρων που χρειάζεται να προτυποποιηθούν.

Προκειμένου να επιλεχθούν οι ενώσεις (compounds) που θα προσομοιώσουν την είσοδο και την έξοδο της διεργασίας, έγινε εκτεταμένη βιβλιογραφική αναζήτηση σε συναφείς μελέτες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα αρκετά μικρό ποσοστό της βιβλιογραφίας ασχολείται με την ανάλυση της σύστασης της πρώτης ύλης και του βιοαργού ως προς τις ενώσεις που την αποτελούν. Οι πιο πολλές μελέτες αρκούνται μόνο στην στοιχειακή ανάλυση των ροών, δηλαδή τον προσδιορισμό του ποσοστού άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και τεφρας. Σε κάποιες περιπτώσεις, παρουσιάζονται αποτελέσματα από φασματοσκοπικές αναλύσεις NMR (Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός), μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για να αναγνωριστεί η σύσταση βιομάζας από λιγνίνη [68], με την πιο συνηθισμένη τεχνική να είναι για αναγνώριση ενώσεων να είναι η GC – MS στην οποία και βασίστηκε κατά ένα μεγάλο μέρος η επιλογή των ενώσεων που έγινε. Για μια πιο καθαρή εικόνα στο Σχήμα 14 φαίνεται μια τυπική σύσταση βιοαργού.





Σχήμα 14 Ανάλυση ενός τυπικού προϊόντος HTL λυματολάσσης

Το μοντέλο δεν ασχολείται με τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιούνται οι ενδιάμεσες διεργασίες, μόνο με τις κύριες ροές (στην προκειμένη περίπτωση βιομάζα, βιοαργό, αναβαθμισμένο βιοαργό)

Αφού έγινε η επιλογή των ενώσεων, συλλέχθηκαν έπειτα από αναζήτηση οι τιμές συγκεκριμένων χημικών και φυσικών ιδιοτήτων:

- Μοριακό Βάρος
- Σημείο Βρασμού
- Πυκνότητα
- Συντακτικός Τύπος

και συγκεντρώθηκαν σε ένα υπολογιστικό φύλλο Excel, προκειμένου να οργανωθούν και να διαμορφωθούν κατάλληλα για εισαγωγή στο Matlab, φτιάχνοντας έτσι την πρώτη βάση δεδομένων για το μοντέλο αυτό. Να σημειωθεί ότι κυρίως για τις πιο βαριές ενώσεις, τα άνωθεν δεδομένα ήταν δύσκολο να βρεθούν καθώς δεν συναντώνται αναλυτικές λεπτομέρειες για αυτά στις βάσεις δεδομένων. Χρησιμοποιήθηκε πάραυτα η ιστοσελίδα παρακάτω[67] που περιέχει πειραματικές προβλέψεις για τις ιδιότητες των ενώσεων, σε πολλές περιπτώσεις όμως με αρκετή αβεβαιότητα. Η οργάνωση έχει να κάνει κυρίως για τις ενώσεις που αφορούν την ροή εισόδου, καθώς εκεί θα πρέπει να διαχωριστούν οι ενώσεις στις βιοχημικές κατηγορίες:

- Πρωτεΐνες
- Υδατάνθρακες
- Λιπίδια
- Λιγνίνη

και να ταξινομηθούν σε αντίστοιχη σειρά γιατί η αναγνώριση των βιοχημικών ομάδων γίνεται με βάση την σειρά που «διαβάζονται».

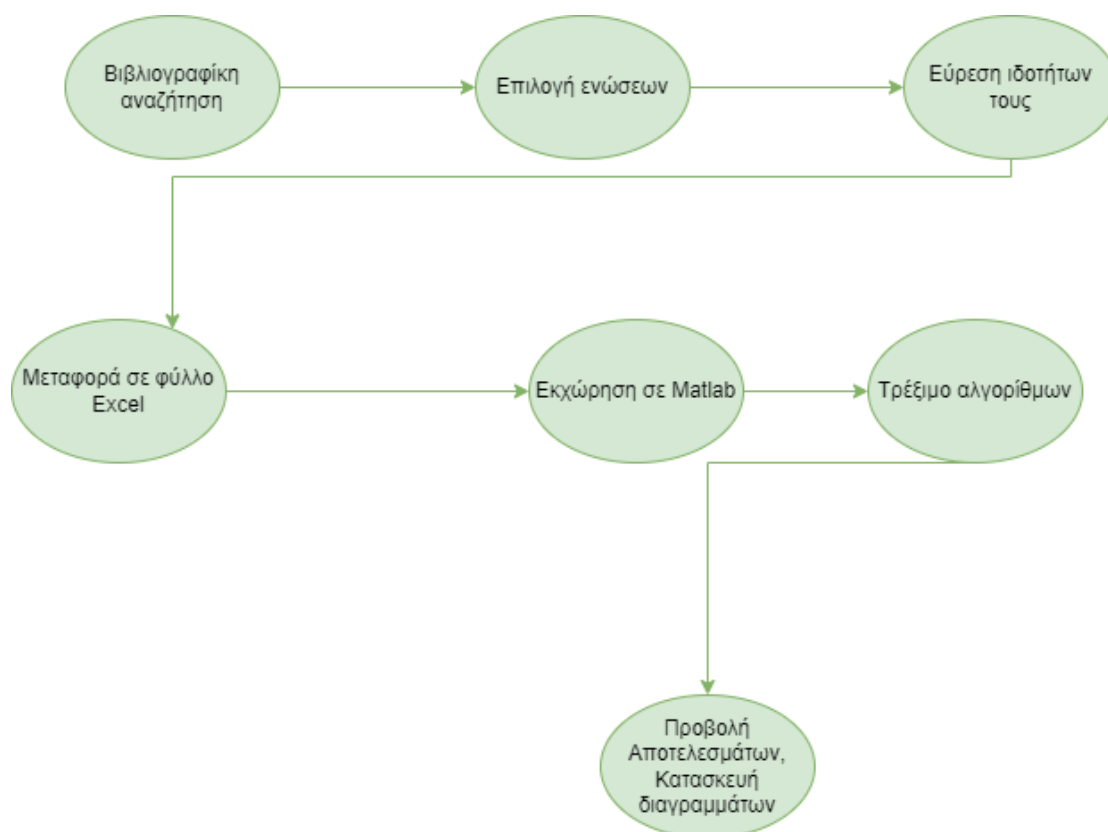
Όσον αφορά το βιοαργό στην έξοδο, εκεί οι ενώσεις ταξινομούνται με αύξουσα σειρά σημείου βρασμού, προκειμένου να σχηματιστεί με εύκολα η καμπύλη TBP.

Για την HTL θεωρήθηκε ποσοστό ξηρής βιομάζας 20%, το οποίο μπορεί να επιτρέψει την άντληση, διευκολύνει τις υψηλές αποδόσεις και την ενεργειακή χρήση, αποτρέπει σημαντικά τον σχηματισμό τέφρας (κοκ) και συμφωνεί με ρεαλιστικές συνθήκες.

Πρέπει να σημειωθεί ότι όσον αφορά το αναβαθμισμένο βιοαργό, καθώς οι μελέτες που εξετάζουν την σύσταση του είναι εξαιρετικά λίγες και προκειμένου να μπορούν οι αλγόριθμοι να συγκλίνουν με τις εξαιρετικά μικρές τιμές σύστασης οξυγόνου και αζώτου, επιλέχθηκε μια συλλογή 30 ενώσεων για να το προσομοιώσουν.

Αφού όλα τα δεδομένα συγκεντρώθηκαν και οργανώθηκαν, εκτελέστηκε το πακέτο βελτιστοποίησης και τα δεδομένα αποθηκεύτηκαν στο αρχείο Excel, όπου και πραγματοποιείται η αναπαράστασή τους.

Η μεθοδολογία θα μπορούσε να εκφραστεί με το παρακάτω διάγραμμα ροής.



Σχήμα 15 Διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας της εργασίας

## 5. Αποτελέσματα

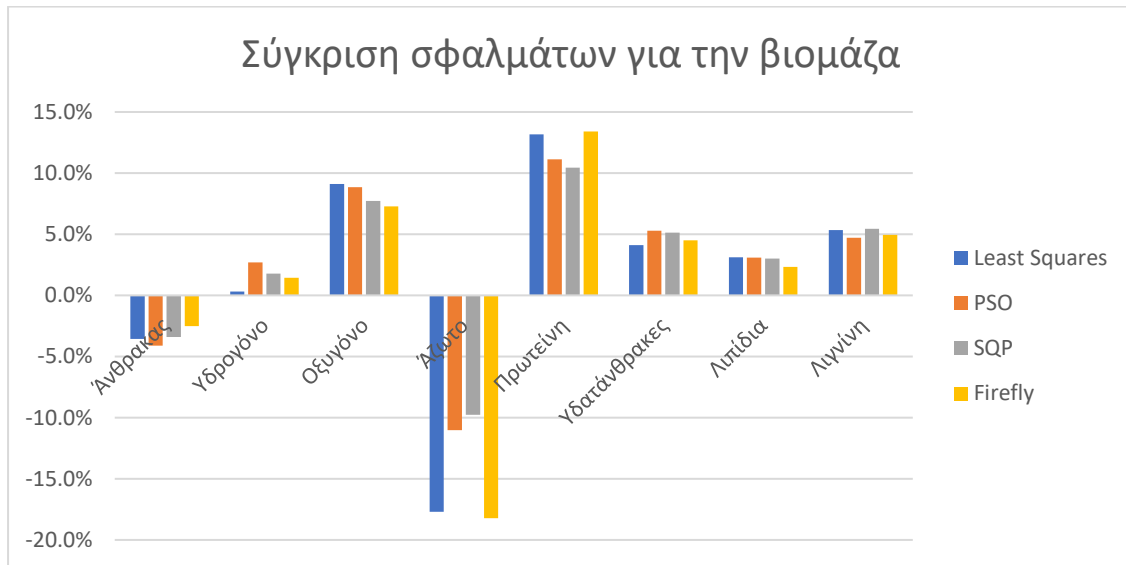
### 5.1 Γενικά

Προτού ξεκινήσει η παρουσίαση και συζήτηση, αξίζει να σημειωθεί πως προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα του μοντέλου, οι αλγόριθμοι εκτελέστηκαν αρκετές φορές ( $\approx 50$ ) και παρατηρήθηκαν στις περισσότερες περιπτώσεις πολύ μικρές έως μηδενικές αποκλίσεις.

Μόνη εξαίρεση αποτελεί ο αλγόριθμος της πυγολαμπίδας και ο αλγόριθμος σμήνους σωματιδίων, όπου έτυχε κάποιες φορές οι αποκλίσεις να είναι μεγαλύτερες, γεγονός που δικαιολογείται καθώς πρόκειται για στοχαστικούς αλγόριθμους. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι τα βέλτιστα που συλλέχθηκαν από όλες τις επαναλήψεις.

### 5.2 Βιομάζα

Για την βιομάζα το μοναδικό ποσοτικό αποτέλεσμα που μπορεί να αποτυπωθεί γραφικά, είναι η σύγκριση των σφαλμάτων, σε σχέση με τις τιμές – στόχους που έχουν τεθεί (Σχήμα 16). Γενικότερα, η απόδοση όλων των αλγορίθμων είναι πολύ καλή παρέχοντας μικρά σφάλματα για κάθε παράμετρο, κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς η μορφή της αντικειμενικής συνάρτησης είναι απλή και οι παράμετροι βελτιστοποίησης είναι λίγοι (8), σε σχέση με τα υπόλοιπα ρεύματα. Είναι λογικό το σφάλμα στην πρόβλεψη του αζώτου να είναι μεγαλύτερο σε σχέση με άλλες στοιχειακές παραμέτρους, καθώς οι ενώσεις που περιέχουν άζωτο είναι πολύ λιγότερες συγκριτικά με οξυγονούχες ενώσεις, οπότε τα περιθώρια επιλογής είναι στενά, γεγονός που ισχύει και για τα 3 ρεύματα της εφαρμογής αυτής. Το μόνο που αξίζει να σημειωθεί, είναι πως η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων, προκειμένου να αποδώσει τόσο καλά, ήταν απαραίτητο να αυξηθεί ο αριθμός των συνολικών επαναλήψεων που πραγματοποιούνται σε 1000 για όλο το μοντέλο. Ως αποτέλεσμα αυτού, η μέθοδος αυτή διήρκησε περίπου 1 λεπτό παραπάνω. Γενικά περί της χρονικής διάρκειας του κάθε αλγορίθμου, γίνεται συζήτηση στο τέλος της ενότητας. Τέλος, οι αλγόριθμοι συμφωνούν ομόφωνα για την απόρριψη δύο ενώσεων (περιεκτικότητα=0), καταλήγοντας έτσι με μία συλλογή 19 ενώσεων. (Παράρτημα Γ)



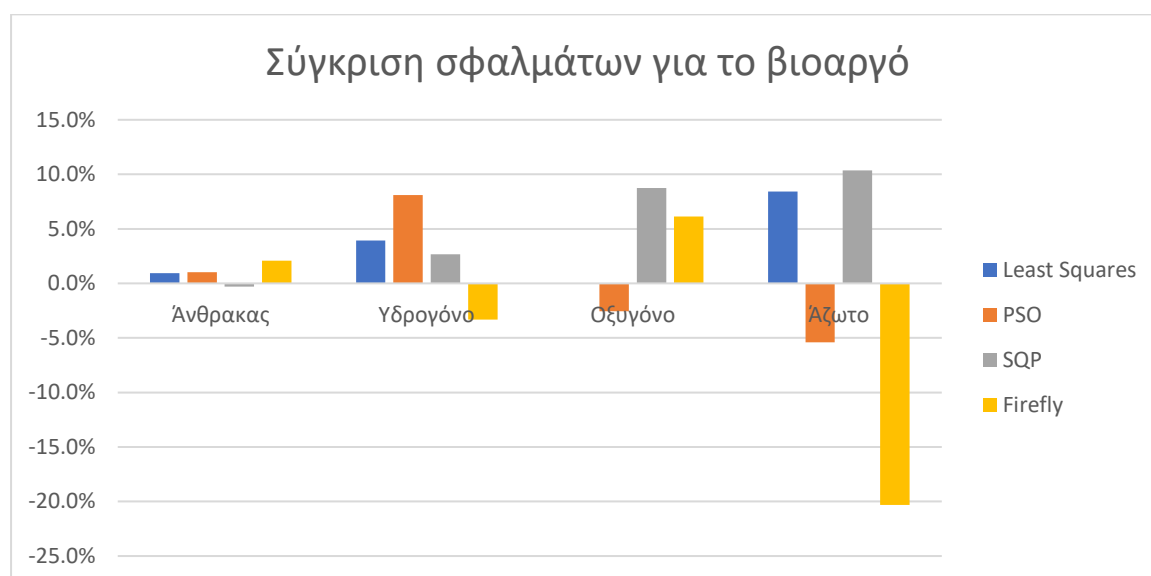
Σχήμα 16 Σύγκριση σχετικών σφαλμάτων για την βιομάζα

Τα αποτελέσματα πάντως αν και είναι αρκετά καλά, δεν είναι εύκολο να χαρακτηρισθούν πλήρως αξιόπιστα, καθώς η βάση ενώσεων για το συγκεκριμένο ρεύμα είναι μικρή. Σε περίπτωση που καταφέρει να αυξηθεί, η αξιοπιστία της προσέγγισης σίγουρα θα ακολουθήσει την ίδια τάση.

### 5.3 Βιοαργό

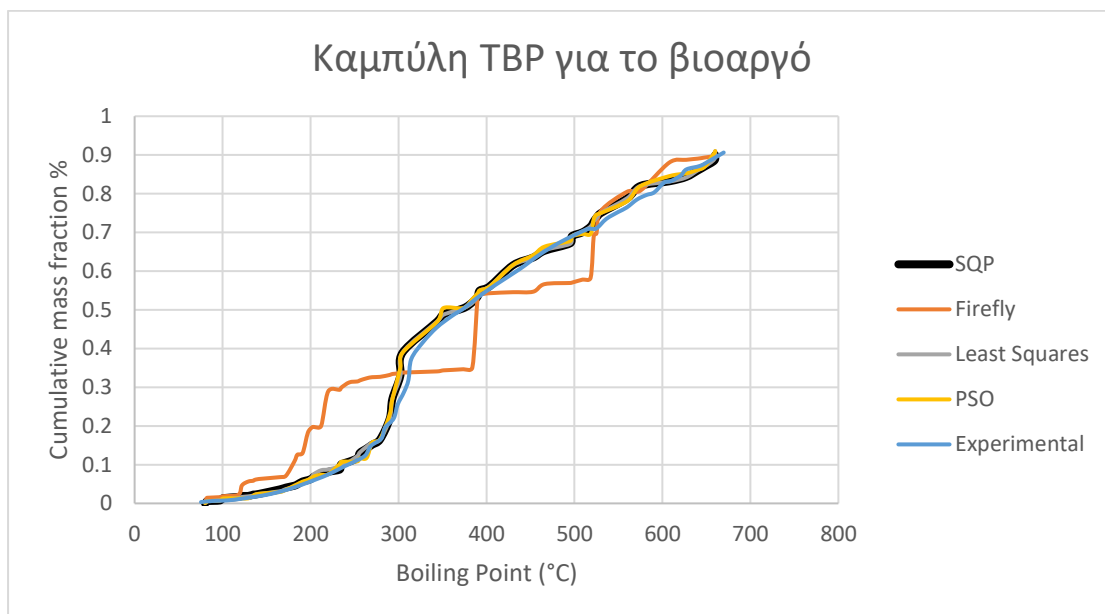
Όσον αφορά την προτυποποίηση του ρεύματος βιοαργού, η συζήτηση των αποτελεσμάτων χωρίζεται σε 2 μέρη. Στο πρώτο μέρος σχολιάζεται η πρόβλεψη για την στοιχειακή σύσταση του ρεύματος και στο δεύτερο η μορφή της καμπύλης TBD.

Συνεπώς, στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται η απόκλιση κάθε αλγορίθμου για κάθε στοιχειακή παράμετρο. Οι SQP, PSO και Ελάχιστα τετράγωνα παράγουν βέλτιστα αποτελέσματα και ελάχιστα σφάλματα (<10%) ενώ ο ΑΠ εμφανίζει μια μεγαλύτερη απόκλιση στην πρόβλεψη για το άζωτο (20%), σε ανεκτά όμως πλαίσια. Η σύγκλιση αυτή είναι αναμενόμενη, κυρίως λόγω του ότι η «δεξαμενή» των ενώσεων αποτελείται από έναν ικανοποιητικό αριθμό ενώσεων (59), ο οποίος και έχει διασταυρωθεί βιβλιογραφικά για το μεγαλύτερο μέρος της και λόγω του ότι το μέρος αυτό της αντικειμενικής συνάρτησης είναι πιο απλό σε σχέση με το άλλο.



Σχήμα 17 Σύγκριση αποτελεσμάτων για το βιοαργό

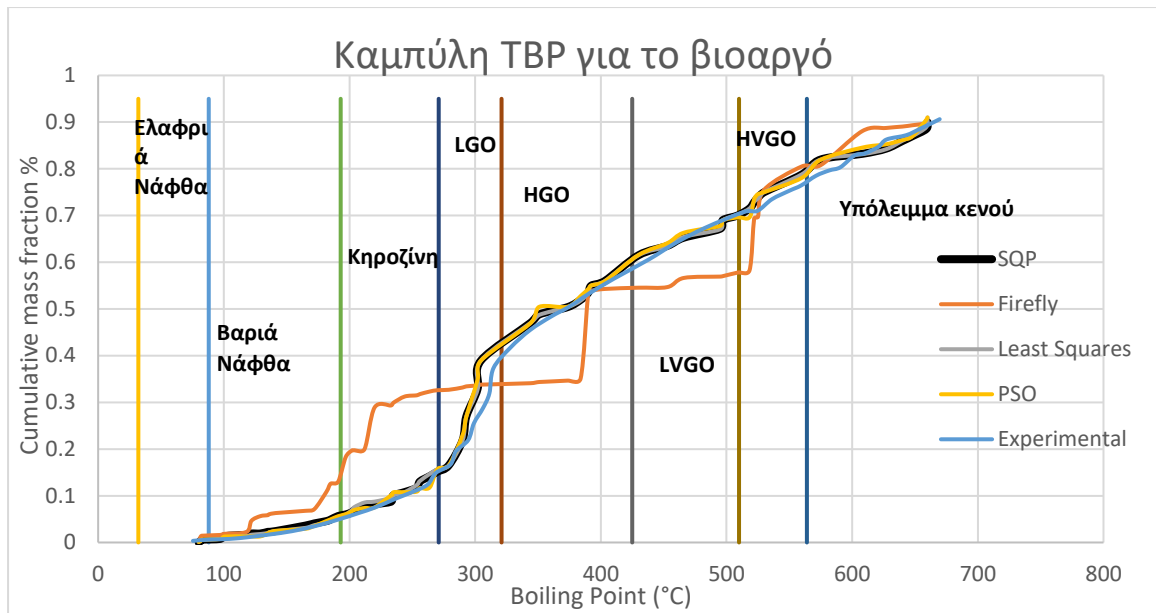
Όσον αφορά την καμπύλη TBP (Σχήμα 18) οι SQP, PSO και ελάχιστα τετράγωνα συνέχισαν να προσεγγίζουν σχεδόν τέλεια τα πειραματικά δεδομένα, με οριακά πανομοιότυπα διαγράμματα. Ο ΑΠ εμφάνισε σημαντική απόκλιση και ίσως τελικά τα αποτελέσματά του να πρέπει να μην λαμβάνονται υπόψη για το συγκεκριμένο ρεύμα. Σε αυτό το πιο περίπλοκο μέρος της αντικειμενικής συνάρτησης, φαίνεται ότι ο ΑΠ δεν μπορεί να αποδώσει τόσο καλά. Οι τρεις υπόλοιποι αλγόριθμοι, εκμεταλλεύοντας τον απλό σχεδιασμό τους επιτυγχάνουν την βέλτιστη δυνατή σύγκλιση. Η απόδοση αυτή μπορεί να εκτιμηθεί λεπτομερώς παρατηρώντας και τους Πίνακες 18,19 στο Παράρτημα Γ.



Σχήμα 18 Συγκριτικό διάγραμμα TBP

Επίσης, παρουσιάζεται το διάγραμμα TBP με ενσωματωμένα τα αντίστοιχα cut points (Σχήμα 19) των κλασμάτων πετρελαίου και για ακόμα καλύτερη αποτύπωση κατασκευάστηκε ο Πίνακας 4 (η τελευταία στήλη προκύπτει από τα πρότυπα πειραματικά δεδομένα), ώστε να αποτυπωθεί και ποσοτικά η απόδοση.

Όσον αφορά την ποιότητα του βιοαργού και την δυνατότητα χρήσης του αυτούσιου ως καυσίμου, σίγουρα αυτή επηρεάζεται από το υψηλό ποσοστό ετεροατόμων που περιέχει. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται αν παρατηρηθεί πως κατά την κλασματική του απόσταξη, αναμένονται σχεδόν εξαπλάσιες ποσότητες υπολείμματος κενού και αντίστοιχα μικρότερες για τα πιο σημαντικά κλάσματα (Κηροζίνη και Gas Oil), σε σχέση με τις αντίστοιχες του αναβαθμισμένου βιοαργού (Πίνακες 4,6). Το γεγονός αυτό θα φανεί και στην επόμενη υποενότητα.



Σχήμα 19 Συγκριτικό διάγραμμα TBD και Cut Points

Πίνακας 4 Αναμενόμενα κλάσματα απόσταξης βιοαργού (%)

Cut	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελαχιστα τετράγωνα	Σμήνος	Ιδανικά
<b>Νάφθα</b>	5.66	13.01	5.36	5.62	5.20
<b>Κηροζίνη</b>	9.49	19.12	10.52	10.09	9.8
<b>Gas Oil</b>	40.84	22.30	41.16	40.22	42.3
<b>Vacuum Gas</b>					19.7
<b>Oil</b>	22.79	24.05	21.71	22.13	
<b>Υπόλειμμα</b>	11.21	21.52	12.20	12.94	13

Ενδιαφέρον τέλος έχει και το γεγονός πως δεν υπάρχει ομοφωνία σχετικά με την απόρριψη κάποιων ενώσεων (ακόμα και αν δεν ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα του ΑΠ). Ο SQP προτείνει απόρριψη τριών ενώσεων, ο PSO μίας και οι υπόλοιποι τις δέχονται όλες. Η επιλογή των ενώσεων για το συγκεκριμένο ρεύμα μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής.

## 5.4 Αναβαθμισμένο βιοαργό

Η προσομοίωση του αναβαθμισμένου βιοαργού αποτέλεσε το πιο απαιτητικό κομμάτι του μοντέλου, καθώς ήταν πολύ δύσκολο να επιτευχθούν οι εξαιρετικά χαμηλοί στόχοι που τίθενται για την συγκέντρωση οξυγόνου και αζώτου (εξού και τα αντίστοιχα σφάλματα). Στο ρεύμα αυτό επικυρώθηκε ξανά και συνολικά η απόδοση των SQP, PSO και Ελαχίστων τετραγώνων (Σχήμα 20) ενώ ο Αλγόριθμος της Πυγολαμπίδας παρήγαγε ξανά ένα κακό διάγραμμα TBP (Σχήμα 22) αλλά επιπλέον, στο ρεύμα αυτό απέκλινε πάρα πολύ από την τιμή στόχο η περιεκτικότητα σε άζωτο. Το σφάλμα είναι τόσο μεγάλο (6 φορές μεγαλύτερη τιμή από τον στόχο) που τα αποτελέσματα του κρίνονται ως άστοχα, οπότε και τα αποτελέσματα του δεν λαμβάνονται υπόψη.

Γενικότερα για την σύγκλιση του ΑΠ, εντύπωση προκαλεί το γεγονός πως ο PSO, αλγόριθμος που μοιράζεται πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τον ΑΠ, σημειώνει καλύτερα αποτελέσματα στην πρόβλεψη σχεδόν κάθε παραμέτρου. Στην βιβλιογραφία, ο PSO γενικά τείνει να είναι λίγο πιο ακριβής από τον ΑΠ, απαιτώντας όμως πολύ περισσότερο χρόνο [71], γεγονός που δεν επαληθεύεται στην συγκεκριμένη περίπτωση (Πίνακας 5). Σε τεχνικό κομμάτι, η απόκλιση αυτή μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός πως ο ΑΠ, απαιτεί την εισαγωγή 3 (τουλάχιστον) παραμέτρων οι οποίοι ελέγχουν την πορεία και τον τρόπο λειτουργίας του. Έτσι, η εφαρμογή του σε κάθε διαφορετικό πρόβλημα απαιτεί πιθανή αλλαγή των παραμέτρων αυτών, κάτι το οποίο τον καθιστά μη πρακτικό. Αντίθετα, ο PSO είναι ένας αλγόριθμος με πιο καθολική εφαρμογή και χωρίς την ίδια ανάγκη παραμετροποίησης. Για την συγκεκριμένη εφαρμογή χρησιμοποιήθηκαν τυπικές τιμές για τις παραμέτρους αυτές που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία [63], με τα ανάλογα αποτελέσματα. Πιθανώς αν μπορούσε ο ΑΠ να παραμετροποιηθεί ειδικά για το πρόβλημα αυτό, τα αποτελέσματα να ήταν διαφορετικά. Σε δοκιμές πάντως με διαφορετικές τιμές των παραμέτρων του, τα αποτελέσματα δεν εμφάνισαν κάποια σημαντική βελτίωση.

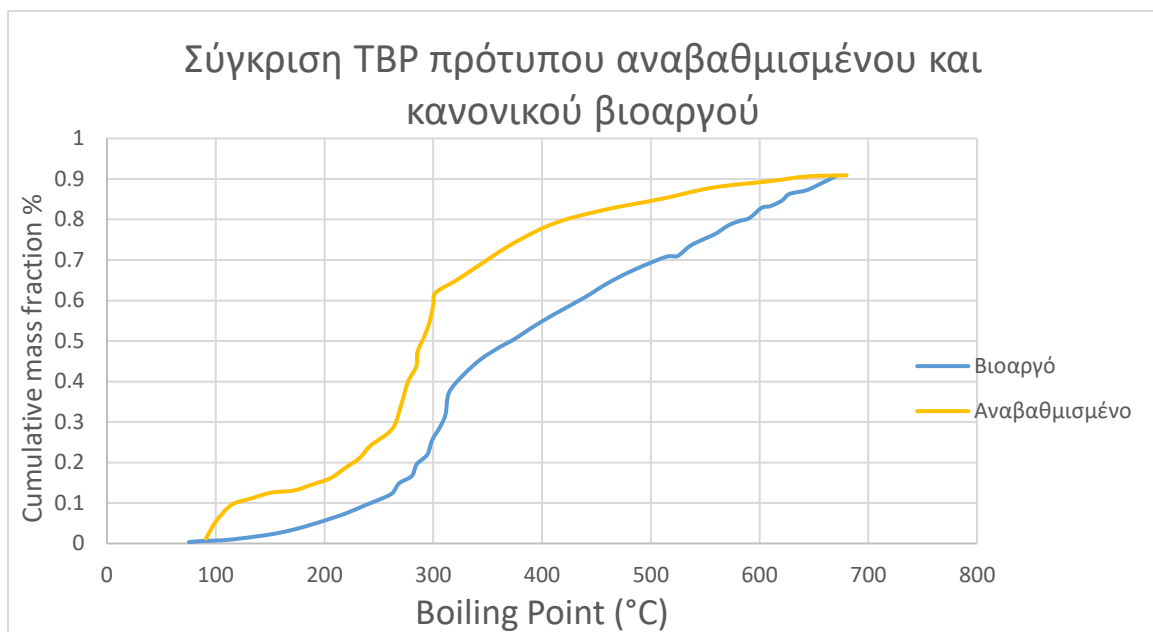
Οι υλοποίηση του ΑΠ αλλά και των υπόλοιπων αλγορίθμων παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β.





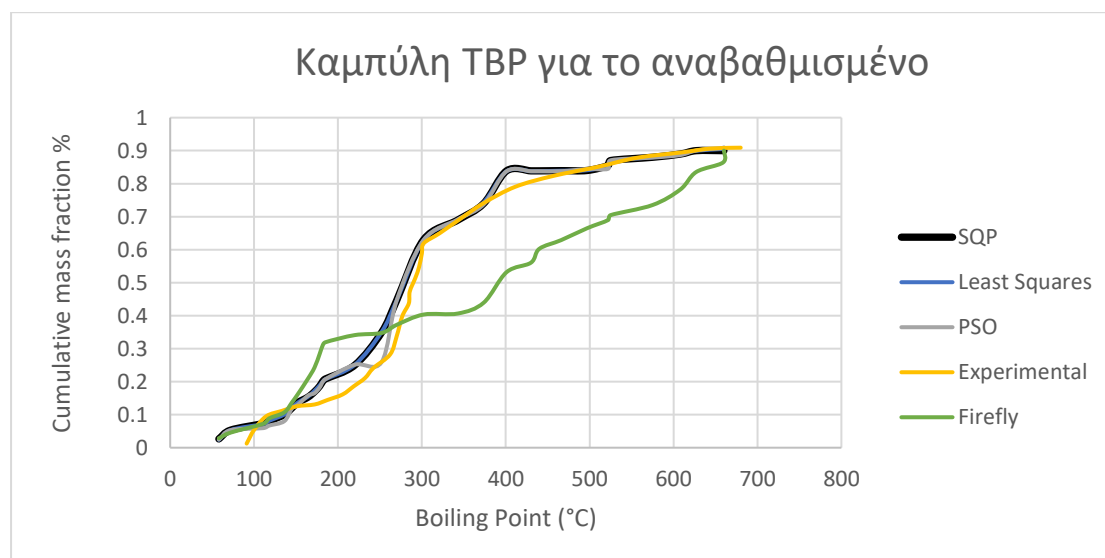
Σχήμα 20 Αποτελέσματα για το αναβαθμισμένο βιοαργό

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η σύγκριση των πρότυπων καμπυλών TBP κανονικού και αναβαθμισμένου βιοαργού. Η διαφορά, όπως έχει αναφερθεί, αποδίδεται στο ποσοστό ετεροατόμων που περιέχουν και συνεπώς στην ενεργειακή τους απόδοση, που εκφράζεται με την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (HHV) (Εξίσωση 73).



Σχήμα 21 Σύγκριση TBP πρότυπου αναβαθμισμένου και κανονικού βιοαργού

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της ενότητας, παρακάτω φαίνεται η αποτυχία του ΑΠ να προσεγγίσει την καμπύλη αναφοράς, αλλά ακόμα παρατηρείται πώς και οι υπόλοιποι αλγόριθμοι δεν κατάφεραν την βέλτιστη σύγκλιση. Το γεγονός αυτό πιθανώς να υποδηλώνει μια όχι και τόσο καλή επιλογή ενώσεων, με τους αλγόριθμους να συμφωνούν στην απόρριψη δύο ενώσεων, καταλήγοντας με ένα ρεύμα το οποίο αποτελείται από 28 ενώσεις. Αν υπήρχαν περισσότερες βιβλιογραφικές πηγές για τις ενώσεις που αποτελούν το αναβαθμισμένο βιοαργό, τα αποτελέσματα θα ήταν καλύτερα.

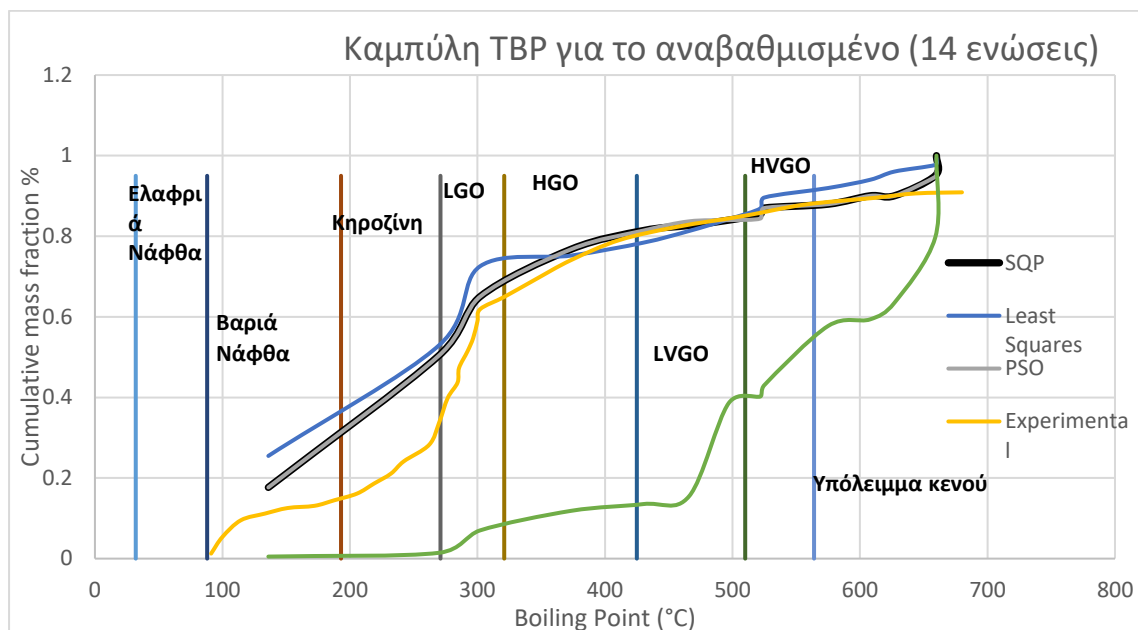


Σχήμα 22 Σύγκριση TBD πρότυπου αναβαθμισμένου και κανονικού βιοαργό

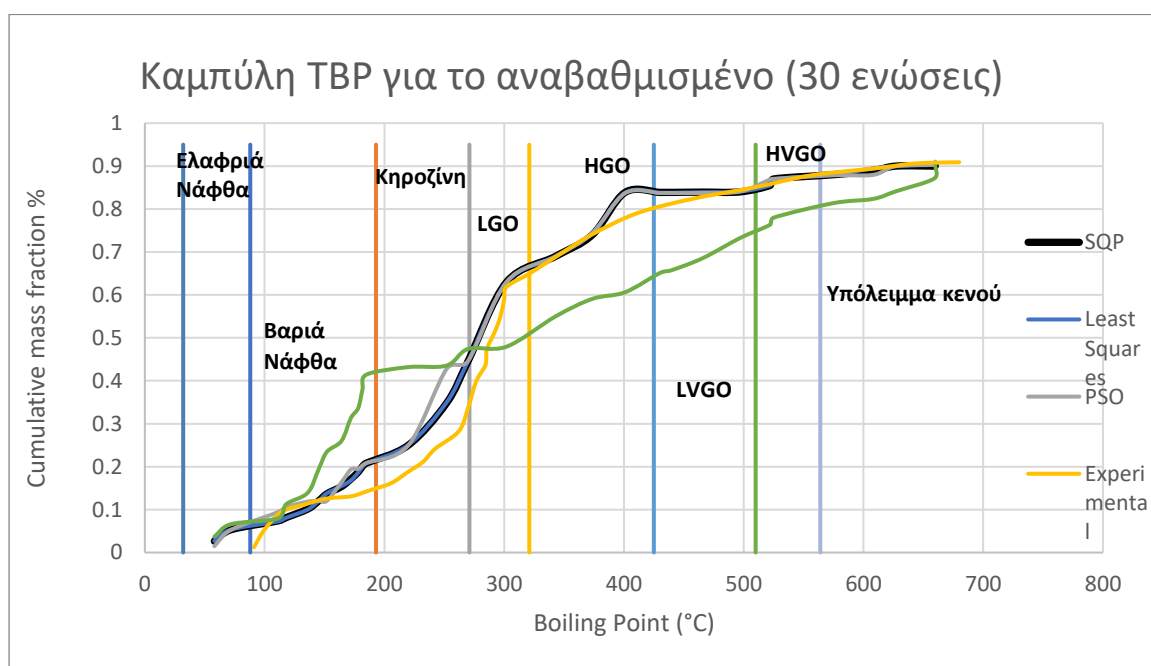
Ακόμα, παρατίθενται και τα διαγράμματα με τα cut points, όπως και στο βιοαργό. Αξίζει να αναφερθεί ότι αρχικά, η επιλογή των ενώσεων ήταν 14 λόγω των περιορισμένων πηγών δεδομένων. Στην συνέχεια όμως, προστέθηκαν κάποιες ακόμα ενώσεις και έτσι ο αριθμός έφτασε τις 30 ενώσεις.

Στο Σχήμα 23 (α) φαίνεται η Καμπύλη TBP για 14 και στο Σχήμα 23 (β) για 30 ενώσεις. Παρατηρείται μια πολύ μεγάλη αύξηση της ακρίβειας αποτύπωσης, ακόμα και στην περίπτωση του ΑΠ. Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι αν ο αριθμός ενώσεων είναι αρκετά μικρός σχετικά με τις απαιτήσεις που καλείται να ανταπεξέλθει, είναι πρακτικά αδύνατο για τους αλγόριθμους που χρησιμοποιούνται να παρέχουν βέλτιστα αποτελέσματα. Υπάρχει βέβαια και ένα όριο σχετικά με τον αριθμό ενώσεων που μπορούν να ληφθούν υπόψη, ο οποίος για την εφαρμογή αυτή κρίθηκε μετά από δοκιμές να είναι περίπου 70-100 (ανάλογα το ρεύμα). Στην περίπτωση του ρεύματος λυματολάσπης και αναβαθμισμένου βιοαργού, επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος αριθμός λόγω έλλειψης έμπιστων βιβλιογραφικών δεδομένων.

(α)



(β)



Σχήμα 23 Καμπύλες TBP για το αναβαθμισμένο με cut points

Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι όσο οι παράμετροι βελτιστοποίησης μειώνονται, αυξάνει η ακρίβεια του μοντέλου. Έτσι, αν χρειαστεί να προβλεφθεί μόνο για παράδειγμα η μορφή της καμπύλης TBP μίας ροής, τα αποτελέσματα θα παρουσιάζουν ελάχιστη απόκλιση. Ακόμα, να τονισθεί ότι η ακρίβεια ολόκληρου του μοντέλου βασίζεται και στην κατάλληλη και ρεαλιστική επιλογή ενώσεων. Αν λόγω χάριν ο στόχος για το οξυγόνο είναι 40% και δεν έχει επιλεγεί καμία οξυγονούχα ένωση στην προσομοίωση, είναι προφανές ότι η

βελτιστοποίηση δεν γίνεται να πραγματοποιηθεί και τα αποτελέσματα που θα παραχθούν (αν συγκλίνει ο αλγόριθμος) δεν είναι δυνατόν να ληφθούν σοβαρά υπόψη.

Όσον αφορά τον χρόνο που απαιτήθηκε για τον κάθε αλγόριθμο προκειμένου να συγκλίνει, η σύγκριση γίνεται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5 Χρονική Διάρκεια και απόδοση κάθε αλγορίθμου

	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελάχιστα τετράγωνα	Σμήνος
<b>Χρόνος (sec)</b>	9.05	67.6	70.56	40.07
<b>Μέσο Σφάλμα ανά παράμετρο</b>	6.06 %	59.01 %	6.55 %	7.49 %

Να σημειωθεί πως οι αλγόριθμοι εκτελέστηκαν έναν υπολογιστή με επεξεργαστή i5 10400F 2.9 GHz και μνήμη RAM 16 GB και οι χρόνοι είναι σχετικοί με το σύστημα αυτό. Σε διαφορετικά σύστημα αναμένονται και διαφορετικοί υπολογιστικοί χρόνοι.

Ακόμα η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV) υπολογίζεται από την σχέση:

$$HHV = 0.429 \cdot C(\%) - 0.03 \cdot H(\%) + 1.475 \frac{MJ}{kg} \quad (73)$$

Και βρίσκεται κοντά με αντίστοιχες τιμές για συμβατικά καύσιμο (περίπου 42-50 MJ/kg). Τέλος, στον Πίνακα 6, εμφανίζονται τα αντίστοιχα κλάσματα (σε ποσοστιαία ποσότητα) που δύναται να ληφθούν από την κλασματική απόσταση του αναβαθμισμένου βιοαργού. Αν εξαιρεθούν τα αποτελέσματα του αλγόριθμου της πυγολαμπίδας που όπως αναφέρθηκε δεν έδωσε αποδεκτά αποτελέσματα, ο μέσος όρος του κλάσματος Gas Oil ( από το οποίο προέρχονται τα καύσιμα μετακίνησης) είναι 39% της μάζας του αναβαθμισμένου βιοαργού και της κηροζίνης 23.8%.

Με βάση αυτό και δεδομένης μιας μέσης απόδοσης της διαδικασίας 35% και για μια τυπική ροή εισόδου λυματολάσπης 100L/h προκύπτουν 13.7L/h Gas Oil και 8.34 L/h κηροζίνης.

Πίνακας 6 Κλάσματα απόσταξης αναβαθμισμένου βιοαργού (%)

Cut	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελαχιστα τετράγωνα	Σμήνος	Ιδανικά
<b>Νάφθα</b>	20.83	41.04	20.79	20.87	15.00
<b>Κηροζίνη</b>	23.83	5.96	23.85	23.80	19.00
<b>Gas Oil</b>	39.23	18.00	39.16	39.05	46.00
<b>Vacuum Gas</b>					8.00
<b>Oil</b>	3.12	16.00	3.14	3.32	
<b>Υπόλειμμα</b>	3.00	9.00	3.04	2.97	2.00

Συγκεντρωτικοί πίνακες με τα αποτελέσματα ολόκληρης της διαδικασίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ.

Το πακέτο Matlab, το αρχείο Excel και οι οδηγίες χρήσης παρέχονται στο συγκεκριμένο [Link](#).

## 6. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, αναπτύχθηκε ένα πακέτο για την προτυποποίηση μη συμβατικών ρευμάτων και το μελετήθηκε η εφαρμογή του στην διεργασία Υδροθερμικής Υγροποίησης Λυματολάσσης. Το μοντέλο αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τις οποίες απαραίτητες τροποποιήσεις και σε άλλες διεργασίες επεξεργασίας βιομάζας καθώς και γενικότερα σε μη συμβατικές ροές. Αποτελείται από 4 αλγόριθμους βελτιστοποίησης οι δυο από τους οποίους (PSO, ΑΠ) είναι στοχαστικοί και βασίζονται στην νοημοσύνη σμήνους ενώ οι υπόλοιποι δύο (SQP, Ελάχιστα Τετράγωνα) είναι ντετερμινιστικοί και αλγεβρικοί μέθοδοι. Το πακέτο μοντελοποίησης αναπτύχθηκε σε περιβάλλον Matlab ως πρόβλημα βελτιστοποίησης με ταυτόχρονη χρήση Excel για διαχείριση και ανάλυση των δεδομένων.

Γενικότερα φάνηκε πως η προσέγγιση προτυποποίησης αυτή, η οποία διαφέρει από τις συνηθισμένες, πέτυχε μια πολύ καλή σύγκλιση. Πιο συγκεκριμένα, φάνηκε πως η καλύτερη επιλογή για βελτιστοποίηση ολόκληρης της συγκεκριμένης διεργασίας (από την είσοδο της βιομάζας μέχρι και την αναβάθμιση του βιοαργού) είναι ο ντετερμινιστικός αλγόριθμος αλγορίθμου SQP, με τα ελάχιστα τετράγωνα και τον PSO να δίνουν σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα. Γενικά, οι ντετερμινιστικοί αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν φαίνεται να είναι πιο ακριβείς. Ο SQP όμως υπερτερεί και στο γεγονός πως παράγει τα πιο ακριβή αποτελέσματα σε συντριπτικά μικρό χρόνο (6-7 φορές πιο γρήγορος από τους υπόλοιπους). Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανώς στον μη υπολογισμό των παραγώγων πρώτου και δευτέρου βαθμού με απόλυτη ακρίβεια και στο γεγονός πως η μορφή του προβλήματος είναι πολύ «φιλική» στον τρόπο δόμησης του (αλγεβρικός/τετραγωνικός). Ακόμα, το γεγονός ότι πρόκειται για μια εγγενή συνάρτηση του Matlab σίγουρα παίζει ρόλο (από την άποψη ότι έχει αναπτυχθεί με τον πιο αποδοτικό τρόπο), αλλά δεν δικαιολογεί από μόνο του την ταχύτητα του αλγορίθμου, καθώς παρατηρώντας την χρονική διάρκεια του αλγορίθμου ελαχίστων τετραγώνων (ο οποίος αποτελεί επίσης εγγενή συνάρτηση του Matlab και ίδια κατηγορία με τον SQP) φαίνεται μια διαφορά 1 σχεδόν λεπτού προκειμένου να καταφέρει να συγκλίνει με την ίδια ακρίβεια.

Αντίθετα, ενώ οι στοχαστικοί έχουν το θεωρητικό πλεονέκτημα των μη γραμμικών παραμέτρων και της ύπαρξης πολλαπλών λύσεων, δεν φαίνεται να τα καταφέρνουν το ίδιο καλά. Αυτή η απόκλιση ίσως να μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι πρόκειται για αλγόριθμους που χρειάζονται διαφορετική παραμετροποίηση ανάλογα με το πρόβλημα το οποίο καλούνται να λύσουν. Στην συγκεκριμένη εφαρμογή, φαίνεται πως η βέλτιστες τιμές των παραμέτρων δεν κατάφεραν να βρεθούν.

Το μοντέλο θα μπορεί να θεωρείται πραγματικά αξιόπιστο, όταν και η βάση των ενώσεων θα έχει ένα συνετό μέγεθος και θα ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα των ρευμάτων. Η εγκυρότητά του επίσης θα μπορεί να πιστοποιηθεί όταν χρησιμοποιηθεί σε πραγματικές συνθήκες, κάτι το οποίο δυστυχώς δεν κατάφερε να γίνει στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής. Ο βασικός λόγος για τον οποίο παρατηρήθηκαν τα σφάλματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 5, ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις ακριβώς αυτή η έλλειψη έγκυρων δεδομένων..

Κλείνοντας, θα πρέπει να τονισθεί ότι τα επιστημονικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τις ενώσεις δεν προέρχονται από μια συνεχή διαδικασία, αλλά από διαφορετικά μεμονωμένα πειράματα τα οποία δεν είναι άμεσα συνδεδεμένα μεταξύ τους. Γιαυτό τον λόγο, τα πειραματικά δεδομένα θα ήταν καλό να λαμβάνονται ως ενδείξεις για την πιστοποίηση του μοντέλου και όχι ως πρότυπο στο οποίο τα δεδομένα του μοντέλου θα πρέπει να συγκλίνουν απόλυτα.

Όσον αφορά το μέλλον, ένα βασικό ζήτημα είναι η επέκταση της βάσης δεδομένων ενώσεων για ακόμα καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου σε πολύ περισσότερες περιπτώσεις και για διαφορετικές μορφές βιομάζας.

Επίσης, θα ήταν καλό να τροποποιηθούν περαιτέρω οι αλγόριθμοι της πυγολαμπίδας (κυρίως) και ο PSO για παραγωγή πολύ πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Στην βελτίωση του γενικότερου πακέτου θα μπορούσε να βοηθήσει και η μεταφορά του πακέτου σε κάποια άλλη γλώσσα προγραμματισμού, όπως η Python ή η C#, γλώσσες οι οποίες έχουν καλύτερη υπολογιστική δυνατότητα καθώς και δυνατότητα διαχείρισης μεγαλύτερης βάσης δεδομένων. Κάτι τέτοιο, θα επέτρεπε και την μετατροπή του πακέτου σε μια πιο φιλική και εμπορεύσιμη έκδοση, θα απαιτούσε όμως και την αντίστοιχη εξοικείωση στην ανάπτυξη λογισμικού. Όσον αφορά την ανάπτυξη λογισμικού, η βάση δεδομένων των ενώσεων θα μπορούσε να μετατραπεί από αρχείο Excel που βρίσκεται τώρα, σε μία βάση δεδομένων SQL για άμεση και real time διαχείριση της.

Ενδιαφέρον επίσης θα είχε, για το πρόβλημα αυτό να αναπτυχθούν και άλλες μέθοδοι βελτιστοποίησης - όπως για παράδειγμα δυναμικός προγραμματισμός – και να συγκριθεί η απόδοσή τους, έτσι ώστε εν τέλει να είναι ξεκάθαρο ποια είναι η καλύτερη προσέγγιση για την λύση του συγκεκριμένου προβλήματος.

Τέλος, το έργο της παρούσας διπλωματικής θα ολοκληρωθεί πλήρως όταν συνδεθεί με κάποιο πρόγραμμα πλήρους προσομοίωσης διεργασιών (π.χ. AspenPlus) όπου η διεργασία θα υποστηρίζεται από άποψη κινητικών, ενεργειακής ολοκλήρωσης και τεχνο-οικονομικής ανάλυσης και το μόνο που θα λείπει είναι για παράδειγμα οι ενώσεις που αποτελούν την είσοδο και έξοδο της διεργασίας, κάτι που θα παρέχεται από το συγκεκριμένο έργο. Γενικά, η χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου προτείνεται να είναι συμβουλευτική και συνδυαστική με άλλες μεθόδους.



# Βιβλιογραφία

1. Alireza Taghipour, Jerome Ramirez, Olga Rakhmetova, Thomas J. Rainey, A method for HTL biocrude simulation using multi-objective optimisation and fractional distillation, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 157, 2022, 107600, ISSN 0098-1354, <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107600>
2. Eliana M. Lozano, Thomas H. Pedersen, Lasse Rosendahl  
Generic approach for the modeling of liquefied thermochemical products and biomass heat of formation. Case study: HTL biocrude, Pyrolysis oil and assessment of energy requirements. *Chemical Physics* (2019)  
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1908.00799>
3. Yunhua Zhu, Mary J. Bidy, Susanne B. Jones, Douglas C. Elliott, Andrew J. Schmidt,  
Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading, *Applied Energy*, Volume 129, 2014, Pages 384-394, ISSN 0306-2619  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.053>.
4. Pedersen, T.H., Hansen, N.H., Pérez, O.M., Cabezas, D.E.V. and Rosendahl, L.A. (2018), Renewable hydrocarbon fuels from hydrothermal liquefaction: A techno-economic analysis. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 12: 213-223  
<https://doi.org/10.1002/bbb.1831>
5. Punniyakotti Varadharajan Gopirajan, Kannappan Panchamoorthy Gopinath, Govindarajan Sivaranjani, Jayaseelan Arun(2021). Optimization of hydrothermal liquefaction process through machine learning approach: process conditions and oil yield . *Biomass Conversion and Biorefinery*  
doi:10.1007/s13399-020-01233-8
6. Weijin Zhang, Jie Li, Tonggui Liu, Songqi Leng, Lihong Yang, Haoyi Peng, Shaojian Jiang, Wenguang Zhou, Lijian Leng, Hailong Li, Machine learning prediction and optimization of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae, *Bioresource Technology*, Volume 342, 2021, 126011, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126011>
7. Tetsuya Kida, Optimization of hydrothermal liquefaction of palm kernel shell and consideration of supercritical carbon dioxide mediation effect, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 133, Part 2, 2018, Pages 640-646, ISSN 0896-8446, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.06.007>
8. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32001L0077&from=EL>
9. Rakesh Kumar, A review on the modelling of hydrothermal liquefaction of biomass and waste feedstocks, *Energy Nexus*, Volume 5, 2022, 100042, ISSN 2772-4271, <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100042>.
10. Tumuluru, Jaya Shankar (2017). Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy || Biomass Compositional Analysis for Conversion to Renewable Fuels and Chemicals. , 10.5772/62678(Chapter 11), -. doi:10.5772/65777
11. Xiaohan Tang, Chao Zhang and Xiaoyi Yang.  
Hydrothermal Liquefaction of Model Compounds Protein and Glucose: Effect

- of Maillard Reaction on Low Lipid Microalgae. 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 611 012026
12. Qian L, Wang S, Savage PE. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions. *Bioresour Technol.* 2017 May;232:27-34. doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.017. Epub 2017 Feb 8. PMID: 28214442
  13. Arturi, Katarzyna & Kucheryavskiy, Sergey & Sogaard, Erik. (2016). Performance of hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass by multivariate data analysis. *Fuel Processing Technology.* 150. doi:10.1016/j.fuproc.2016.05.007.
  14. Christina Penke, Leonard Moser, Valentin Batteiger, Modeling of cost optimized process integration of HTL fuel production, *Biomass and Bioenergy*, Volume 151, 2021, 106123, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106123>.
  15. Badrolnizam, Rais Naim & Elham, Omar & Hadzifah, S & Husain, M & Abdul Rani, Noor Hidayu & Mohammad, N & Daud, A. (2019). Sewage sludge conversion via hydrothermal liquefaction (HTL) – A preliminary study. *Journal of Physics: Conference Series.* 1349. 012108. doi: 10.1088/1742-6596/1349/1/012108.
  16. Zimmermann, Joscha, Klaus Raffelt, and Nicolaus Dahmen. 2021. "Sequential Hydrothermal Processing of Sewage Sludge to Produce Low Nitrogen Biocrude" *Processes* 9, no. 3: 491. <https://doi.org/10.3390/pr9030491>
  17. Assessment of Hydrotreatment for Hydrothermal Liquefaction Biocrudes from Sewage Sludge, Microalgae, and Pine Feedstocks, Jacqueline M. Jarvis, Karl O. Albrecht, Justin M. Billing, Andrew J. Schmidt, Richard T. Hallen, and Tanner M. Schaub, *Energy & Fuels* 2018 32 (8), 8483-8493 doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01445
  18. Donghai Xu, Guike Lin, Liang Liu, Yang Wang, Zefeng Jing, Shuzhong Wang, Comprehensive evaluation on product characteristics of fast hydrothermal liquefaction of sewage sludge at different temperatures, *Energy*, Volume 159, 2018, Pages 686-695, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.191>
  19. [Taghipour, Alireza, Ramirez, Jerome, Brown, Richard, & Rainey, Thomas](#) (2019) A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, Article number: 109355 1-24. doi: [10.1016/j.rser.2019.109355](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109355)
  20. Shah, A.A.; Toor, S.S.; Seehar, T.H.; Nielsen, R.S.; H. Nielsen, A.; Pedersen, T.H.; Rosendahl, L.A. Bio-Crude Production through Aqueous Phase Recycling of Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge. *Energies* 2020, 13, 493. <https://doi.org/10.3390/en13020493>
  21. Scheduling Algorithms,( Algorithms for classical and complex scheduling problems, New results on scheduling problems arising in flexible manufacturing, An extensive overview of the area of scheduling) Peter Brucker, 2001

22. Computers and Intractability; A Guide to the Theory of NP-Completeness, Garey & Johnson, November 1990
23. Talbi, E.G. (2009) Metaheuristics: From Design to Implementation (Vol. 74). John Wiley & Sons. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470496916>
24. Bianchi, Leonora & Dorigo, Marco & Gambardella, Luca Maria & Gutjahr, Walter. (2009). A survey on metaheuristics for stochastic combinatorial optimization. *Natural*
25. Christian Blum and Andrea Roli. 2003. Metaheuristics in combinatorial optimization: Overview and conceptual comparison. *ACM Comput. Surv.* 35, 3 (September 2003), 268–308. <https://doi.org/10.1145/937503.937505>
26. Crepinsek, M., Mernik, M., Shih, H., & Liu, H. (2011). Analysis of exploration and exploitation in evolutionary algorithms by ancestry trees. *Int. J. Innov. Comput. Appl.*, 3(1), 11-19. doi: 10.1504/ijica.2011.037947
27. Katerina Tashkova, Jurij Šilc, Nataša Atanasova and Sašo Džeroski  
Parameter estimation in a nonlinear dynamic model of an aquatic ecosystem with meta-heuristic optimization, *Ecological Modelling*, 2012, vol. 226, issue C, 36-61
28. Kennedy, J. and Eberhart, R. (1995) Particle Swarm Optimization. Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, 4, 1942-1948. <http://dx.doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968>
29. Yang, X.S. (2008) Nature-Inspired Meta-Heuristic Algorithms. Luniver Press, Beckington.
30. Poli, R., Kennedy, J. & Blackwell, T. Particle swarm optimization. *Swarm Intell* 1, 33–57 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11721-007-0002-0>
31. Bat algorithm for multi-objective optimisation, *International Journal of Bio-Inspired Computation*, Vol 3, No.5 X.-S. Yang, Deb, & Fong, 2011
32. Kwiecien, J. & Filipowicz, Bogusaw. (2012).  
Firefly algorithm in optimization of queueing systems. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*. 60. 363-368. 10.2478/v10175-012-0049-y.
33. Firefly algorithm, stochastic test functions and design optimisation. *Int. J. Bio-Inspired Comput.*, 2(2), 78-84. doi: 10.1504/ijbic.2010.032124
34. Sayadi, Mohammad & Ramezani, Reza & Ghaffarinasab, Nader. (2010).  
A discrete firefly meta-heuristic with local search for makespan minimization in permutation flow shop scheduling problems. *International Journal of Industrial Engineering Computations*. 1. 10.5267/j.ijiec.2010.01.001.
35. Zamuda, Aleš & Brest, Janez. (2012). Population Reduction Differential Evolution with Multiple Mutation Strategies in Real World Industry Challenges. 154-161. 10.1007/978-3-642-29353-5\_18.
36. Hassanzadeh, Tahereh & Vojodi, Hakimeh & Eftekhari Moghadam, Amir Masoud. (2011). An image segmentation approach based on maximum variance Intra-cluster method and Firefly algorithm. 1817-1821. 10.1109/ICNC.2011.6022379.
37. Anirban Chatterjee, Gautam Mahanti, and Arindam Chatterjee, "Design of a Fully Digital Controlled Reconfigurable Switched Beam Concentric Ring Array Antenna Using Firefly and Particle Swarm Optimization Algorithm," *Progress In Electromagnetics Research B*, Vol. 36, 113-131, 2012.

- doi:10.2528/PIERB11083005  
<http://www.jpier.org/PIERB/pier.php?paper=11083005>
38. Jakimovski, Bojan & Meyer, Benjamin & Maehle, Erik. (2008). Swarm intelligence for self-reconfiguring walking robot. 2008 IEEE Swarm Intelligence Symposium, SIS 2008. 1 - 8. 10.1109/SIS.2008.4668286.
  39. <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html>
  40. <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html#bsgppl4>
  41. Zhu Y., S.B. Jones, A.J. Schmidt, K.O. Albrecht, S.J. Edmundson, and D.B. Anderson. 2019. "Techno-Economic Analysis of Alternative Aqueous Phase Treatment Methods for Microalgae Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading System. ", *Algal Research* 39, PNNL-SA-137970, doi:10.1016/j.algal.2019.101467
  42. Δημήτριος Καρώνης. Ενεργειακές Τεχνολογίες, Απόσταξη Πετρελαίου, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ
  43. Silva, Lars & Carvalho, Pedro & Passos, Juliano & Anastasakis, Konstantinos & Bester, Kai & Biller, Patrick. (2020). Hydrothermal liquefaction of sewage sludge; energy considerations and fate of micropollutants during pilot scale processing, *Water Research*, 183, doi:116101. 10.1016/j.watres.2020.116101.
  44. Quantitative Characterization of Aqueous Byproducts from Hydrothermal Liquefaction of Municipal Wastes, Food Industry Wastes, and Biomass Grown on Waste, Balakrishna Maddi, Ellen Panisko, Thomas Wietsma, Teresa Lemmon, Marie Swita, Karl Albrecht, and Daniel Howe, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017 5 (3), 2205-2214 doi : 10.1021/acssuschemeng.6b02367
  45. Wet Waste Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading to Hydrocarbon Fuels: 2020, State of Technology, Pacific Northwest National Laboratory , March 2021
  46. T. Rogalinski, S. Herrmann and G. Brunner, *J. Supercrit. Fluids*, 2005, **36**, 49-58.
  47. J. D. Sheehan and P. E. Savage, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 10967-10975.
  48. F. Buendia-Kandia, G. Mauviel, E. Guedon, E. Rondags, D. Petitjean and A. Dufour, *Energy Fuels*, 2018, **32**, 4127-4138.
  49. Pedersen, Thomas & Jensen, Claus & Sandström, L. & Rosendahl, Lasse. (2017). Full characterization of compounds obtained from fractional distillation and upgrading of a HTL biocrude. *Applied Energy*. 202. 408-419. 10.1016/j.apenergy.2017.05.167.
  50. Reem Obeid, Neil Smith, David M. Lewis, Tony Hall, Philip van Eyk, A kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae, sewage sludge and pine wood with product characterisation of renewable crude, *Chemical Engineering Journal*, Volume 428, 2022, 131228, ISSN 1385-8947, a <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131228>.
  51. Akkar, Hanan A. R. (2010). Optimization of Artificial Neural Networks by using Swarm intelligent, *Networked Computing (INC)*, 2010 6th International Conference on , vol., no., pp.1-5.

52. Chau, K.W. (2006). Particle swarm optimization training algorithm for ANNs in stage prediction of Shing Mun River. *Journal of Hydrology*, 329 3–4, pp. 363–367
53. Kiranyaz, S., Ince, T., Yildirim, E.A., Gabbouj, M. (2009). Evolutionary artificial neural networks by multi-dimensional particle swarm optimization. *Neural Networks* 22(10), 1448-1462.
54. Gaur, S., Chaha, B., & Graillet, D. (2011). Analytic elements method and particle swarm optimization based simulation–optimization model for groundwater management. *Journal of Hydrology* , 217-227.
55. Wegley, C., Eusuff, M., & Lansey, K. (2000). Determining pump operations using particle swarm optimization. *Proceeding of Conference on Water Resources Engineering and Water Resources Planning & Management*, (pp. vol. 3, no.52). Minnesota
56. <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/least-squares-model-fitting-algorithms.html#f204>
57. Haider, M.S.; Castello, D.; Michalski, K.M.; Pedersen, T.H.; Rosendahl, L.A. Catalytic Hydrotreatment of Microalgae Biocrude from Continuous Hydrothermal Liquefaction: Heteroatom Removal and Their Distribution in Distillation Cuts. *Energies* **2018**, *11*, 3360. <https://doi.org/10.3390/en1123360>
58. <https://www.energypartnership.cn/home/events/report-sheds-light-on-potential-of-chinas-biomass-sector-to-contribute-to-carbon-neutrality/>
59. Kammeyer, A, Willemsen, KJ, Ouwerkerk, W, et al. Mechanism of action of 4-substituted phenols to induce vitiligo and antimelanoma immunity. *Pigment Cell Melanoma Res.* 2019; 32: 540– 552. <https://doi.org/10.1111/pcmr.12774>
60. <https://www.licella.com/technology/cat-htr/>
61. [https://en.wikipedia.org/wiki/Lagrange\\_multiplier](https://en.wikipedia.org/wiki/Lagrange_multiplier)
62. Schmid, J., Kieser, L., Hanne, T., & Dornberger, R. (2017, November). Optimizing different parameters of a discrete firefly algorithm for solving the permutation flow shop problem. In *Computational Intelligence (SSCI), 2017 IEEE Symposium Series on* (pp. 1-6). IEEE.
63. Xin-She Yang, *Nature-Inspired Metaheuristic Algorithms*, Second Edition, Luniver Press, (2010)
64. Καραμπέκιος Αναστάσιος, Επίλυση Προβλημάτων Βελτιστοποίησης με Χρήση της Μεθόδου του Διαδοχικού Τετραγωνικού Προγραμματισμού (SQP) και Εφαρμογές, 2017
65. Ταπόγλου Ευδοκία, Χρήση Αλγορίθμου Βελτιστοποίησης Σμήνους Σωματιδίων για την Εκπαίδευση Νευρωνικού Δικτύου. Εφαρμογή σε Υπόγεια Ύδατα., 2011
66. S. Mostapha Kalami Heris, *Implementation of Particle Swarm Optimization in MATLAB*, Yarpiz, 2015  
[www.yarpiz.com](http://www.yarpiz.com)
67. <http://www.chemspider.com>
68. Nilusha Sudasinghe, John R. Cort, Richard Hallen, Mariefel Olarte, Andrew Schmidt, Tanner Schaub, Hydrothermal liquefaction oil and hydrotreated product from pine feedstock characterized by heteronuclear two-dimensional NMR spectroscopy and FT-ICR mass spectrometry, *Fuel*, Volume 137, 2014, Pages 60-69, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.069>.

69. Anastasakis, K.; Biller, P.; Madsen, R.B.; Glasius, M.; Johannsen, I. Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass in a Novel Pilot Plant with Heat Recovery and Hydraulic Oscillation. *Energies* 2018, 11, 2695. <https://doi.org/10.3390/en11102695>
70. <https://phyllis.nl>
71. Michael F. Lohrer, A Comparison Between the Firefly Algorithm and Particle Swarm Optimization, The Honors College, Oakland University, 2013
72. Carwyn Pelley, Mauro S. Innocente, Johann Sienz, Combining Particle Swarm Optimizer with SQP Local Search for Constrained Optimization Problems. *Neural and Evolutionary Computing* 2021
73. Tsai, Chun-Wei; Huang, Yao-Ting; Chiang, Ming-Chao (2014). - A non-dominated sorting firefly algorithm for multi-objective optimization. , (), 62–67. doi:10.1109/isda.2014.7066269
74. Zhong, Chongli & Peters, Cor & Arons, J. (2002). Thermodynamic modeling of biomass conversion processes. *Fluid Phase Equilibria*. 194. 805-815. 10.1016/S0378-3812(01)00668-9.
75. David R. Gaskell, Arthur E. Morris, Introduction to the Thermodynamics of Materials, Purdue University
76. James W. Johnson, Eric H. Oelkers, Harold C. Helgeson, SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C, *Computers & Geosciences*, Volume 18, Issue 7, 1992, Pages 899-947, ISSN 0098-3004, [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q).

# Παράρτημα Α.

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1 Συγκριτικές τιμές σύστασης για διάφορους τύπους βιομάζας (μέσος όρος) .....	12
Πίνακας 2 Σύγκριση μεθόδων αναβάθμισης βιοαργού.....	20
Πίνακας 3 Θερμοκρασιακά εύρη κύριων κλασμάτων απόσταξης αργού πετρελαίου και αντίστοιχες χρήσεις τους .....	22
Πίνακας 4 Αναμενόμενα κλάσματα απόσταξης βιοαργού (%).....	56
Πίνακας 5 Χρονική Διάρκεια και απόδοση κάθε αλγορίθμου .....	61
Πίνακας 6 Κλάσματα απόσταξης αναβαθμισμένου βιοαργού (%).....	62
Πίνακας 7 Ανάλυση των μεταβλητών εισόδου της συνάρτησης $fmincon$ .....	77
Πίνακας 8 Μορφή μεταβλητών εισόδου .....	79
Πίνακας 9 Ανάλυση των μεταβλητών εισόδου της συνάρτησης $particleswarm$ .....	82
Πίνακας 10 Μορφή μεταβλητών εισόδου .....	82
Πίνακας 11 Ανάλυση των μεταβλητών εισόδου της συνάρτησης $lsqnonlin$ .....	84
Πίνακας 12 Μορφή μεταβλητών εισόδου .....	84
Πίνακας 13 Πρόβλεψη ενώσεων που απαρτίζουν την βιομάζα και σύστασής τους (%) .....	86
Πίνακας 14 Πρόβλεψη ενώσεων που απαρτίζουν την βιοαργό και σύστασής τους (%) .....	87
Πίνακας 15 Πρόβλεψη ενώσεων που απαρτίζουν το αναβαθμισμένο βιοαργό και σύστασής τους (%) .....	89
Πίνακας 16 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων όλων των αλγορίθμων για ολόκληρη την διεργασία .....	90
Πίνακας 17 Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων όλων των αλγορίθμων για ολόκληρη την διεργασία .....	91
Πίνακας 18 Ποσοστό (%) βιοαργού που ανακτάται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες.....	92
Πίνακας 19 Σφάλματα στα ποσοστά ανάκτησης του βιοαργού .....	92
Πίνακας 20 Ποσοστό (%) αναβαθμισμένου βιοαργού σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες ανάκτησης .....	93
Πίνακας 21 Σφάλματα στα ποσοστά ανάκτησης του αναβαθμισμένου βιοαργού.....	93



## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1 Τυπικό διάγραμμα GC-MS λυματολάσπης [57] .....	13
Σχήμα 2 Πιλότος HTL στο πανεπιστήμιο του Aarhus .....	14
Σχήμα 3 Διάγραμμα φάσεων νερού.....	15
Σχήμα 4 Πιθανή πορεία Πρωτεϊνών κατά την HTL.....	17
Σχήμα 5 Πιθανή πορεία Υδατανθράκων κατά την HTL.....	17
Σχήμα 6 Πιθανή πορεία κυτταρίνης κατά την HTL.....	17
Σχήμα 7 Πιθανή πορεία λιπιδίων κατά την HTL.....	18
Σχήμα 8 Πρότυπο διάγραμμα TBD για λυματολάσπη .....	22
Σχήμα 9 Απεικόνιση πύργου κλασματικής απόσταξης.....	23
Σχήμα 10 Γραφική απεικόνιση λύσης γενικού προβλήματος βελτιστοποίησης .....	26
Σχήμα 11 Διανυσματική απεικόνιση του σωματιδίου στον χώρο αναζήτησης [65] .....	37
Σχήμα 12 Γραφική απεικόνιση ελαχίστων τετραγώνων .....	40
Σχήμα 13 Γραφική απεικόνιση λήξης αλγορίθμου ελαχίστων τετραγώνων .....	43
Σχήμα 14 Ανάλυση ενός τυπικού προϊόντος HTL λυματολάσπης .....	50
Σχήμα 15 Διάγραμμα ροής της μεθοδολογίας της εργασίας .....	51
Σχήμα 16 Σύγκριση σχετικών σφαλμάτων για την βιομάζα .....	53
Σχήμα 17 Σύγκριση αποτελεσμάτων για το βιοαργό.....	54
Σχήμα 18 Συγκριτικό διάγραμμα TBD .....	55
Σχήμα 19 Συγκριτικό διάγραμμα TBD και Cut Points.....	56
Σχήμα 20 Αποτελέσματα για το αναβαθμισμένο βιοαργό .....	58
Σχήμα 21 Σύγκριση TBD πρότυπου αναβαθμισμένου και κανονικού βιοαργού.....	58
Σχήμα 22 Σύγκριση TBD πρότυπου αναβαθμισμένου και κανονικού βιοαργού.....	59
Σχήμα 23 Καμπύλες TBD για το αναβαθμισμένο με cut points.....	60
Σχήμα 24 Διάγραμμα Ροής Αλγόριθμου Πυγολαμπίδας .....	76
Σχήμα 25 Διάγραμμα Ροής Διαδοχικού Τετραγωνικού προγραμματισμού .....	80
Σχήμα 26 Διάγραμμα Ροής Αλγόριθμου Σμήνους Σωματιδίων .....	83
Σχήμα 27 Διάγραμμα Ροής του πακέτου βελτιστοποίησης για το πρόβλημα .....	85



# Παράρτημα Β. Αναφορές κώδικα

## Αλγόριθμος Πυγολαμπίδας

### Ψευδοκώδικας

Αρχικοποίησε πληθυσμό πυγολαμπίδων  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )

Όρισε το συντελεστή απορρόφησης φωτός

While ( $t < \text{ΜέγιστηΓενιά}$ )

  for  $i = 1 : n$  όλες οι  $n$  πυγολαμπίδες

    for  $j = 1 : i$  όλες οι  $n$  πυγολαμπίδες

      Η ένταση φωτός  $l_i$  στο  $x_i$  ορίζεται από την τιμή  $f(x_i)$

      Αν ( $l_j > l_i$ )

      Μετακίνησε την πυγολαμπίδα  $i$  προς την  $j$  σε όλες τις  $d$  διαστάσεις

      Τέλος αν

  Η ελκυστικότητα διαφοροποιείται συναρτήσει της αποστ.  $r$  με τάξη  $\exp[-r]$

  Αξιολόγησε τις νέες λύσεις και ανανέωσε τις εντάσεις του φωτός

  Τέλος for  $j$

  Τέλος for  $i$

Ταξινόμησε τις πυγολαμπίδες και βρες την καλύτερη της γενιάς

Τέλος while

Επεξεργασία αποτελεσμάτων και γραφική αναπαράσταση

### Μέθοδος Λειτουργίας

Συνοπτικά, τα βήματα που ακολουθεί ο αλγόριθμος για την εύρεση λύσεων μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

Αρχικά, δημιουργείται ένας τυχαίος αρχικός πληθυσμός που συμφωνεί με τους περιορισμούς του προβλήματος και αποτελεί εφικτές λύσεις. Έπειτα, ελέγχεται αν οι λύσεις αυτές παρουσιάζουν μεταξύ τους κάποια κοινά στοιχεία. Ανάλογα με το κατά πόσο μοιάζουν μεταξύ τους, υπολογίζεται η απόσταση  $r$  μεταξύ των πυγολαμπίδων.

Η ελκυστικότητα  $\beta$  υπολογίζεται επακολούθως και πραγματοποιείται επανειλημμένη αρχικοποίηση του πληθυσμού των λύσεων για  $N$  φορές, όπου  $N$  ο αριθμός των επαναλήψεων (γενιές) που έχει οριστεί. Σε κάθε επανάληψη, οι λύσεις μετακινούνται δημιουργώντας έτσι μια νέα λύση, η οποία μοιράζεται αρκετά κοινά με την πυγολαμπίδα της προηγούμενης

γενιάς. Τέλος, υπολογίζονται οι χρονικές διάρκειες της εκτέλεσης των λειτουργιών δεδομένου βέβαια ότι ικανοποιούνται οι περιορισμοί που έχουν τεθεί και εκχωρείται σε μια μεταβλητή η βέλτιστη λύση (πιο φωτεινή πυγολαμπίδα).

#### Υλοποίηση του αλγορίθμου

Ο αλγόριθμος της πυγολαμπίδας για την επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος αναπτύχθηκε στην γλώσσα προγραμματισμού Matlab (όπως και οι υπόλοιποι αλγόριθμοι) και πιο συγκεκριμένα στο περιβάλλον του Matlab R2020b της MathWorks. Χρησιμοποιήθηκε λόγω της ήδη υπάρχουσας εξοικείωσης του φοιτητή και της δεδομένης απλότητας της σε σχέση με άλλες γλώσσες προγραμματισμού που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία, όπως η C#.

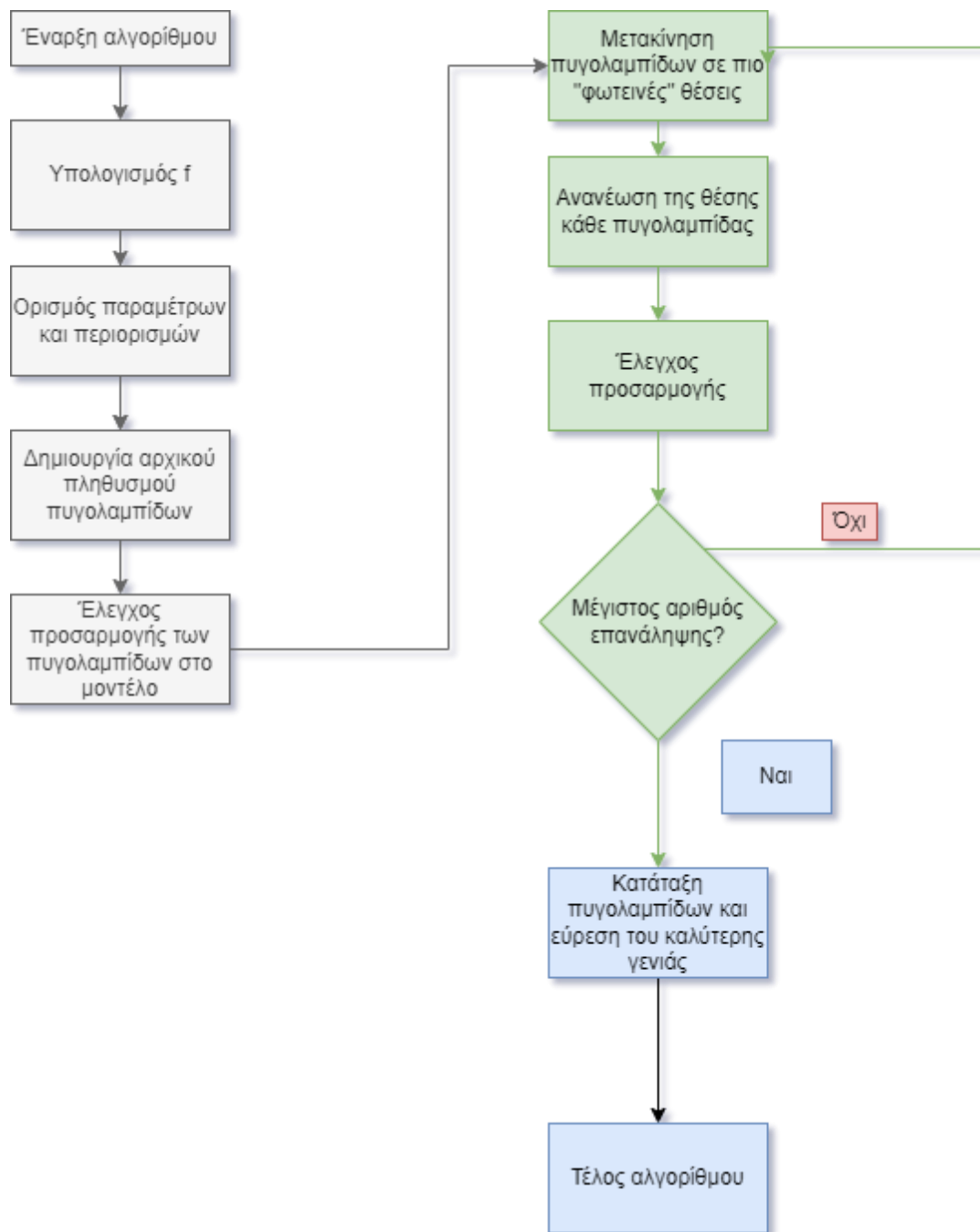
Προκειμένου όμως για την περαιτέρω εξέλιξη του αλγορίθμου, η συγκεκριμένη γλώσσα κρίνεται αρκετά περιορισμένη όσον αφορά την ταχύτητα και την πολυπλοκότητα και θα ήταν συνετό να χρησιμοποιηθεί κάποια άλλη εναλλακτική, όπως λόγω χάριν η Python.

Ο αλγόριθμος βασίστηκε στο συμπληρωματικό υλικό της μελέτης του Xin She Yang [63].

Σύνδεσμος για ολόκληρο το πακέτο βελτιστοποίησης καθώς και οδηγίες χρήσης παρέχεται στο τέλος της εργασίας.

Σχετικά με τις παραμέτρους του ΑΠ που εφαρμόστηκαν στο συγκεκριμένο μοντέλο, οι τιμές τους είναι:

- $\alpha=0.5$
- $\beta=0.2$
- $\gamma=1$



Σχήμα 24 Διάγραμμα Ροής Αλγόριθμου Πυγολαμπίδας

## Διαδοχικός τετραγωνικός προγραμματισμός

### Ψευδοκώδικας

- Εύρεση αποδεκτού σημείου εκκίνησης
- Επανάληψη έως αρκετά βέλτιστο
  - Λύση του προβλήματος ισότητας
  - Υπολογισμός των πολλαπλασιαστών Lagrange
  - Αφαίρεση ενός υποσυνόλου των περιορισμών με αρνητικούς πολλαπλασιαστές Lagrange
  - Αναζήτηση για μη ικανοποιημένους περιορισμούς
- Τέλος επανάληψης

### Υλοποίηση του αλγορίθμου

Σε περιβάλλον Matlab, υπάρχει διαθέσιμη η εγγενής συνάρτηση με την ονομασία *fmincon*, η οποία έχει την εξής δομή:

```
x = fmincon(fun, x0, A, b, Aeq, beq, lb, ub, nonlcon, options)
```

Πίνακας 7 Ανάλυση των μεταβλητών εισόδου της συνάρτησης *fmincon*

Όνομα μεταβλητής	Επεξήγηση Μεταβλητής	Τύπος Μεταβλητής
<b>fun</b>	Αντικειμενική συνάρτηση	Συνάρτηση (είτε της μορφής @f είτε script)
<b>x0</b>	Αρχική τιμή μεταβλητής σχεδιασμού	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>A</b>	Γραμμικοί Περιορισμοί ανισότητας της μορφής	Μήτρα
<b>b</b>	$A \cdot x \leq b$	Διάνυσμα
<b>Aeq</b>	Γραμμικοί Περιορισμοί ισότητας της μορφής	Μήτρα
<b>beq</b>	$A \cdot x = b$	Διάνυσμα
<b>lb</b>	Κάτω όρια	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>ub</b>	Άνω όρια	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>nonlcon</b>	Μη γραμμικοί περιορισμοί	Συνάρτηση (είτε της μορφής @f είτε script)
<b>options</b>	Ρυθμίσεις βελτιστοποίησης	-

Η συνάρτηση αυτή μπορεί να παραμετροποιηθεί μέσα από την μεταβλητή `options`. Υπάρχουν πολλές ρυθμίσεις οι οποίες μπορούν να μεταβληθούν ανάλογα με τον τύπο του προβλήματος που καλείται να επιλύσει. [39,40]

Κάποιες από αυτές είναι :

- `Algorithm` Επιλογή του αλγορίθμου βελτιστοποίησης
- `ConstraintTolerance` Επιλογή της ανοχής στην ικανοποίηση των περιορισμών
- `Display` Πολλές επιλογές για παρουσίαση στην γραμμή εντολών διαφόρων χαρακτηριστικών της πορείας της συνάρτησης
- `MaxFunctionEvaluations` Επιλογή του μέγιστου αριθμού των υπολογισμών της αντικειμενικής συνάρτησης

Ο αλγόριθμος SQP συναντάται και επιλέγεται στην επιλογή **Algorithm**, όπου βρίσκονται και οι:

- **interior-point**  
Μέθοδος εσωτερικών σημείων. Παράγονται ακολουθίες σημείων τα οποία προσεγγίζουν τη βέλτιστη λύση από το εσωτερικό του εφικτού συνόλου
- **trust-region-reflective**  
Ανίχνευση κατά διάστημα εμπιστοσύνης. Απαιτεί και την εισαγωγή της κλίσης της αντικειμενικής συνάρτησης
- **sqp**  
Διαδοχικός τετραγωνικός προγραμματισμός
- **active-set**  
Γενική μέθοδος

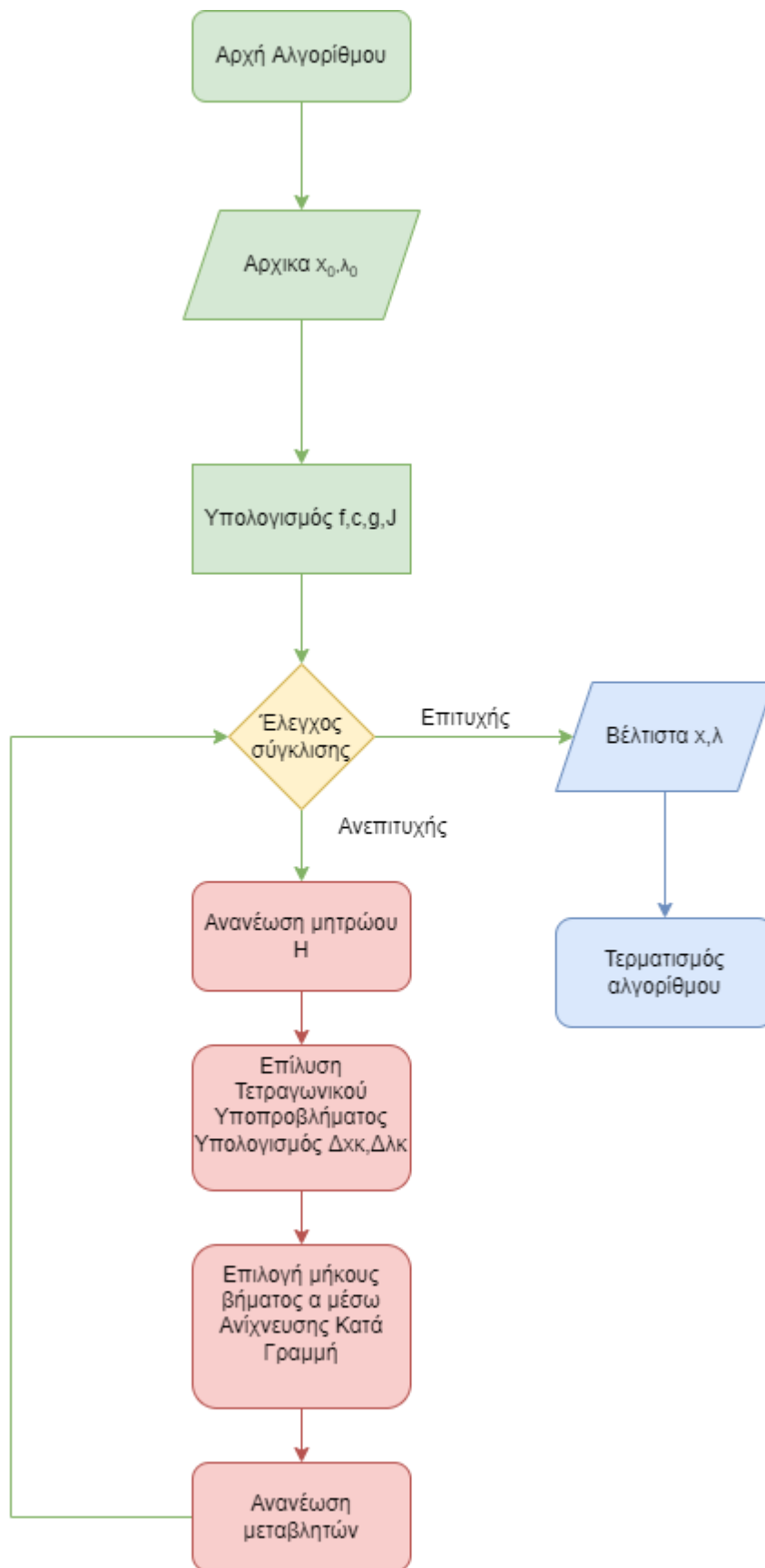
Στην προκειμένη περίπτωση, η μορφή της συνάρτησης `fmincon` είναι:

Πίνακας 8 Μορφή μεταβλητών εισόδου

Όνομα μεταβλητής	Μεταβλητή στο συγκεκριμένο πρόβλημα
<b>fun</b>	@(Αντικειμενική συνάρτηση)
<b>x0</b>	rand(1,N)
<b>A</b>	[ ]
<b>b</b>	[ ]
<b>Aeq</b>	ones(1,N)
<b>beq</b>	Ζητούμενο Άθροισμα Συγκεντρώσεων
<b>lb</b>	zeros(1,N)
<b>ub</b>	100*ones(1,N)
<b>nonlcon</b>	[ ]
<b>options</b>	optimoptions('fmincon','Algorithm','sqp','MaxFunctionEvaluations',5e+05,'OptimalityTolerance',1e-03,'Display','final');

Να σημειωθεί ότι οι δύο αγκύλες «[]» σημαίνουν ότι δεν υπάρχει η συγκεκριμένη μεταβλητή στο πρόβλημα. Επίσης:

- rand(n,m) Δημιουργεί έναν πίνακα nxm με τυχαίους αριθμούς στο διάστημα (0,1).
- ones(n,m) Δημιουργεί έναν πίνακα nxm μόνο με 1.
- zeros(n,m) Δημιουργεί έναν πίνακα nxm μόνο με 0.



Σχήμα 25 Διάγραμμα Ροής Διαδοχικού Τετραγωνικού προγραμματισμού

## Βελτιστοποίηση Σμήνους Σωματιδίων

Ψευδοκώδικας

Αρχικοποίηση πληθυσμού

Για  $t=1$  : μέγιστη γενιά

    Για  $i=1$  : μέγεθος πληθυσμού

        αν  $f(x_{i,j}(t)) < f(p_i(t))$

$p_i(t) = x_{i,j}(t)$

$f(p_g(t)) = \min_i (f(p_i(t)))$

    Τέλος

    Για  $j= 1$  : max

$v_{i,j}(t+1) = v_{i,j}(t) + c_1 r_1 (p_i - x_{i,j}(t)) + c_2 r_2 (p_g - x_{i,j}(t))$

$x_{i,j}(t+1) = x_{i,j}(t) + v_{i,j}(t+1)$

        Αν  $v_{i,j}(t+1) > v_{\max}$

$v_{i,j}(t+1) = v_{\max}$

        Αλλιώς αν  $v_{i,j}(t+1) < v_{(\min)}$

$v_{i,j}(t+1) = v_{\min}$

        Τέλος

        Αν  $x_{i,j}(t+1) > x_{\max}$

$x_{i,j}(t+1) = x_{\max}$

        Αλλιώς αν  $x_{i,j}(t+1) < x_{\min}$

$x_{i,j}(t+1) = x_{\min}$

        Τέλος

    Τέλος

Τέλος

Τέλος



Υλοποίηση του αλγορίθμου

Στο περιβάλλον Matlab, ο αλγόριθμος γράφτηκε σε script και εμπνεύστηκε από τον κώδικα του Mostapha Heris [66].

Στο Matlab υπάρχει και η εγγενής συνάρτηση `particleswarm` με την εξής μορφή:

`x = particleswarm(fun, nvars, lb, ub, nonlcon, options)`

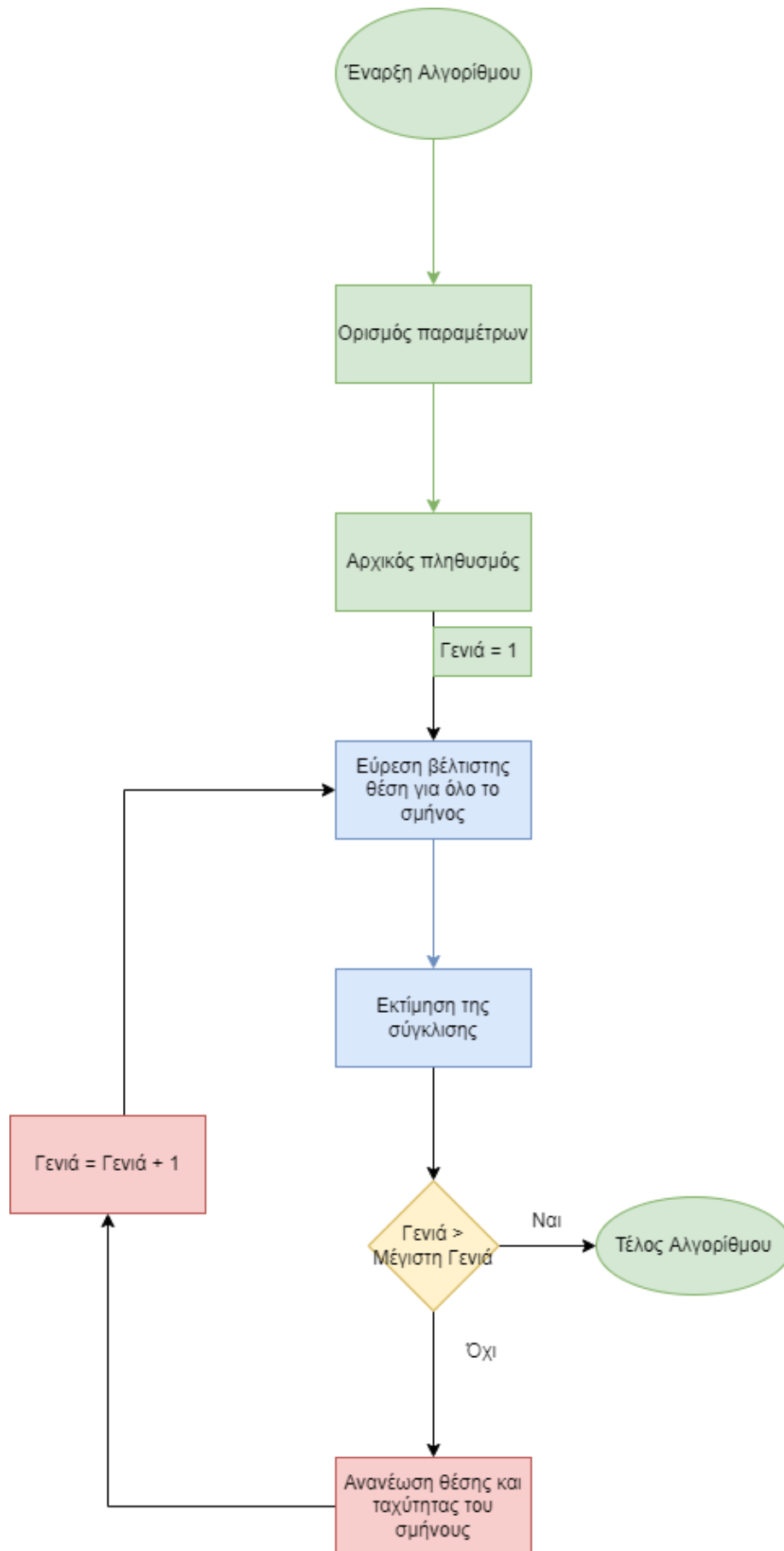
Πίνακας 9 Ανάλυση των μεταβλητών εισόδου της συνάρτησης `particleswarm`

Όνομα μεταβλητής	Επεξήγηση Μεταβλητής	Τύπος Μεταβλητής
<b>fun</b>	Αντικειμενική συνάρτηση	Συνάρτηση (είτε της μορφής @f είτε script)
<b>nvars</b>	Αριθμός μεταβλητών	Θετικός ακέραιος αριθμός
<b>lb</b>	Κάτω όρια	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>ub</b>	Άνω όρια	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>nonlcon</b>	Μη γραμμικοί περιορισμοί	Συνάρτηση (είτε της μορφής @f είτε script)
<b>options</b>	Ρυθμίσεις βελτιστοποίησης	-

και για το συγκεκριμένο πρόβλημα:

Πίνακας 10 Μορφή μεταβλητών εισόδου

Όνομα μεταβλητής	Μεταβλητή στο συγκεκριμένο πρόβλημα
<b>fun</b>	@(Αντικειμενική συνάρτηση)
<b>nvars</b>	n1
<b>lb</b>	<code>zeros(1,N)</code>
<b>ub</b>	<code>100*ones(1,N)</code>
<b>nonlcon</b>	<code>[]</code>
<b>options</b>	<code>optimoptions('fmincon','Algorithm','sqp','MaxFunctionEvaluations',5e+05,'OptimalityTolerance',1e-03,'Display','final');</code>



Σχήμα 26 Διάγραμμα Ροής Αλγορίθμου Σμήνους Σωματιδίων

## Ελάχιστα τετράγωνα

Υλοποίηση του αλγορίθμου

Στο Matlab υπάρχει η εγγενής συνάρτηση `lsqnonlin` με την εξής μορφή:

```
x = lsqnonlin(fun,nvars,lb,ub,nonlcon,options)
```

Όπου:

Πίνακας 11 Ανάλυση των μεταβλητών εισόδου της συνάρτησης `lsqnonlin`

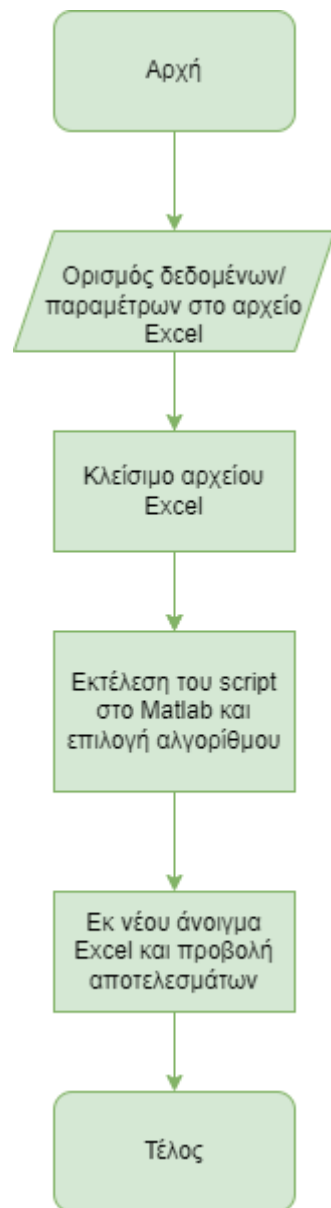
Όνομα μεταβλητής	Επεξήγηση Μεταβλητής	Τύπος Μεταβλητής
<b>fun</b>	Αντικειμενική συνάρτηση	Συνάρτηση (είτε της μορφής <code>@f</code> είτε <code>script</code> )
<b>x0</b>	Αρχική τιμή μεταβλητής σχεδιασμού	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>lb</b>	Κάτω όρια	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>ub</b>	Άνω όρια	Διάνυσμα/ Πίνακας
<b>options</b>	Ρυθμίσεις βελτιστοποίησης	-

Και στο συγκεκριμένο πρόβλημα:

Πίνακας 12 Μορφή μεταβλητών εισόδου

Όνομα μεταβλητής	Μεταβλητή στο συγκεκριμένο πρόβλημα
<b>fun</b>	<code>@(Αντικειμενική συνάρτηση)</code>
<b>x0</b>	<code>rand(1,N)</code>
<b>lb</b>	<code>zeros(1,N)</code>
<b>ub</b>	<code>100*ones(1,N)</code>
<b>options</b>	<code>optimoptions('fmincon','Algorithm','sqp','MaxFunctionEvaluations',5e+05,'OptimalityTolerance',1e-03,'Display','final');</code>

## Σύνοψη τρόπου λειτουργίας του μοντέλου



Σχήμα 27 Διάγραμμα Ροής του πακέτου βελτιστοποίησης για το πρόβλημα

# Παράρτημα Γ. Αποτελέσματα Βελτιστοποίησης

Πίνακας 13 Πρόβλεψη ενώσεων που απαρτίζουν την βιομάζα και σύστασής τους (%)

	SQP	Firefly	LeastSquares	PSO
Dextrose	10,90	7,20	6,73	10,01
Xylose	10,27	12,94	12,15	9,62
Acetic Acid	10,74	11,47	14,51	14,31
Glycose	10,74	10,80	8,86	8,80
Palmitic	1,65	1,55	1,38	1,03
Stearic Acid	2,27	3,75	0,35	0,41
Palmoleic Acid	1,70	4,22	4,95	0,63
Oleic	2,10	2,08	3,90	0,62
Arachidic Acid	2,59	0,44	0,06	2,82
Behenic Acid	3,14	1,32	2,83	7,95
Alanine	0,00	2,68	5,31	1,19
Glutamic Acid	0,00	0,00	0,00	0,00
Aspartic Acid	0,00	1,70	2,57	0,22
Glycine	17,42	11,32	9,97	15,98
Leucine	0,00	2,18	0,00	0,12
Phenylalanine	0,00	0,00	0,00	0,02
Tyrosine	0,00	0,00	0,00	0,00
Guaiacol	5,14	6,15	4,96	14,14
Benzenediol	3,80	3,53	8,55	1,50
Phenol	8,76	15,05	8,66	2,82
Cresol	8,77	1,62	4,27	7,83

Πίνακας 14 Πρόβλεψη ενώσεων που απαρτίζουν την βιοαργό και σύστασής τους (%)

	SQP	Firefly	LeastSquares	PSO
<b>2,4,6-Trimethylbenzonitrile</b>	0,00	0,17	0,13	0,11
<b>Ethyl Acetate</b>	0,30	1,03	0,22	0,17
<b>2-Propanol</b>	0,29	0,25	0,20	0,32
<b>Tert-Butyl Acetate</b>	0,17	0,16	0,20	0,13
<b>Formic Acid</b>	0,59	0,25	0,33	0,55
<b>Acetic Acid</b>	0,30	0,39	0,29	0,01
<b>Lactic Acid</b>	0,27	2,39	0,29	0,00
<b>Pyrrrole</b>	0,00	0,99	0,15	0,00
<b>Urea</b>	0,36	0,22	0,22	0,65
<b>Ethyl benzene</b>	0,00	0,19	0,15	0,21
<b>Propionic Acid</b>	0,17	0,26	0,26	0,33
<b>Pyruvic Acid</b>	1,18	0,48	0,68	0,44
<b>Vacenic Acid</b>	0,46	0,35	0,58	0,60
<b>Phenol</b>	0,50	3,73	0,59	1,06
<b>Benzylamine</b>	0,33	1,72	0,55	0,35
<b>2,5-hexanedione</b>	0,75	0,43	0,62	0,67
<b>et-diMe-pyrrrole</b>	0,34	5,28	0,55	0,43
<b>p-cresol</b>	0,46	1,38	0,91	0,59
<b>4-nonanol, 4-methyl-</b>	0,46	0,07	0,69	0,34
<b>2-Acetylpyrrolidine</b>	0,63	0,25	0,96	0,40
<b>1-hydroxy-2-methoxy-4-methylbenzene</b>	0,60	8,92	0,20	0,12
<b>Tropine</b>	0,57	0,41	0,78	2,60
<b>1-Methyl,2-5 Pyrrolidinone</b>	0,83	0,21	0,44	0,13
<b>4-Ethylguaiacol</b>	0,59	0,41	0,13	0,54
<b>Texanol</b>	0,66	1,31	0,69	0,00
<b>Indole</b>	0,93	0,25	1,49	0,10
<b>2- Piperidone</b>	1,32	0,26	0,88	0,78
<b>1-Dodecanol</b>	1,14	0,55	1,50	0,12
<b>Pentadecane</b>	0,97	0,29	1,02	3,94

<b>3-methyl-3-propyl-2,5-Pyrrolidinedione</b>	1,34	0,09	0,82	0,79
<b>Glycerine</b>	5,40	0,49	5,35	6,49
<b>Methyl-Dodecanamide</b>	5,10	0,24	5,16	3,94
<b>Heptadecane</b>	5,93	0,21	5,78	7,97
<b>3-decyl-1H-pyrrole</b>	6,07	0,16	6,22	4,08
<b>Hexadecanol</b>	8,00	0,30	8,00	7,95
<b>Palmitic Acid</b>	1,83	0,27	1,72	3,51
<b>Cholestane</b>	1,57	0,30	1,68	0,02
<b>Myristamide, N-methyl-</b>	1,55	0,43	1,38	2,28
<b>Methyl dehydroabietate</b>	1,52	18,45	1,73	1,52
<b>Cetyl-Amide</b>	1,53	0,37	1,49	0,76
<b>Azobenzene</b>	1,00	0,38	1,00	0,90
<b>Oleamide</b>	5,50	0,27	5,50	5,62
<b>Ethyl benzoate</b>	2,01	0,13	1,89	2,53
<b>Dotriacontane</b>	1,75	1,95	2,03	2,23
<b>Quinine</b>	1,91	0,29	1,63	1,47
<b>Hexatriacontane</b>	1,83	0,09	1,95	1,21
<b>Benzenepropanamide,N-hydroxy-a-(hydroxyimino)-</b>	1,05	0,80	1,23	0,60
<b>4-Cyanophenyl 4-(tetradecyloxy)benzoate</b>	1,47	0,46	1,29	0,00
<b>Tetraoctane</b>	1,35	11,06	1,45	3,90
<b>CORONENE</b>	0,93	0,34	0,69	1,07
<b>N-BENZYLOLEAMIDE</b>	1,20	5,86	1,35	0,44
<b>OXYPHENISATIN-ACETATE</b>	3,79	4,99	3,84	3,05
<b>OVALENE</b>	3,21	0,28	3,16	3,88
<b>2,35-HEXATRIACONTANEDIONE</b>	1,21	7,27	1,13	2,59
<b>DOHEXACONTANE</b>	1,11	0,68	1,07	0,71
<b>QUERCETIN</b>	1,64	0,30	1,81	0,94
<b>TETRAPHENYLPORPHINE</b>	1,04	0,29	1,00	0,80
<b>DOHEPTACONTANE</b>	1,53	0,39	1,93	3,50
<b>ALL-TRANS-LYCOPENE</b>	1,47	0,27	2,07	0,51

Πίνακας 15 Πρόβλεψη ενώσεων που απαρτίζουν το αναβαθμισμένο βιοαργό και σύστασής τους (%)

	SQP	Firefly	LeastSquares	PSO
2,3 Dimethyl - Butane	2,65	3,70	2,71	1,48
Me-Cyclopentane	2,65	2,90	2,61	3,78
Toluene	2,05	1,36	1,91	4,13
Acetic Acid	0,79	3,30	0,86	1,21
Ethyl benzene	1,98	2,67	1,91	1,25
Styrene	1,88	5,40	1,98	0,16
Benzene, (1-methylethyl)-	1,67	4,14	1,80	0,03
Denace,3-ethyl-3-methyl	1,69	2,54	1,69	4,32
Decane	1,76	5,29	1,33	2,95
Octane,5-ethyl-2-methyl	1,64	2,38	1,85	0,18
Phenol	1,30	4,31	1,36	0,80
Benzylamine	0,77	3,45	0,77	0,58
(1-Sec-butylvinyl)benzene	4,17	1,76	4,29	4,10
Tetradecane	9,83	0,36	9,92	17,81
Pentadecane	9,82	3,89	9,64	1,88
Heptadecane	18,35	0,51	18,25	18,37
Eicosane	6,00	7,05	6,15	5,92
Cholestane	5,00	4,08	5,27	5,50
N-PENTACOSANE	9,88	1,54	9,49	9,25
Oleamide	0,00	4,47	0,00	0,03
N-NONACOSANE	0,00	0,67	0,00	0,00
Dotriacontane	0,06	2,81	0,13	0,00
Hexatriacontane	0,06	4,67	0,14	0,33
Tetraoctane	1,50	3,09	1,43	2,81
CORONENE	1,50	1,65	1,44	0,15
OVALENE	1,00	3,39	1,12	0,84
2,35- HEXATRIACONTANEDIONE	0,93	0,98	1,40	0,08
DOHEXACONTANE	1,07	1,76	0,52	2,04
DOHEPTACONTANE	0,00	2,96	0,42	0,31
ALL-TRANS-LYCOPENE	0,00	2,92	0,61	0,75



Πίνακας 16 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων όλων των αλγορίθμων για ολόκληρη την διεργασία

	Ιδιότητα	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελαχιστα τετράγωνα	Σμήνος	Στόχος
<b>Βιομάζα</b>	Άνθρακας	52,36	52,84	52,26	51,97	54,2
	Υδρογόνο	7,43	7,40	7,32	7,50	7,3
	Οξυγόνο	36,85	36,69	37,32	37,22	34,2
	Άζωτο	3,25	2,94	2,96	3,20	3,6
	Πρωτεΐνη	17,42	17,89	17,84	17,52	15,77
	Υδατάνθρακες	42,66	42,41	42,25	42,73	40,58
	Λιπίδια	13,45	13,37	13,47	13,46	13,06
	Λιγνίνη	26,47	26,34	26,44	26,29	25,1
	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,23	1,22	1,23	1,21	
	HHV (MJ/kg)	23,71	23,92	23,68	23,54	24,51
<b>Βιοαργό</b>	Άνθρακας	74,46	76,22	75,38	75,44	74,67
	Υδρογόνο	10,57	9,96	10,70	11,13	10,3
	Οξυγόνο	12,29	11,99	11,30	11,01	11,3
	Άζωτο	3,05	2,20	2,99	2,61	2,76
	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1,02	1,06	1,01	0,99	
	HHV (MJ/kg)	33,10	33,88	33,49	33,50	33,20
<b>Αναβαθμισμένο Βιοαργό</b>	Άνθρακας	85,41	85,84	85,39	85,04	86,2
	Υδρογόνο	13,56	12,30	13,50	13,86	13
	Οξυγόνο	0,78	0,99	0,85	0,87	0,7
	Άζωτο	0,11	0,70	0,11	0,08	0,1
	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	0,90	0,93	0,90	0,89	
	HHV (MJ/kg)	37,71	37,93	37,70	37,54	38,06

Πίνακας 17 Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων όλων των αλγορίθμων για ολόκληρη την διεργασία

	Ιδιότητα	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελάχιστα Τετράγωνα	PSO
<b>Βιομάζα</b>	Άνθρακας	-3,40%	-2,52%	-3,6%	-4,1%
	Υδρογόνο	1,77%	1,43%	0,3%	2,7%
	Οξυγόνο	7,73%	7,29%	9,1%	8,8%
	Άζωτο	-9,78%	-18,21%	-17,7%	-11,0%
	Πρωτεΐνη	10,44%	13,42%	13,2%	11,1%
	Υδατάνθρακες	5,13%	4,51%	4,1%	5,3%
	Λιπίδια	3,00%	2,34%	3,1%	3,1%
	Λιγνίνη	5,46%	4,94%	5,3%	4,7%
<b>Βιοαργό</b>	Άνθρακας	-0,28%	2,08%	0,9%	1,0%
	Υδρογόνο	2,67%	-3,33%	3,9%	8,1%
	Οξυγόνο	8,76%	6,13%	0,0%	-2,6%
	Άζωτο	10,36%	-20,30%	8,4%	-5,4%
<b>Αναβαθμισμένο Βιοαργό</b>	Άνθρακας	-0,92%	-0,42%	-0,9%	-1,3%
	Υδρογόνο	4,31%	-5,35%	3,9%	6,6%
	Οξυγόνο	11,00%	41,73%	21,3%	23,8%
	Άζωτο	11,08%	601,46%	11,0%	-15,5%

Πίνακας 18 Ποσοστό (%) βιοαερίου που ανακτάται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελαχιστα τετράγωνα	Σμήνος	Στόχος
100	0,76	5,37	0,73	0,73	0.76
150	2,44	19,75	2,59	2,49	2.44
200	6,00	28,53	5,91	6,05	6
250	10,80	37,73	10,59	10,77	10.8
300	27,00	47,64	26,96	26,94	27
350	47,00	51,21	45,73	46,95	47
400	55,00	60,18	55,07	55,04	55
450	61,50	63,79	61,08	61,56	63
500	69,00	70,45	68,89	69,00	69
550	75,00	77,15	75,61	75,02	75
600	82,00	79,19	81,43	81,95	82
650	87,00	86,81	87,32	86,99	87
700	90,00	90,00	90,96	91,01	90

Πίνακας 19 Σφάλματα στα ποσοστά ανάκτησης του βιοαερίου

SQP	Πυγολαμπίδες	Ελάχιστα τετράγωνα	Σμήνος
0%	607%	4%	3%
0%	709%	6%	2%
0%	376%	1%	1%
0%	249%	2%	0%
0%	76%	0%	0%
0%	9%	3%	0%
0%	9%	0%	0%
2%	1%	3%	2%
0%	2%	0%	0%
0%	3%	1%	0%
0%	3%	1%	0%
0%	0%	0%	0%
0%	0%	1%	1%

Πίνακας 20 Ποσοστό (%) αναβαθμισμένου βιοαργού σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες ανάκτησης

Θερμοκρασία	SQP	Πυγολαμπίδες	Ελαχιστα τετράγωνα	Σμήνος	Στόχος
100	5,30	6,59	5,33	5,25	5.3
150	12,00	19,32	11,99	12,01	12
200	20,83	41,43	20,79	20,87	16
250	25,00	43,19	25,08	24,97	25
350	69,00	55,00	69,04	68,96	69
425	83,88	60,63	83,80	83,71	87
450	83,88	65,76	83,80	83,74	82
500	84,00	73,25	84,07	84,08	84
550	87,00	77,99	86,94	87,03	87
600	88,00	81,38	88,06	87,88	88
650	90,00	84,12	89,98	90,00	90

Πίνακας 21 Σφάλματα στα ποσοστά ανάκτησης του αναβαθμισμένου βιοαργού

SQP	Πυγολαμπίδες	Ελαχιστα τετράγωνα	Σμήνος
0%	24%	1%	1%
0%	61%	0%	0%
30%	159%	30%	30%
0%	73%	0%	0%
0%	20%	0%	0%
4%	30%	4%	4%
2%	20%	2%	2%
0%	13%	0%	0%
0%	10%	0%	0%
0%	8%	0%	0%
0%	7%	0%	0%