

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

**FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE**

Evidenčné číslo: FCHPT-5414-86640

**Modelovanie a optimalizácia
prevádzky laboratórnej
membránovej separácie**

DIPLOMOVÁ PRÁCA

2021

Bc. Martin Gömöry

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

**FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ
TECHNOLÓGIE**

Evidenčné číslo: FCHPT-5414-86640

Modelovanie a optimalizácia prevádzky laboratórnej membránovej separácie

DIPLOMOVÁ PRÁCA

Študijný program: automatizácia a informatizácia v chémii a potravinárstve
Študijný odbor: kybernetika
Školiace pracovisko: Oddelenie informatizácie a riadenia procesov
Vedúci práce: doc. Ing. Radoslav Paulen, PhD.

2021

Bc. Martin Gömöry



ZADANIE DIPLOMOVEJ PRÁCE

Študent: **Bc. Martin Gömöry**
ID študenta: 86640
Študijný program: automatizácia a informatizácia v chémii a potravinárstve
Študijný odbor: kybernetika
Vedúci práce: doc. Ing. Radoslav Paulen, PhD.
Miesto vypracovania: Oddelenie informatizácie a riadenia procesov

Názov práce: **Modelovanie a optimalizácia prevádzky laboratórnej membránovej separácie**

Jazyk, v ktorom sa práca vypracuje: slovenský jazyk

Špecifikácia zadania:

Membránová separácia je jedným z najmodernejších a najrentabilnejších separačných procesov v chemickom a biochemickom priemysle. Cieľom tohto projektu je vytvorenie matematického modelu laboratórneho zariadenia na membránovú separáciu, odhad parametrov modelu z nameraných dát a optimalizácia prevádzky zariadenia založená na modeli.

Úlohy:

- Navrhnutie štruktúry matematického modelu
- Zostrojenie modelu a jeho simulácia
- Odhad parametrov modelu
- Osvojenie princípov optimálneho riadenia
- Aplikácia optimálneho riadenia na optimalizáciu prevádzky procesu

Zoznam odbornej literatúry:

1. Paulen, R. – Fikar, M. *Optimal Operation of Batch Membrane Processes*. Cham: Springer, 2016. 158 s. ISBN 978-3-319-20474-1.

Riešenie zadania práce od: 15. 02. 2021

Dátum odovzdania práce: 16. 05. 2021

Bc. Martin Gömöry
študent

Ing. Martin Klaučo, PhD.
vedúci pracoviska

prof. Ing. Miroslav Fikar, DrSc.
garant študijného programu

Podakovanie

Na tomto mieste by som sa rád podakoval svojmu školiteľovi doc. Ing. Radoslavovi Paulenovi, PhD. za hodiny plodných konzultácií a cenné rady pri písaní práce. Zároveň moja obrovská vďaka patrí mojej rodine, a to obzvlášť mojej mamke a sestre Terezke, ktoré mi boli nedoceniteľnou morálnou oporou.

Čestné vyhlásenie

Vyhlasujem, že predloženú záverečnú prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho záverečnej práce, s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú citované v práci a uvedené v zozname použitej literatúry. Ako autor záverečnej práce ďalej prehlasujem, že som v súvislosti s jej vytvorením neporušil autorské práva tretích osôb.

Abstrakt

Membránová separácia je jedným z najmodernejších a najrentabilnejších separačných procesov v chemickom priemysle. Tak ako každý technologický proces je však prevádzka membránovej filtrácie spojená s prevádzkovými nákladmi, ktoré je žiadúce minimalizovať. V prípade ultrafiltrácie sa jedná najmä o vysokú cenu rozpúšťadla, a spotrebu elektrickej energie, na ktorej sa podieľa najmä čerpadlo zabezpečujúce dostatočný rozdiel tlakov na membráne. Vzniká tak problém z oblasti viackriteriálnej optimalizácie, kde je cieľom dosiahnuť žiadané koncentrácie tak, aby bol minimalizovaný čas vsádzky, minimalizovaná spotreba rozpúšťadla alebo minimalizované náklady. V tejto práci sme sa venovali hlavne procesu vsádzkovej ultrafiltrácie. V teoretickej časti práce bol najprv na základe materiálových bilancií odvodený matematický model. Následne boli na základe Pontryaginovho princípu minima odvodené podmienky optimálneho riadenia procesu. Teoretická časť práce sa zaoberá aj numerickými metódami optimalizácie a odhadom parametrov modelu. V simulačnej časti sme otestovali viaceré možnosti optimálnej prevádzky. Zároveň sme testovali vplyv limitujúcej koncentrácie na optimálne riešenie, a to pre riadenie v otvorenej slučke na základe časov vypočítaných pre jednotlivé kroky riadenia membránového procesu, ako aj riadenie založené na sledovaní koncentrácie zložiek zmesi. Simulačne bol otestovaný vplyv šumu tak na odhad limitujúcej koncentrácie, ako aj na samotné riadenie procesu. V poslednej časti práce bolo testované nelineárne prediktívne riadenie.

Abstract

Membrane separation is one of the most modern and most profitable separation processes in chemical industry. However, as every technological process, the operation of a membrane separation is inevitably associated with costs. In the case of ultrafiltration the costs consist mostly of the price of diluant and the consumption of the electric energy, caused by the electromotors of the pumps, which are necessary for obtaining required transmembrane pressure. This creates multiobjective optimization problem, where the goal is to reach required concentrations in the way that either the batch time, diluant consumption, or the overall costs would be minimized. In this work we focused on the process of batch ultrafiltration. Firstly, based on the mass balances the mathematical model was derived. After that, using Pontryagin's minimum principle, we analytically derived the conditions of the optimal operation of the batch ultrafiltration process. In the theory we also introduced numerical optimization methods and methods for the estimation of model parameters. In the simulation part, we tested several modes of the optimal operation. We also tested the influence of the limiting concentration on the optimal solution. We performed two sets of simulations: operation in the open loop, which was based on pre-calculated time intervals for each operation step and operation in the closed loop based on the measured concentrations. The influence of the measurement noise on the estimation of limiting concentration was tested. In the last part of the work, the nonlinear model predictive control was used.

Obsah

Podakovanie	iii
Abstrakt	vii
Abstract	ix
1 Úvod	1
2 Teoretická časť	3
2.1 Membránové separačné procesy	3
2.1.1 Tlakové membránové separačné procesy	4
2.1.2 Membránové procesy založené na gradiente koncentrácie	5
2.1.3 Membránové procesy založené na gradiente teploty	6
2.1.4 Membránové procesy založené na gradiente elektrického potenciálu	7
2.2 Matematický model vsádzkovej ultrafiltrácie	7
2.2.1 Modely toku kvapalín cez membrány	10
2.3 Optimalizácia prevádzky membránového procesu	14
2.3.1 Nevyhnutné podmienky optimality	15
2.3.2 Analytické riešenie problému optimalizácie membránovej separácie	16
2.3.3 Numerické metódy optimalizácie	21

2.3.4	Prediktívne riadenie	29
2.4	Odhad parametrov	30
2.4.1	Metóda najmenších štvorcov	31
2.4.2	Metóda totálnych najmenších štvorcov	33
3	Experimentálna časť	35
3.1	Prípadová štúdia	35
3.1.1	Výsledky	41
3.1.2	Vplyv limitujúcej koncentrácie na optimálne riešenie	46
3.2	Vplyv šumu na riadenie	56
3.3	NMPC	73
4	Záver	77
	Literatúra	79

Zoznam skratiek

CVD - *Constant Volume Diafiltration* - diafiltrácia za konštantného objemu

EM - *Economical Mode* - ekonomický režim, režim minimalizácie nákladov

IPM - *Interior Point Method* - metóda vnútorného bodu

MBT - *Minimal Batch Time* - minimálny čas vsádzky

MDC - *Minimal Diluant Consumption* - minimálna spotreba rozpúšťadla

NLP - *Nonlinear Programming* - nelineárne programovanie

NMPC - *Nonlinear Model Predictive Control* - nelineárne prediktívne riadenie

OCP - *Optimal Control Problem* - problém optimálneho riadenia

ODE - *Ordinary Differential Equation* - normálna diferenciálna rovnica

OLS - *Ordinary Least Squares* - metóda najmenších štvorcov

Sh-NMPC - *Shrinking Horizon NMPC* - nelineárne prediktívne riadenie so skracujúcim sa horizontom

SQP - *Sequential Quadratic Programming* - sekvenčné kvadratické programovanie

s.t: - *subject to* - vzhľadom k

TLS - *Total Least Squares* - metóda totálnych najmenších štvorcov

Zoznam obrázkov

2.1	Zjednodušená schéma vsádzkovej ultrafiltrácie (2)	8
2.2	Filmový model (upravené podľa (23))	12
2.3	Koncentračný diagram (24)	21
3.1	Klasický prístup	36
3.2	Režim minimálneho času vsádzky	37
3.3	Režim minimálnej spotreby rozpúšťadla	39
3.4	Ekonomický režim	40
3.5	Pareto front	42
3.6	Porovnanie analytického a numerického riešenia OCP - MBT režim . .	44
3.7	Porovnanie analytického a numerického riešenia OCP - EM režim . . .	45
3.8	Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov - režim minimál- neho času vsádzky	48
3.9	Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov - režim minimál- nej spotreby rozpúšťadla	50
3.10	Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov - ekonomický režim	51
3.11	Riadenie na základe merania koncentrácií - režim minimálneho času vsádzky	53
3.12	Riadenie na základe merania koncentrácií - minimálna spotreba rozpúš- ťadla	54

3.13 Riadenie na základe merania koncentrácií - ekonomický režim	55
3.14 Experimentálne dáta - závislosť c_A od času	57
3.15 Experimentálne dáta - závislosť c_B od času	57
3.16 Experimentálne dáta - závislosť q_p od času	58
3.17 Hodnoty c_A získané počas CVD režimu	59
3.18 hodnoty q_p získané počas CVD režimu	59
3.19 hodnoty c_A získané počas C režimu	60
3.20 hodnoty q_p získané počas C režimu	60
3.21 hodnoty c_B získané počas CVD režimu	61
3.22 Porovnanie metód lineárnej regresie pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$	68
3.23 Porovnanie metód lineárnej regresie pri hodnote šumu $\xi(c_A,2)$	68
3.24 Riadenie s priebežnou identifikáciou c_{lim} pri hodnote šumu $\xi(c_A,2)$. .	70
3.25 Riadenie s priebežnou identifikáciou c_{lim} pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$. .	72
3.26 NMPC - MBT režim	75

Zoznam tabuliek

3.1	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky	41
3.2	Porovnanie analytickej a numerickej metódy optimalizácie - MBT . . .	43
3.3	Porovnanie analytickej a numerickej metódy optimalizácie - EM	43
3.4	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre $c_{lim} = 225\text{g/L}$	46
3.5	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre $c_{lim} = 275\text{g/L}$	47
3.6	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe vypočítaných časových intervalov s $c_{lim} = 275\text{g/L}$	52
3.7	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe vypočítaných časových intervalov s $c_{lim} = 225\text{g/L}$	52
3.8	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe hodnoty koncentrácií s $c_{lim} = 275\text{g/L}$	56
3.9	Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe hodnoty koncentrácií s $c_{lim} = 225\text{g/L}$	56
3.10	Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri známej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,1)$	63
3.11	Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri známej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,2)$	63
3.12	Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri neznámej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,1)$	65
3.13	Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri neznámej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,2)$	66

3.14	Vplyv vzorkovacej frekvencie na odhad limitujúcej koncentrácie pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$	66
3.15	Vplyv vzorkovacej frekvencie na odhad limitujúcej koncentrácie pri hodnote šumu hodnote šumu $\xi(c_A,2)$	67
3.16	Metóda totálnych najmenších štvorcov	67
3.17	Porovnanie rozličných prístupov k riadeniu pri hodnote šumu hodnote šumu $\xi(c_A,2)$	69
3.18	Porovnanie rozličných prístupov k riadeniu pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$.	71

Hoci ľudstvo začalo využívať membránové technológie len nedávno, v prírode membránová separácia existuje už milióny rokov, odkedy existujú eukaryotické bunky. Ako prvý pozoroval membránové javy francúzsky vedec Jean-Antoine Nollet v roku 1748 pri svojich experimentoch s močovým mechúrom prasiat. Trvalo ďalších 150 rokov, kým membrány našli svoje uplatnenie v priemysle a skutočný „boom“ v membránových technológiách nastal až v 60. rokoch minulého storočia (32). Dnes sú membránové technológie neoddeliteľnou súčasťou chemického, potravinárskeho či farmaceutického priemyslu a stále naberajú na popularite vďaka ich relatívne nízkym energetickým nárokom, či vysokej separačnej účinnosti. Tak ako každý technologický proces sú však nevyhnutne spojené s nákladmi, ktoré je žiadúce minimalizovať. V tomto prípade ide o takzvaný problém optimálneho riadenia, kedy sa snažíme nájsť takú trajektóriu riadenia, aby sme čo najlepšie splnili cieľ optimalizácie a neporušili pritom žiadne ohraničenia dané procesom. Veľký rozvoj optimalizačných techník nastal v 50. a 60. rokoch minulého storočia, kedy sa národy pretekali o to, kto bude skôr vo vesmíre. S týmto zápolením prišli dve veľké teórie optimálneho riadenia. V roku 1952 publikoval Richard Bellman princíp tzv. dynamického programovania (4) a v roku 1962 publikoval Pontryagin svoju prácu Matematické metódy optimálneho riadenia, ktorá obsahovala ním formulovaný princíp minima (25). Tieto dve teórie, hoci už 60 rokov staré, sa dajú využiť aj dnes na rozličné úlohy dynamickej optimalizácie. Optimalizácia na základe Pontryaginovho princípu minima umožňuje riadenie v otvorenej slučke. S rozvojom počítačovej techniky išiel ruka v ruke rozvoj numerických optimalizačných metód, vďaka ktorým je možné riešiť problémy, u ktorých by bolo veľmi obtiažne získať analytické riešenie. Tie umožnili vznik v súčasnosti najvyspelejšej metódy riadenia procesov, ktorá sa nazýva prediktívne riadenie, ktoré na rozdiel od optimalizácie na základe Pontryaginovho princípu minima vykonáva optimalizáciu online. Táto práca je rozdelená na dve hlavné časti. V prvej teoretickej časti sú najprv predstavené priemyselne najvýznamnejšie membránové procesy. Následne je pre proces ultrafiltrácie odvodený dynamický matematický model. Druhá významná zložka te-

oretickej časti práce je optimalizácia procesu ultrafiltrácie. V práci je na základe Pontryaginovho princípu minima analyticky odvodené optimálne riadenie procesu ultrafiltrácia-diafiltrácia. Predstavené sú aj numerické metódy optimalizácie a prediktívne riadenie. Teoretická časť práce sa zaoberá aj regresnými metódami odhadu parametrov. V simulačnej časti je najprv overené analytické riešenie optimalizačného problému. Výsledky analytického riešenia sú následne overené metódami numerickej optimalizácie. Nakoľko optimálne riešenie závisí od tzv. limitujúcej koncentrácie, v simuláciách je ukázané, aký vplyv má táto koncentrácia na optimalitu riadenia procesu a čo sa stane, ak nevieme určiť správne jej hodnotu. Simulácie sme vykonali tak pre riadenie na základe vypočítaných časových intervalov pre jednotlivé operácie, ako aj riadenie na základe merania koncentrácií. Nakoľko v priemysle sa zvyčajne stretávame so šumom, ďalšia časť práce sa venuje vplyvu šumu na odhad limitujúcej koncentrácie. Na odhad hodnoty limitujúcej koncentrácie boli využité metóda najmenších štvorcov a modifikácia metódy totálnych najmenších štvorcov. V poslednej časti práce sme aplikovali na riadenie procesu nelineárne prediktívne riadenie.

2.1 Membránové separačné procesy

Membránové procesy sú v súčasnosti nepostrádateľnou súčasťou chemického, potravinárskeho či farmaceutického priemyslu. Ako názov napovedá, membránové procesy využívajú na separáciu zložiek zmesi membránu. Membrána môže byť definovaná ako bariéra, ktorá oddeľuje dve fázy a selektívne bráni prestupu látky. Vo všeobecnosti tok média membránou je definovaný ako:

$$\text{intenzita toku} = \frac{\text{permeabilita membrány}}{\text{hrúbka membrány}} \times \text{hnacia sila} \quad (2.1)$$

Hnacou silou môže byť gradient tlaku, teploty, koncentrácie a elektrického potenciálu (26). Je viacero oblastí, v ktorých prekonávajú konkurenčné separačné procesy, ako destilácia, či extrakcia:

- pri veľkej časti membránových separačných procesov nedochádza k zmene skupenstva, z čoho vyplývajú nízke nároky na energie
- nakoľko sú membránové separácie energeticky úsporné a na separáciu nie sú nevyhnutné ďalšie chemikálie, ich negatívny dopad na životné prostredie je výrazne nižší, než pri iných separačných procesoch
- s výnimkou membránových procesov založených na gradiente teploty, separácia neprebíha za zvýšenej teploty. Tým pádom je možné separovať aj látky, ktoré sú na vysoké teploty citlivé, ako napr. enzýmy

Samozrejme, membránové procesy majú aj určité obmedzenia a nevýhody:

- membrány majú tendenciu sa zanášať, takže častá údržba je nevyhnutná

- hoci technológie výroby membrán za posledné roky výrazne pokročili, membrány z mnohých materiálov nie sú mechanicky robustné a môžu sa počas procesu (najmä za vysokého tlaku) poškodiť
- hoci celkové prevádzkové náklady membránových procesov sú relatívne nízke, počiatočná investícia je vysoká (32)
- niektoré typy membránových procesov sú príliš citlivé na zloženie separovanej zmesi - napr. v prípade reverznej osmózy príliš koncentrovaná vstupná zmes spôsobuje vysokú hodnotu osmotického tlaku, ktorý je potrebné prekonať (26)

2.1.1 Tlakové membránové separačné procesy

Mikrofiltrácia

Mikrofiltrácia sa využíva na separovanie častíc, ktoré majú molekulovú hmotnosť aspoň 100 kDa (26). Na mikrofiltráciu sa používajú porézne membrány s vysokou hustotou pórov. Typická veľkosť pórov membrány pri ultrafiltrácii je 0,1 – 10 μm . Vzhľadom na veľkosť a vysokú hustotu pórov je hydrodynamický odpor membrán používaných pri mikrofiltrácii malý, a tým pádom aj rozdiel tlakov potrebný na separáciu je nízky - približne 200 kPa. Selektívnym mechanizmom je sitový efekt (30). Mikrofiltrácia má významnú úlohu pri úprave pitnej vody, kde slúži na odstránenie mikrobiologického znečistenia. Ďalej slúži na zahustenie olejových emulzií, či na zahustenie ovocných štiav (21).

Ultrafiltrácia

Ultrafiltrácia sa používa na separáciu makromolekulárnych látok a koloidných zmesí. Na ultrafiltráciu sa najčastejšie využívajú asymetrické membrány s hrúbkou aktívnej vrstvy 0,1 – 1 μm a s veľkosťou pórov 1 až 100 nm. Rozdiel tlakov na membráne potrebný na separáciu je 1 – 10 $\times 10^5$ Pa (21). Ultrafiltrácia má v priemysle široké možnosti uplatnenia. V potravinárstve sa využíva na spracovanie srvátky, na čírenie ovocných štiav, pri spracovaní mäsa na separáciu bielkovín a zahustenie želatíny (21). Vo farmaceutickom priemysle sa využíva pri produkcii antibiotík, príprave monoklonálnych protilátok, či purifikácii DNA (10).

Nanofiltrácia

Nanofiltrácia slúži primárne na odstraňovanie organických látok s nízkou molekulovou hmotnosťou a viacvalentných anorganických solí. Na nanofiltráciu sa používajú asymetrické membrány s malou hrúbkou aktívnej vrstvy (do $1\ \mu\text{m}$). Rozdiel tlakov potrebný na nanofiltráciu je približne $1 - 4 \times 10^6\ \text{Pa}$. Nanofiltrácia sa využíva na odstránenie zlúčenín dusíka pri výrobe pitnej vody, či na odstraňovanie farbív pri čistení vody z papierenského a textilného priemyslu (21).

Reverzná osmóza

Reverzná osmóza je proces, pri ktorom cez membránu prechádzajú len molekuly rozpúšťadla. Transmembránový tlak, ktorý je potrebné zabezpečiť, je veľmi vysoký ($0,2 - 1 \times 10^7\ \text{Pa}$), nakoľko na to, aby mohlo prejsť rozpúšťadlo do permeátu, je potrebné prekonať osmotický tlak. Na reverznú osmózu sa najčastejšie využívajú asymetrické membrány na báze celulózy s veľkosťou pórov menšou ako $1\ \text{nm}$. Asi najvýznamnejším využitím reverznej osmózy je odsolovanie morskej vody. Ďalšími aplikáciami sú výroba veľmi čistej vody pre farmaceutický a elektrotechnický priemysel (21).

2.1.2 Membránové procesy založené na gradiente koncentrácie

Dialýza

Dialýza je separačný proces využívajúci rozličnú schopnosť látok difundovať cez membránu. To, ako ľahko bude látka difundovať, závisí hlavne od veľkosti častíc a rozpustnosti látky. Na dialýzu sa využívajú homogénne neporézne hydrofilné membrány. Najvýznamnejšie uplatnenie má dialýza v medicíne v hemodialyzačných prístrojoch a pri purifikácii krvnej plazmy. Mimo toho sa ale dá využiť aj pri výrobe nealkoholického piva, či purifikácii enzýmov (23).

Membránová separácia plynov

Membránová separácia plynov je proces, ktorý získal popularitu v 80. rokoch minulého storočia. Na membránovú separáciu možno použiť tak porézne, ako aj neporézne membrány.

- Ak je použitá neporézna membrána, tak transport je umožnený rozpustno-difúznym mechanizmom, ktorý pozostáva z 3 krokov: najprv sa absorbuje plynná látka do materiálu membrány, následne difunduje v smere nižšej koncentrácie, posledným krokom je desorpcia plynu z membrány na strane permeátu.
- V prípade použitia poréznej membrány je transportným mechanizmom tzv. Knudsenova difúzia, čo je tok častíc pórmí s priemerom menším než je priemerná voľná dráha molekúl difundujúceho plynu. Treba dodať, že v prípade separácie plynov majú porézne membrány nižšiu separačnú účinnosť než neporézne (32).

Membránová separácia plynov sa v priemysle využíva na čistenie zemného plynu, separáciu vodíka pri výrobe metanolu a amoniaku, či výrobu vzduchu obohateného o O_2/N_2 (23).

Pervaporácia

Pervaporácia je membránový proces využívaný na separáciu miešateľných kvapalných zmesí. Na jednu stranu membrány je privádzaný kvapalný nástrek. Na strane permeátu je následne znížený tlak. Separácia je umožnená na základe rozdielnej schopnosti zložiek zmesi difundovať cez neporéznu membránu. Transportný mechanizmus je obdobný ako pri membránovej separácii plynov za použitia neporéznej membrány, t.j. solučno-difúzny (30). Pervaporácia umožňuje separáciu zmesí s azeotropickým zložením, ktoré nie je možné oddeliť klasickou destiláciou. Ako príklad priemyselnej aplikácie pervaporácie môže byť separácia izomérnych zlúčenín (napr. C-8 izoméry), či dehydratácia organických rozpúšťadiel (23).

2.1.3 Membránové procesy založené na gradiente teploty

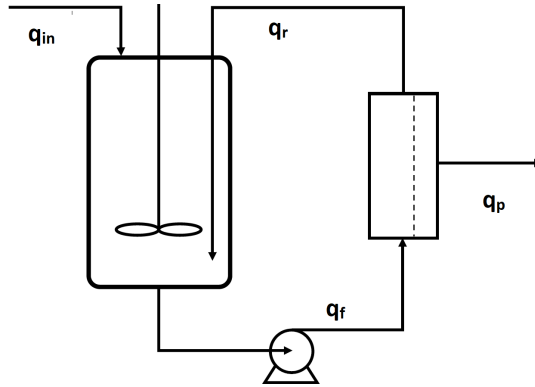
Membránová destilácia je typ destilácie za zníženého tlaku s využitím hydrofóbných poréznych membrán (30). Zohrievaný roztok sa privedie na nástrekovú stranu membrány. Vzhľadom na hydrofóbný charakter membrány kvapalina nepreniká do pórov membrány (18). Na rozdiel od ostatných spomenutých membránových procesov, membrána v tomto prípade slúži len ako bariéra medzi dvomi fázami a separácia je daná rovnováhou kvapalina-para (23). Vzhľadom na vysokú cenu membránových modulov je v súčasnosti v priemysle relatívne málo využívaná, do budúcnosti má však potenciál pri desalinácii morskej vody (26).

2.1.4 Membránové procesy založené na gradiente elektrického potenciálu

Elektrodialýza sa využíva na separovanie iónov z vodných roztokov pomocou ionexových membrán - katexové membrány prepúšťajú len kladne nabité častice, anexové membrány len záporne nabité častice. Katexové a anexové membrány sa striedavo zoradia medzi dve elektródy, čím vytvoria určité bunky - jedna bunka je tvorená dvojicou katexová/anexová membrána. Roztok určený na separáciu sa aplikuje do buniek. Po zavedení elektrického potenciálu medzi anódu a katódu dochádza k migrácii iónov v roztoku. Kladne nabité ióny putujú smerom ku katóde, záporne nabité k anóde. Katióny sú schopné prejsť katexovou membránou vedľajšej bunky, kde sú však následne zastavené anexovou membránou. Naopak, anióny sú schopné prejsť do vedľajšej bunky cez anexovú membránu, následne sú však zastavené katexovou membránou. Striedavo tak vznikajú bunky so sniženou a zvýšenou koncentráciou rozpustenej látky (30). Elektrodialýza sa využíva hlavne pri desalinácii morskej vody, ale napr. aj pri separácii aminokyselín (23).

2.2 Matematický model vsádzkovej ultrafiltrácie

V rámci tejto práce sme sa zamerali na optimalizáciu procesu vsádzkovej ultrafiltrácie. Na obrázku 2.1 je možné vidieť schému zariadenia na vsádzkovú ultrafiltráciu. Zmes určená na separáciu sa nadávkuje do zásobnej nádrže. Prítok zmesi do membránového modulu q_f je zabezpečený pomocou čerpadla. V membránovom module je zmes separovaná na dve časti. Ako permeát označujeme časť roztoku, ktorá prestúpi cez membránu. Zvyšok roztoku, ktorý cez membránu neprejde, označujeme ako retentát (prúd q_r). V tomto prípade môžeme vidieť tzv. *cross flow* usporiadanie, kde prúd q_f tečie súbežne s plochou membrány. Takéto usporiadanie výrazne redukuje tvorbu filtračného koláča. Opakom takéhoto usporiadania je tzv. *dead end* usporiadanie, kde nástrek prúdi kolmo na membránu (21). Prúd q_{in} zabezpečuje prívod čistého rozpúšťadla do zásobnej nádrže.



Obr. 2.1: Zjednodušená schéma vsádzkovej ultrafiltrácie (2)

Matematický model bol odvodený na základe materiálových bilancií a to

- celkovej materiálovej bilancie:

$$q_{in}(t) = q_p(t) + \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.2)$$

kde q_{in} je prietok čistého rozpúšťadla, ktoré pridávame do systému, q_p je prietok permeátu, dV/dt je časová zmena objemu kvapaliny v systéme,

- a materiálových bilancií pre jednotlivé zložky:

$$c_{i,in}(t)q_{in}(t) = c_{i,p}(t)q_p(t) + \frac{d(V(t)c_i(t))}{dt} \quad (2.3)$$

kde c_i je koncentrácia i -tej zložky ($c_{i,p}$ v permeáte, $c_{i,in}$ vo vstupujúcom prúde).

V rámci tejto práce sme uvažovali, že zmes obsahuje len jednu makrozložku A a jednu mikrozložku B. Zároveň, nakoľko vstupuje do systému čisté rozpúšťadlo, koncentrácia tak mikrozložky, ako aj makrozložky vo vstupujúcom prúde $c_{i,in}$ je rovná nule.

Faktor proporcionality (α) je bezrozmerná veličina vyjadrujúca pomer prietokov vstupného prúdu q_{in} a prúdu permeátu q_p :

$$\alpha = \frac{q_{in}}{q_p} \quad (2.4)$$

Separáciu schopnosť membrány vyjadruje retenčný koeficient, ktorý je definovaný nasledovným vzťahom:

$$R_i = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_i} \quad (2.5)$$

V ideálnom prípade je retenčný koeficient rovný 1 pre makrozložku, čiže membrána dokáže úplne zabrániť prestupu makrozložky do permeátu, a rovný 0 pre mikrozložku, čo by znamenalo, že membrána nekladie prestupu mikrozložky žiadny odpor.

Ak vyjadríme $c_{i,p}$ ako

$$c_{i,p}(t) = (1 - R_i)c_i(t) \quad (2.6)$$

a q_{in} ako:

$$q_{in} = \alpha q_p \quad (2.7)$$

tak po dosadení do rovníc (2.2), (2.3) dostaneme:

$$\frac{dV(t)}{dt} = (\alpha - 1)q_p(t) \quad (2.8)$$

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \frac{c_i(t)}{V(t)}q_p(t)(R_i - \alpha) \quad (2.9)$$

Na základe hodnoty faktora proporcionality možno rozlíšiť nasledujúce režimy prevádzky:

- **koncentračný režim** - v prípade koncentračného režimu nepridávame do systému čisté rozpúšťadlo, čiže $\alpha = 0$. Tým pádom dochádza k poklesu objemu kvapaliny v systéme, čo má za dôsledok zvýšenie koncentrácie makrozložky. Nakoľko za ideálnych podmienok membrána nebráni prestupu mikrozložky do permeátu, koncentrácia mikrozložky sa nemení.
- **režim diafiltrácie za konštantného objemu - CVD** - pri režime CVD (z angl. *Constant Volume Diafiltration*) je vstupujúci prietok čistého rozpúšťadla q_{in} rovnaký ako prietok permeátu q_p , čiže objem kvapaliny v systéme ostáva rovnaký. To má za dôsledok zníženie koncentrácie mikrozložky, koncentrácia makrozložky sa nemení.
- **diafiltrácia s premenlivým objemom - VVD** - pri VVD režime (z angl. *Variable Volume Diafiltration*) je prietok vstupujúceho čistého rozpúšťadla menší než prietok permeátu. Tento režim sa využíva na súbežné zvyšovanie koncentrácie makrozložky a znižovanie koncentrácie mikrozložky.

- **riedenie** - pri riedení je zastavený tok cez membránu a do systému je pridané čisté rozpúšťadlo. Z toho dôvodu dôjde k poklesu koncentrácie makrozložky aj mikrozložky. Zároveň používame zjednodušujúci predpoklad, že čas potrebný na pridanie rozpúšťadla je veľmi krátky oproti časom potrebným na koncentračný a CVD režim a preto ho môžeme zanedbať.

2.2.1 Modely toku kvapalín cez membrány

Jedným zo zákonov, opisujúcich prietok kvapalín poréznym médiom (akým je napr. porézna membrána), je Darcyho zákon:

$$J = \frac{K\Delta P}{\mu\Delta L} \quad (2.10)$$

K je špecifická permeabilita média, ΔP je rozdiel tlakov na médiu, μ je viskozita kvapaliny a ΔL je hrúbka média. Darcyho zákon však neuvažuje retenciu zložiek zmesi, z ktorej nevyhnutne vyplývajú javy ako rozdiel osmotického tlaku na membráne, či koncentračná polarizácia membrány. Zároveň v prípade asymetrických membrán, ktoré sa využívajú pri ultrafiltrácii, je problematické určiť efektívnu hrúbku membrány. Tým pádom sú možnosti jeho aplikácie na opis ultrafiltrácie obmedzené, je však dobrým východiskovým bodom pre ďalšie modely (16).

Model sériovo radených odporov

Model sériovo radených odporov vychádza z Darcyho zákona. Podľa neho možno vyjadriť intenzitu toku permeátu J ako:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{MV})} \quad (2.11)$$

kde ΔP je transmembránový tlak, R_m je súčet odporov súvisiacich s membránou (odpor vlastnej membrány, odpor zablokovaných pórov, odpor čiastočne zablokovaných pórov) a R_{MV} je odpor medznej vrstvy (21).

Model osmotického tlaku

Hoci je vplyv osmotického tlaku v prípade ultrafiltrácie nižší než u reverznej osmózy a nanofiltrácie, obzvlášť pri vyšších koncentráciách zložky jeho vplyv nemožno zanedbať.

Preto vznikol matematický model, ktorý znižuje hnaciu silu v podobe hydrostatického tlaku práve o hodnotu osmotického tlaku.

$$J_P = \frac{\Delta P - \sigma_0 \Delta \pi}{\mu R_m} \quad (2.12)$$

kde ΔP je diferencia tlaku na membráne, σ_0 je koeficient osmotickej reflexie, $\Delta \pi$ je diferencia osmotického tlaku naprieč membránou, μ je viskozita permeátu a R_m je odpor membrány. V prípade dokonalej retencie makrozložky je možné model zjednodušiť na:

$$J_P = \frac{\Delta P - \pi}{\mu R_m} \quad (2.13)$$

Osmotický tlak je funkciou koncentrácie makrozložky na membráne

$$\pi = B c_w^n \quad (2.14)$$

kde B a n sú empirické konštanty. Výhodou modelu osmotického tlaku je, že platí tak pre vysoké, ako aj nízke hodnoty transmembránového tlaku.

Rovnica (2.1) vyjadruje, že intenzita toku je priamo úmerná hnacej sile procesu. V prípade tlakových procesov je hnacia sila transmembránový tlak. Mohli by sme očakávať, že so zvyšujúcou sa hodnotou transmembránového tlaku bude rásť aj intenzita toku. Pri pozorovaniach sa zistilo, že intenzita toku závisí od transmembránového tlaku len v určitej oblasti a od určitého bodu sa intenzita toku so zvyšujúcim tlakom mení len minimálne. Tento jav možno vysvetliť dvomi teóriami: koncentračnou polarizáciou a tvorbou gélovej vrstvy.

Model koncentračnej polarizácie

Zvyšovanie koncentrácie separovanej zložky na membráne spôsobuje spätný difúzny tok zložky do hlavného prúdu, pričom časom dôjde k ustáleniu rovnováhy medzi konvektívnym tokom zložky k membráne a difúznym tokom častíc smerom od membrány. Difúziu možno opísať pomocou Fickovho zákona ako (21):

$$Jc = Jc_p - D \frac{dc_i}{dx} \quad (2.15)$$

Integrovaním rovnice (2.15) získame:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{c_w - c_p}{c_f - c_p} \right) \quad (2.16)$$

kde c_w je koncentrácia zložky na povrchu membrány, c_f v nástreku a c_p v permeáte. Pomer D/δ označujeme ako koeficient prestupu látky k . Ak predpokladáme úplnú retenciu zložky, tak jej koncentrácia v permeáte bude rovná nule:

$$J = k \ln \left(\frac{c_w}{c_f} \right) \quad (2.17)$$

Hodnotu koeficientu prestupu látky možno určiť na základe kritériálnych rovníc. Pre Sherwoodovo kritérium Sh platí:

$$Sh = A_1 Re^{a_1} Sc^{a_2} \quad (2.18)$$

kde A_1, a_1, a_2 sú empirické konštanty.

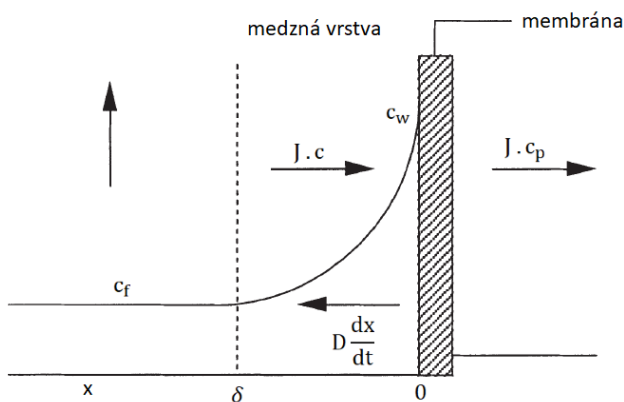
$$Sh = \frac{k d_h}{D} \quad (2.19)$$

kde je d_h je hydraulický priemer pórov. Pre Reynoldsovo kritérium platí:

$$Re = \frac{\nu_F d_h \rho_F}{\mu_F} \quad (2.20)$$

kde ν_F je stredná rýchlosť kvapaliny v nástreku, ρ_F je stredná hustota nástreku a μ_F je stredná viskozita nástreku. Schmidtovo kritérium je definované ako:

$$Sc = \frac{\rho_F}{\mu_F D} \quad (2.21)$$



Obr. 2.2: Filmový model (upravené podľa (23))

2.2.1.1 Model limitujúceho toku

Určitou analógiou k filmovej teórii je model limitujúceho toku (angl. *Limiting Flux Model*, LF). Niektoré makromolekulárne látky majú tendenciu koagulovať v roztoku, čím sa na membráne vytvorí gélová vrstva, ktorá zvyšuje hrúbku membrány, čím je znížená jej hydraulická permeabilita (26). Intenzita toku kvapaliny sa dá v takom prípade vypočítať ako:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_g)} = k \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A} \right) \quad (2.22)$$

kde c_{lim} je tzv. limitujúca koncentrácia, čo je najvyššia možná koncentrácia makrozložky, ktorú možno v roztoku dosiahnuť¹. Limitujúcu koncentráciu možno stanoviť experimentálne na základe nameraných údajov o prietoku permeátu a koncentrácie makrozložky (13).

Zovšeobecný model limitujúceho toku

Model limitujúceho prietoku predpokladá, že tok permeátu cez membránu nie je závislý od koncentrácie mikrozožky. Rajagopalan a Cheryan však pri početných experimentoch pozorovali zvýšenie toku permeátu aj za situácie, kedy bola koncentrácia makrozložky konštantná, hoci podľa modelu limitujúceho toku by mal byť konštantný (27). To viedlo k vytvoreniu zovšeobecného modelu limitujúceho toku, ktorý zahŕňa aj vplyv mikrozožky:

$$J(c_A, c_B) = k \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A c_B^{\gamma}} \right) \quad (2.23)$$

2.2.1.2 Výsledný model

Na modelovanie toku permeátu cez membránu sme použili model limitujúceho prietoku. Prietok permeátu možno potom napísať ako:

$$q_p = J_p A = k A \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A} \right) \quad (2.24)$$

¹limitujúca koncentrácia sa zvykne v literatúre označovať aj ako koncentrácia gélovej vrstvy c_g

Tým pádom získavame výsledný matematický model procesu v tvare:

$$\dot{c}_A = \frac{c_A(t)}{V(t)} (R_A - \alpha(t)) kA \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A(t)} \right) \quad (2.25a)$$

$$\dot{c}_B = \frac{c_B(t)}{V(t)} (R_B - \alpha(t)) kA \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A(t)} \right) \quad (2.25b)$$

$$\dot{V} = (\alpha(t) - 1) kA \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A(t)} \right) \quad (2.25c)$$

$$\dot{V}_d = \alpha(t) kA \ln \left(\frac{c_{\text{lim}}}{c_A(t)} \right) \quad (2.25d)$$

Rovnica (2.25d) vyjadruje objem pridávaného rozpúšťadla, ktorý je dôležitý z hľadiska optimalizácie procesu. Odvodený matematický model má z hľadiska riadenia 2 podstatné vlastnosti. Prvou vlastnosťou je jeho silná nelinearita. Druhou dôležitou vlastnosťou, príznačnou pre vsádzkové procesy, je, že nemá ustálené stavy. Na druhej strane, pozitívnou vlastnosťou modelu je fakt, že všetky stavové veličiny vieme merať, takže nie je nevyhnutné použiť pozorovače stavov.

2.3 Optimalizácia prevádzky membránového procesu

Tak ako každý technologický proces, aj prevádzku membránovej separácie je vhodné optimalizovať. Cieľom optimalizácie membránového procesu je buď minimalizovať čas, alebo spotrebu rozpúšťadla, alebo celkové náklady. Pozrime sa na posledný prípad, t.j. minimalizáciu nákladov. Uvažujme veľmi zjednodušený predpoklad, že náklady sa odvíjajú len od ceny elektrickej energie a spotreby rozpúšťadla. Cena energie je za prípadu konštantného príkonu daná časom využívania spotrebiča. Spotreba rozpúšťadla je daná prietokom vstupného prúdu q_{in} . Samozrejme, pri optimalizácii nie je možné porušiť zákony fyziky, preto bude mať optimalizačný problém aj ohraničenia, ktorými sú diferenciálne rovnice opisujúce dynamiku modelu. Optimalizačný problém môže pre

náš prípad vyzerať nasledovne:

$$J = p_t t_f + p_d \int_0^{t_f} \alpha q_p dt \quad (2.26a)$$

s.t:

$$\dot{c}_i = \frac{c_i}{V} (R_i - \alpha) q_p \quad (2.26b)$$

$$\dot{V} = (\alpha - 1) q_p \quad (2.26c)$$

$$c_i(t_0) = c_{i,0}; \quad V(t_0) = V_0; \quad V_d(t_0) = V_{d,0} \quad (2.26d)$$

$$c_i(t_f) = c_{i,f} \quad (2.26e)$$

Ak by sme chceli minimalizovať čas vsádzky, tak z účelovej funkcie odstránime podintegrálny člen, a naopak, ak chceme minimalizovať spotrebu rozpúšťadla, tak z účelovej funkcie odstránime člen $p_t t_f$. Optimalizácia prevádzky membránovej separácie je tzv. problém optimálneho riadenia (*Optimal Control Problem, OPC*), ktorý vo všeobecnosti možno zapísať ako (11):

$$J = G[x(t_0), t_0, x(t_f), t_f, p] + \int_{t_0}^{t_f} F[x(t), u(t), t, p] dt \quad (2.27a)$$

s.t:

$$\dot{x}(t) = f[x(t), u(t), t, p] \quad (2.27b)$$

$$h_{\min} \leq h[x(t), u(t), t, p] \leq h_{\max} \quad (2.27c)$$

$$r_{\min} \leq r[x(t_0), t_0, x(t_f), t_f, p] \leq r_{\max} \quad (2.27d)$$

kde rovnica (2.27a) je účelová funkcia, rovnica (2.27b) predstavuje dynamické ohraničenia systému v podobe diferenciálnych rovníc, rovnica (2.27c) označuje ohraničenia pre dráhu a rovnica (2.27d) ohraničenia v podobe hraničných podmienok. Cieľom optimalizácie je nájsť takú trajektóriu riadenia, pri ktorej sú splnené všetky ohraničenia a pri ktorej je hodnota účelovej funkcie minimálna.

2.3.1 Nevyhnutné podmienky optimality

Hamiltonián funkcie je daný ako:

$$H(x(t), u(t), \lambda(t)) = F + \lambda^T f \quad (2.28a)$$

$$\dot{x} = f(x, u) \quad (2.28b)$$

kde F je podintegrálna funkcia účelovej funkcie, f je funkcia ohraničení a λ je vektor adjungovaných premenných. Funkcionál potom môžeme upraviť do nasledujúceho

tvaru:

$$J(u(t), t_f) = G(x(t_f)) + \int_0^{t_f} H - \lambda^T \dot{x}(t) dt \quad (2.29)$$

Diferenciál funkcionálu musí byť v optime rovný nule (24):

$$dJ = \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{t_f} dx_{t_f} + \int_0^{t_f} \left(\frac{\partial H}{\partial x} \delta x + \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda + \frac{\partial H}{\partial u} \delta u + \dot{\lambda}^T \delta x - \dot{x}^T \delta \lambda \right) dt \quad (2.30)$$

$$-\lambda^T(t_f) \delta x_{t_f} + H(t_f) dt_f + \lambda^T(t_f) \dot{x}(t_f) dt_f = 0$$

Z rovnice (2.30) vyplývajú nasledovné podmienky optimality:

$$\frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{t_f} - \lambda^T(t_f) = 0 \quad (2.31a)$$

$$H(t_f) = 0 \quad (2.31b)$$

$$\frac{\partial H}{\partial x} + \dot{\lambda}^T = 0 \quad (2.31c)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} - \dot{x}^T = 0 \quad (2.31d)$$

$$\lambda(t_f) = \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{t_f} \quad (2.31e)$$

$$\frac{\partial H}{\partial u} = 0 \quad (2.31f)$$

2.3.2 Analytické riešenie problému optimalizácie membránovej separácie

V určitých prípadoch je možné na získanie optimálnej trajektórie využiť analytické metódy dynamickej optimalizácie. V tejto práci bol použitý Pontryaginov princíp minima. Pontryaginov princíp minima hovorí o tom, že optimálne riadenie je také, ktoré rieši nasledujúci optimalizačný problém (24):

$$\alpha = \arg \min_{\alpha \in [\alpha_{\min}, \alpha_{\max}]} H(x, \lambda, \alpha) \quad (2.32a)$$

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial \lambda}; \quad x(t_0) = x_0, x(t_f) = x_f \quad (2.32b)$$

$$\dot{\lambda} = -\frac{\partial H}{\partial x}; \quad (2.32c)$$

$$H = 0, \quad \forall t \in [t_0, t_f] \quad (2.32d)$$

Optimalizácia procesu vsádzkovej ultrafiltrácie pomocou Pontryaginovho princípu minima

Uvažujme ideálnu membránu ($R_A = 1; R_B = 0$). Objem je možné vyjadriť ako funkciu koncentrácie c_A :

$$V = \frac{c_{A,0} V_0}{c_A} \quad (2.33)$$

kde $c_{A,0}$ je počiatočná koncentrácia makrozložky a V_0 je počiatočný objem. Dosadením za V, R_A, R_B do rovníc (2.25a), (2.25b) dostaneme matematický model v podobe dvoch diferenciálnych rovníc:

$$\dot{c}_A = \frac{c_A^2}{c_{A,0} V_0} q_p (1 - \alpha) \quad c_A(0) = c_{A,0} \quad (2.34)$$

$$\dot{c}_B = -\frac{c_A c_B}{c_{A,0} V_0} \alpha q_p \quad c_B(0) = c_{B,0} \quad (2.35)$$

Účelová funkcia, ktorú chceme minimalizovať, má teda tvar:

$$J = p_T t_f + p_D \int_0^{t_f} \alpha q \, dt \quad (2.36a)$$

$$\text{s.t: } \dot{c}_A = \frac{c_A^2}{c_{A,0} V_0} q_p (1 - \alpha) \quad c_A(0) = c_{A,0} \quad (2.36b)$$

$$\dot{c}_B = -\frac{c_A c_B}{c_{A,0} V_0} \alpha q_p \quad c_B(0) = c_{B,0}, \quad (2.36c)$$

kde p_T je cena času a p_D je cena rozpúšťadla. Následne môžeme zdefinovať Hamiltonián podľa rovnice (2.28a) ako:

$$H = p_T + p_D \alpha q_p + \lambda_A \frac{c_A^2}{c_{A,0} V_0} k_A \ln \frac{c_{\text{lim}}}{c_A} (1 - \alpha) - \lambda_B \frac{c_A c_B}{c_{A,0} V_0} k_A \ln \frac{c_{\text{lim}}}{c_A} \alpha = H_0 + H_\alpha \quad (2.37)$$

kde H_α je:

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha} = p_D - \lambda_A \frac{c_A^2}{c_{A,0} V_0} - \lambda_B \frac{c_A c_B}{c_{A,0} V_0} \quad (2.38)$$

Pre adjungované premenné λ_A, λ_B podľa rovnice (2.32c) platí:

$$\dot{\lambda}_A = -p_D \alpha q_A - \frac{\lambda_A}{c_{A,0} V_0} (1 - \alpha) (2c_A q_p + c_A^2 q_A) + \frac{\lambda_B}{c_{A,0} V_0} \alpha (c_B q_p + c_A c_B q_A) \quad (2.39)$$

$$\dot{\lambda}_B = \lambda_B \frac{c_A}{c_{A,0} V_0} q_p \alpha \quad (2.40)$$

kde

$$q_A = \frac{\partial q_p}{\partial c_A} \quad (2.41)$$

Hamiltonián je lineárne závislý od premennej α . Tým pádom minimum bude dosiahnuté na hraničných hodnotách α , a to:

- pri maximálnej hodnote α , ak $H_\alpha < 0$
- pri minimálnej hodnote α , ak $H_\alpha > 0$ (24)

Ak je H_α rovné nule, tak Hamiltonián nezávisí od α . Optimálna trajektória riadenia v takom prípade môže byť získaná ako:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right) = \frac{d}{dt} (p_w c_{A,0} V_0 - \lambda_A c_A^2 - \lambda_B c_A c_B) = 0 \quad (2.42)$$

Rovnicu (2.42) je ďalej možné upraviť ako:

$$0 = -\dot{\lambda}_A c_A^2 - 2\lambda_A c_A \dot{c}_A - \dot{\lambda}_B c_A c_B - \lambda_B \dot{c}_A c_B - \lambda_B c_A \dot{c}_B \quad (2.43)$$

Dosadením rovníc (2.39) a (2.40) za $\dot{\lambda}_A$, $\dot{\lambda}_B$ do predošlej rovnice získame:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right) = \alpha \left(p_w q_A - \frac{\lambda_A}{c_{A,0} V_0} c_A^2 q_A - \frac{\lambda_B}{c_{A,0} V_0} c_A c_B q_A \right) \\ + \frac{\lambda_A}{c_{A,0} V_0} c_A^2 q_A - \frac{\lambda_B}{c_{A,0} V_0} c_B q_p = 0 \end{aligned} \quad (2.44)$$

Ak $\alpha = 0$, tak

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} \right) = \lambda_A c_A^2 q_A - \lambda_B c_B q_p = 0 \quad (2.45)$$

Ak $H_\alpha = 0$ a $H = 0$, potom aj $H_0 = 0$

$$p_T + \lambda_A \frac{c_A^2}{c_{A,0} V_0} q_p = 0 \quad (2.46)$$

Rovnicu (2.46) je možné upraviť na:

$$\lambda_A c_A^2 = -\frac{p_T}{q_p} c_{A,0} V_0 \quad (2.47)$$

Ak v rovnici (2.45) dosadíme za $\lambda_A c_A^2$, dostaneme

$$\lambda_B c_B = \frac{q_A}{q_p} \left(-\frac{p_T}{q_p} c_{A,0} V_0 \right) \quad (2.48)$$

Dosadením rovnice 2.48 za $\lambda_B c_B$ v rovnici 2.38, získame:

$$0 = c_{A,0} V_0 p_D + \frac{p_T}{q_p} c_{A,0} V_0 + c_A \frac{q_A}{q_p^2} p_T c_{A,0} V_0 \quad (2.49)$$

Úpravou rovnice (2.49) získame:

$$p_D q_p^2 + p_T (q_p + c_A q_A) = 0 \quad (2.50)$$

Na základe rovnice (2.50) je možné vyjadriť koncentrácie makrozložky pre jednotlivé ciele optimálneho riadenia.

Ak je cieľom minimalizovať čas vsádzky, tak $p_D = 0$ a teda platí:

$$c_A^* = \frac{c_{\text{lim}}}{e} \quad (2.51)$$

Ak je cieľom minimalizovať spotrebu pridaného rozpúšťadla, tak považujeme $p_T = 0$

$$c_A^* = c_{\text{lim}} \quad (2.52)$$

V prípade, že prioritou sú minimálne náklady, tak p_T aj p_D sú nenulové, c_A^* sa vypočíta ako:

$$c_A^* = c_{\text{lim}} e^{\frac{p_T - \sqrt{p_T^2 + 4k_A p_T p_D}}{2k_A p_D}} \quad (2.53)$$

Na to, aby sme udržali optimálnu koncentráciu makrozložky, tak musí byť diferencia koncentrácie nulová, a tým pádom sa $\alpha = 1$. Na základe Pontryaginovho princípu minima je teda možné dokázať, že optimálne riadenie bude pozostávať z nasledujúcich operácií:

- koncentračného režimu - $\alpha = \alpha_{\text{min}} = 0$
- CVD režimu - $\alpha = 1$
- riadenia - $\alpha = \alpha_{\text{max}} = \infty$

Postup optimálnej prevádzky sa bude líšiť od toho, či je hodnota c_A^* väčšia alebo menšia ako hodnota žiadanej koncentrácie makrozložky

- $c_A^* < c_{A,f}$

1. V prvom kroku sa aplikuje koncentračný mód, až kým nie je dosiahnutá koncentrácia c_A^*
2. Následne je koncentrácia mikrozložky znižovaná až na jej žiadanú hodnotu
3. Po znížení c_B je opäť aplikovaný koncentračný mód, až kým nie je dosiahnutá žiadaná koncentrácia makrozložky

- $c_A^* < c_{A,f}$

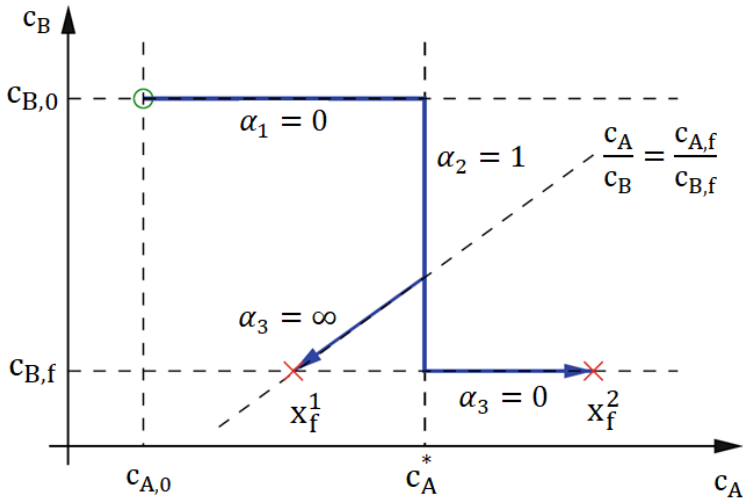
1. V prvom kroku sa aplikuje koncentračný mód, až kým nie je dosiahnutá koncentrácia c_A^*
2. Následne je koncentrácia mikrozložky znižovaná, až kým nedosiahne určitú hodnotu, danú čiarou riedenia

$$c_{B,\text{stop}} = \frac{c_{B,f}c_A^*}{c_{A,f}} \quad (2.54)$$

3. Posledným krokom je riedenie, kedy sa po pridaní čistého rozpúšťadla znížia koncentrácie c_A, c_B na ich žiadané hodnoty. Objem čistého rozpúšťadla, ktoré je nevyhnutné pridať, sa dá vypočítať ako

$$V_{\text{dil}} = c_{A,0}V_0 \left(\frac{1}{c_{A,f}} - \frac{1}{c_A^*} \right) \quad (2.55)$$

Tento postup je možné znázorniť na koncentračnom diagrame (obr. 2.3)



Obr. 2.3: Koncentračný diagram (24)

2.3.3 Numerické metódy optimalizácie

Problém optimalizácie vsádzkovej ultrafiltrácie (2.26) je dostatočne jednoduchý na to, aby umožňoval analytické riešenie. V praxi sa však často stretávame s problémami, ktoré analytické riešenie neumožňujú. Našťastie existujú efektívne metódy numerickej optimalizácie, ktoré umožňujú riešenie takýchto problémov. Metódy na riešenie OCP môžeme vo všeobecnosti rozdeliť na dve hlavné skupiny:

- **Nepriame metódy** sú založené na vyššie spomenutých podmienkach optimality. Nevyhnutné podmienky optimality sú transformované na problém mnohobodových ohraničení (*multi-point boundary value problem*), ktorý je následne možno vyriešiť numericke metódami, ako napr. nepriame nastreľovanie (17).
- **Priame metódy** transformujú OCP na tzv. nelineárny program, ktorý možno všeobecne zapísať ako:

$$\min_x f(x) \quad (2.56a)$$

s.t:

$$h(x) = 0 \quad (2.56b)$$

$$g(x) \leq 0 \quad (2.56c)$$

Priame metódy možno rozdeliť na dve skupiny. Pri sekvenčnom prístupe je parametrizované len riadenie, a trajektória stavov je implicitnou funkciou parametrizovaného riadenia. Pri simultánnom prístupe sú parametrizované tak riadenie, ako aj trajektórie stavov ako optimalizované premenné NLP. ODE opisujúce dynamiku systému sú v tomto prípade implementované do NLP ako ohraničenia v tvare nerovností(12).

Priame nastreľovanie

Metóda priameho nastreľovania (*Direct Single Shooting*) patrí medzi sekvenčné metódy. Riešenie OCP začína rozdelením zadaného časového intervalu na N úsekov.

$$0 < \tau_1 < \dots < \tau_N = 1 \quad (2.57)$$

Na tomto časovom intervale je následne diskretizované riadenie tak, aby záviselo od hodnoty kontrolného parametra q .

$$q = (q_0, q_1, \dots, q_{N-1}) \in \mathbb{R}. \quad (2.58)$$

Najčastejšie sa volí riadenie, ktoré je na jednotlivých úsekoch konštantné (rovnica (2.59)), je možné ale použiť riadenie, ktoré je na jednotlivých úsekoch lineárnou funkciou q .

$$u(t) = q_i, t \in [t_i, t_{i+1}] \subset T \quad (2.59)$$

Po zadaní počiatočného odhadu parametrov q získame trajektóriu stavov tak, že numericky vyriešime diferenciálne rovnice opisujúce dynamiku systému. Je viacero metód, akými je možné numericky vyriešiť ODE rovnice, ako príklad možno uviesť Runge-Kutta metódu 4. rádu, použitú v tejto práci (5).

$$k_1 = h_i f_i \quad (2.60a)$$

$$k_2 = h_i f(x_i + \frac{1}{2}k_1, t_i + \frac{h_i}{2}) \quad (2.60b)$$

$$k_3 = h_i f(x_i + \frac{1}{2}k_2, t_i + \frac{h_i}{2}) \quad (2.60c)$$

$$k_4 = h_i f(x_i + k_3, t_{i+1}) \quad (2.60d)$$

$$x_{i+1} = x_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (2.60e)$$

kde h_i je dĺžka kroku.

Následne je pomocou NLP solveru vyriešený nasledovný optimalizačný problém:

$$\min_q x_{int} + G(x(T; q)) \quad (2.61a)$$

s.t:

$$h(x(t_i, q), u(t_i, q)) \geq 0; \quad i = 0, \dots, N \quad (2.61b)$$

$$r(x(T; q)) = 0 \quad (2.61c)$$

kde x_{int} predstavuje konečnú hodnotu podintegrálnej funkcie získanú numerickou integráciou (8). Riešením tohto problému sa získa nový odhad parametrov riadenia. Tento proces sa opakuje, až kým nie sú splnené ohraničenia a účelová funkcia nedosiahla minimum. Výhodou metódy priameho nastreľovania je, že vedie k relatívne malému NLP problému.

Priama kolokácia

Na rozdiel od priameho nastreľovania, pri priamej kolokácii sú diskretizované tak riadenie, ako aj stavy. Interval je opäť rozdelený na niekoľko úsekov. Označme hodnotu stavov na krajných hodnotách úsekov ako $s_i \approx x(t_i)$. Na každom úseku sa zvolí d kolokačných časov $t_{k,i} \in \ll t_k, t_{k+1} \quad i = 0, \dots, d$. Na každom z týchto úsekov je trajektória stavov aproximovaná polynómom.

Takto aproximované ODE sú pridané do optimalizačného problému ako ohraničenia v tvare rovností:

$$c_k(v_k, s_k, q_k) = \begin{pmatrix} v_{k0} - s_k \\ \dot{p}_k(t_{k,1}, v_k) - f(v_{k,1}, t_{k,1}, q_k) \\ \vdots \\ \dot{p}_k(t_{k,d}, v_k) - f(v_{k,d}, t_{k,d}, q_k) \end{pmatrix} = 0 \quad (2.62)$$

Zároveň musí pre každý úsek platiť podmienka, ktorá zabezpečí kontinuitu trajektórie (15):

$$p_k(t_{k+1}, v_k) = s_{k+1} \quad (2.63)$$

Jednotlivé kolokačné časy $t_{k,i}$ sa najčastejšie volia ako korene buď Chebyshevových,

alebo Legendrových polynómov (28). Výsledný nelineárny program je v tvare:

$$\min_{s,q} \sum_{i=0}^{N-1} l_i(s_i, s_{i+1}, q_i) + E(s_N) \quad (2.64a)$$

s.t:

$$s_0 - x_0 = 0 \quad (2.64b)$$

$$c_i(v_k, s_k, q_k) = 0 \quad k = 0, \dots, N-1 \quad (2.64c)$$

$$h(s_k, q_k) > 0, \quad k = 0, \dots, N \quad (2.64d)$$

$$p_k(t_{k+1}, v_k) - s_{k+1} = 0 \quad (2.64e)$$

$$r(s_N) = 0 \quad (2.64f)$$

Ako tzv. globálnu kolokáciu označujeme, keď trajektória riadenia a stavov sú aproximované na celom intervale polynómom vysokého rádu (28).

Priame viacnásobné nastreľovanie

Priame viacnásobné nastreľovanie (*Direct Multiple Shooting*) je efektívna metóda, ktorá odstraňuje určité nevýhody jednoduchého priameho nastreľovania, najmä jeho citlivosť na počiatočné podmienky. Tak ako v prípade priameho nastreľovania, je potrebné parametrizovať riadenie (rovnice (2.57) - (2.59)) (11). Na rozdiel od priameho nastreľovania dochádza na každom úseku k výpočtu trajektórie stavových veličín na každom úseku s počiatočnou hodnotou stavu s_i

$$\dot{x}(t) = f(x_i(t), q_i), \quad t \in [t_i, t_{i+1}] \quad (2.65a)$$

$$x_i(t_i) = s_i \quad (2.65b)$$

Nakoľko integrácia začína na umelých počiatočných podmienkach, trajektória nie je počas procesu riešenia problému spojitá. Preto je nevyhnutné pridať podmienku:

$$s_{i+1} = x_i(t_{i+1}, s_i, q_i) \quad (2.66)$$

Toto ohraničenie je počas procesu optimalizácie porušené, ale na konci optimalizačného procesu musí byť splnené. Priame viacnásobné nastreľovanie vedie na NLP problém v

tvare:

$$\min_{s,q} \sum_{i=0}^{N-1} l_i(s_i, q_i) + G(s_N) \quad (2.67a)$$

s.t:

$$s_0 - x_0 = 0 \quad (2.67b)$$

$$s_{i+1} - x_{i+1; s_i, q_i} = 0, \quad i = 0, \dots, N-1 \quad (2.67c)$$

$$h(s_i, q_i) > 0, \quad i = 0, \dots, N \quad (2.67d)$$

$$r(s_N) = 0 \quad (2.67e)$$

Existuje viacero metód, ako vyriešiť NLP problém, v tejto práci sú uvedené dve najčastejšie využívané - sekvenčné kvadratické programovanie (angl. *Sequential Quadratic Programming*, SQP) a metóda vnútorného bodu (angl. *Interior-point Method*, IPM).

Sekvenčné kvadratické programovanie

SQP je iteratívna metóda, ktorej základnou myšlienkou je lokálne aproximovať NLP problém na problém kvadratického programovania, t.j. optimalizačný problém, ktorý má kvadratickú účelovú funkciu a lineárne ohraničenia.

Prvým nevyhnutným krokom je vhodná voľba kvadratického subproblému. V prípade lineárnych ohraničení je možné aproximovať priamo pôvodnú účelovú funkciu. Ak však má problém nelineárne ohraničenia, je vhodnejšie zvoliť ako subproblém minimalizáciu Lagrangeovej funkcie (6). Lagrangián má pre NLP uvedený v rovnici (2.56) tvar:

$$\mathcal{L}(x, u, v) = f(x) + u^T h(x) + v^T g(x) \quad (2.68)$$

Lagrangeovu funkciu môžeme Taylorovým rozvojom do druhého rádu aproximovať ako:

$$\mathcal{L}(x^k, u^k, v^k) + \nabla \mathcal{L}(x^k, u^k, v^k)^T d_x + \frac{1}{2} d_x^T \nabla_{xx}^2 \mathcal{L}(x^k, u^k, v^k) d_x \quad (2.69)$$

QP subproblém má potom tvar:

$$\min_{d_x} \nabla_x \mathcal{L}(x^k, u^k, v^k)^T d_x + \frac{1}{2} d_x^T B_k d_x \quad (2.70)$$

s.t:

$$\nabla h(x^k)^T d_x + h(x^k) = 0 \quad (2.71)$$

$$\nabla g(x^k)^T d_x + g(x^k) \leq 0 \quad (2.72)$$

Matica B_k predstavuje Hesseho maticu Lagrangeovej funkcie a $d_x = x - x^k$. Vyriešením QP subproblému získame smer, v ktorom bude vygenerované x_{k+1} v ďalšej iterácii. V novej iterácii potrebujeme aj nové odhady Lagrangeových násobičov.

$$d_u = u_{qp} - u^k \quad (2.73a)$$

$$d_v = v_{qp} - v^k \quad (2.73b)$$

kde u_{qp} a v_{qp} predstavujú optimálne Lagrangeove násobiče QP subproblému.

Základný algoritmus SQP možno zhrnúť nasledovne:

1. V prvom kroku sa vyrieši QP subproblém (napr. metódou aktívnych ohraničení)
2. Následne sa určí veľkosť kroku α tak, aby:

$$\Phi_M(x^k + \alpha d_x) < \Phi_M(x^k)$$
3. $x^{k+1} = x^k + \alpha d_x$
 $u^{k+1} = u^k + \alpha d_u$
 $v^{k+1} = v^k + \alpha d_v$
4. Ak algoritmus skonvergoval, tak je na tomto mieste prerušený
5. Vypočíta sa matica B_{k+1}
6. $k := k + 1$, postup sa opakuje

V bode 3 je symbolom Φ_M označená tzv. hodnotiacia funkcia. Hodnotiacia funkcia (angl. *merit function*) určuje, či prijať alebo neprijať pokusný bod. Jednou možnosťou volby hodnotiacej funkcie je priamo účelová funkcia. Na zaručenie globálnej konvergenie je ale vhodné túto hodnotiacu funkciu upraviť. Jednou z prvých vylepšených hodnotiacich funkcií bola tzv. funkcia ℓ_1 penalty:

$$\Phi_l(x, \eta) = f(x) + \eta \|h(x)\|_1 \quad (2.74)$$

Ďalšou hojne využívanou funkciou je hodnotiaci funkcia založená na tzv. rozšírenej Lagrangeovej funkcii:

$$\Phi_M(x, \eta) = f(x) + h(x)^T \bar{u}(x) + \frac{1}{2} \eta \|h(x)\|_2^2 \quad (2.75)$$

kde η je užívateľom zvolená konštanta a $\bar{u}(x) = -[\nabla h(x)^T \nabla(x)]^{-1} \nabla_x \nabla f(x)$ (7). Je vhodné zastaviť sa aj pri bode 5. Ako už bolo spomenuté, matica B predstavuje Hesseho maticu Lagrangeovej funkcie, t.j. maticu zloženú z druhých derivácií Lagrangeovej funkcie. Tá je častokrát zložitá na výpočet. Preto sa často využíva len aproximácia. Na aproximáciu možno použiť napr. Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shannov vzorec (29):

$$B_{k+1} = B_k + \frac{y_k y_k^T}{s_k^T y_k} - \frac{B_k s_k s_k^T B_k}{s_k^T B_k s_k} \quad (2.76)$$

kde

$$y_k = \nabla_x \mathcal{L}(x_{k+1}, u_k) - \nabla_x \mathcal{L}(x_k, u_k) \quad (2.77)$$

$$s_k = x_{k+1} - x_k \quad (2.78)$$

Metóda vnútorného bodu

Nakolko bariérové metódy sú veľkou skupinou algoritmov, v tejto práci sa zameriame na špecifický algoritmus, ktorý využíva NLP solver *IPOPT*, ktorý bol využitý v praktickej časti práce (35). *IPOPT* rieši NLP problém v tvare.

$$\min_x f(x) \quad (2.79a)$$

s.t:

$$c(x) = 0 \quad (2.79b)$$

$$x \geq 0 \quad (2.79c)$$

Tak, ako aj ostatné bariérové metódy, *IPOPT* sa vysporiadáva s ohraničeniami v tvare nerovností tak, že ich vhodným spôsobom zahrnie priamo do účelovej funkcie.

$$\min_x f(x) - \mu \sum_{i=1}^n \ln(x^{(i)}) \quad (2.80a)$$

$$\text{s.t: } c(x) = 0 \quad (2.80b)$$

Logaritmický člen zabezpečuje, že čím viac sa vektor optimalizovaných premenných x blíži k ohraničeniam (v tomto prípade k nule), tým viac narastá hodnota účelovej

funkcie. Parameter $\mu > 0$ má vplyv na hodnotu účelovej funkcie a vo všeobecnosti platí, že riešenie bariérového problému konverguje k riešeniu pôvodného optimalizačného problému s $\mu \rightarrow 0$. Na rozdiel od klasickej bariérovej metódy, ktorá používa fixnú hodnotu parametra μ , metóda vnútorného bodu rieši problém iteračne s postupne sa znižujúcou hodnotou μ . Karush-Kuhn-Tuckerove podmienky optimality pre problém (2.80) je možné zapísať ako:

$$\nabla f(x) + \nabla c(x)y - z = 0 \quad (2.81a)$$

$$c(x) = 0 \quad (2.81b)$$

$$XZe - \mu e = 0 \quad (2.81c)$$

$$x, z \geq 0 \quad (2.81d)$$

kde X je diagonálna matica s vektorom x na hlavnej diagonále, Z je diagonálna matica s vektorom v na hlavnej diagonále a $e = (1, \dots, 1)^T$. Solver *IPOPT* na riešenie bariérového problému využíva Newtonovu metódu, ktorú aplikuje na problém (2.81).

$$\begin{pmatrix} W_k & A_k & -I \\ A_k^T & 0 & 0 \\ Z_k & 0 & X_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_k^x \\ d_k^\lambda \\ d_k^z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \nabla f(x_k) + A_k \lambda_k - z_k \\ c(x_k) \\ X_k Z_k e - \mu_j e \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

kde W_k označuje Hesseho maticu Lagrangianu.

$$W_k = \nabla_{xx}^2 \mathcal{L}(x_k, \lambda_k, v_k) \quad (2.83)$$

a

$$A_k = \nabla c(x_k) \quad (2.84)$$

Riešením rovnice (2.82) získame smer, ktorým algoritmus hľadá minimum.

Ak vyjadríme d_k^z ako

$$d_k^z = \mu_j X_k^{-1} e - z_k - \Sigma_k d_k^x \quad (2.85)$$

kde $\Sigma = X_k^{-1} Z_k$, rovnicu (2.82) možno upraviť na

$$\begin{pmatrix} W_k + \Sigma_k & J_k \\ J_k^T & -\delta_c I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_k^x \\ d_k^\lambda \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \nabla \phi_{\mu_j} + J_k \lambda_k \\ c_k^{soc} \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

Tak ako pri SQP hodnotiace funkcie určovali, či prijať bod získaný iteráciou, *IPOPT* používa filter, ktorý zvyšuje pravdepodobnosť globálnej konvergencie. Pre účely tohto filtra je nevyhnutné, aby matica $W_k + \Sigma_k$ bola pozitívne definitná. Preto je k tejto matici prirátaný člen $\delta_w I$, kde δ_w je pozitívny parameter.

$$\begin{pmatrix} W_k + \Sigma_k + \delta_w I & J_k \\ J_k^T & -\delta_c I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_k^x \\ d_k^\lambda \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \nabla \phi_{\mu_j} + J_k \lambda_k \\ c_k^{soc} \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

Po aplikovaní Newtonovej metódy na subproblém (2.87) sa vypočíta veľkosť kroku tak, aby platila podmienka

$$\alpha_k^{max} = \max\{\alpha \in (0; 1] : x_k + \alpha d_k^x \geq (1 - \tau_j)x_k\} \quad (2.88a)$$

$$\alpha_k^z = \max\{\alpha \in (0; 1] : x_k + \alpha d^z x_k \geq (1 - \tau_j)z_k\} \quad (2.88b)$$

kde τ_j je parameter volený v rozsahu 0 až 1. Hodnota optimalizovanej premennej a lagrangeových násobičov sa v nasledujúcej iterácii vypočíta ako:

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k^x \quad (2.89a)$$

$$z_{k+1} = z_k + \alpha_k d_k^z \quad (2.89b)$$

Tak SQP, ako aj IPM, sú gradientové metódy optimalizácie. Treba dodať, že NLP problém je možné vyriešiť aj heuristickými metódami, ako je napr. simulované žihanie (28).

Problém (2.26) je problém s premenlivým časovým horizontom. Priame metódy však vyžadujú fixný časový horizont. Problémy s premenlivým koncovým časom možno normalizovať zavedením pseudočasu τ

$$\tau \in [0; 1] \quad (2.90)$$

$$\min_{x,u,t_f} J(x(\tau), u(\tau), t_f) \quad (2.91)$$

$$\dot{x} = t_f f(x(t), u(t)) \quad (2.92)$$

2.3.4 Prediktívne riadenie

V poslednej dobe naberá na popularite tzv. prediktívne riadenie založené na modeli (*Model Predictive Control*, MPC). Podstatou prediktívneho riadenia je opakované riešenie optimalizačného problému. Pre zvolený časový horizont (predikčný horizont) sa vypočítajú optimálne akčné zásahy tak, aby bola minimalizovaná účelová funkcia. Dôležité je, že do systému sa aplikuje iba prvý vypočítaný akčný zásah. Nevýhodou prediktívneho riadenia je jeho výpočtová náročnosť, nakoľko v každej perióde vzorkovania musí byť vypočítané optimálne riadenie, čo je problém najmä v prípade systémov s rýchlou dynamikou. Prediktívne riadenie môže na predikciu použiť ľubovoľný matematický model. Najčastejšie sa využívajú na predikciu lineárne modely, akým je

napr. stavový opis, je však možné použiť aj nelineárne modely, či modely v podobe umelých neurónových sietí (20). V tejto práci sme používali na predikciu nelineárne diferenciálne rovnice, opisujúce dynamiku modelu. V takomto prípade hovoríme o nelineárnom prediktívnom riadení (*Nonlinear Model Predictive Control*, NMPC). Na výpočet optimálneho riadenia možno použiť v takomto prípade numerické metódy riešenia OCP opísané v kapitole 2.3.3. Pre vsádzkové procesy sa najčastejšie využíva tzv. NMPC so skracujúcim sa horizontom (*Shrinking Horizon NMPC*, Sh-NMPC). V prípade Sh-NMPC sa používa predikčný horizont, ktorý siaha až po koniec času vsádzky. Na základe času vsádzky a vzorkovacej frekvencie sa určí počet intervalov. OCP problém pre Sh-NMPC vyzerá obdobne, ako náš optimalizačný problém:

$$\min_{u(t)} J = \phi(x(t_f)) \quad (2.93a)$$

s.t:

$$\dot{x}(t) = F(x(t), u(t)), x(t_k) = x_k \quad (2.93b)$$

$$S(x(t), u(t)) \leq 0 \quad (2.93c)$$

$$T(x(t_f)) \leq 0 \quad (2.93d)$$

Algoritmus v prípade Sh-NMPC by sa dal zhrnúť nasledovne (3):

1. Najprv sa určí čas vsádzky a vzorkovacia frekvencia. Na základe týchto údajov sa určí počet intervalov riadenia ako $n = t_f/T_s$. Iteračná premenná k sa nastaví na hodnotu 0.
2. Na základe hodnoty stavových premenných sa vyrieši OCP 2.93 na časovom horizonte $[kT_s, t_f]$, čím sa získa sekvencia optimálnych akčných zásahov $\{u_{l|k}^*\}_{l=0}^{n-k}$
3. prvý člen sekvencie riadenia je použitý na riadenie procesu počas doby $[kT_s, (k + 1)T_s]$
4. $k = k + 1$
5. body 2 – 4 sa opakujú, až po $k = n - 1$

2.4 Odhad parametrov

Ako sme spomenuli v kapitole 2.2, v prípade použitia modelu limitujúceho toku je dôležité experimentálne určiť hodnotu limitujúcej koncentrácie. Rovnicu (2.24) možno upraviť do tvaru:

$$q_p = kA \ln c_{\text{lim}} - kA \ln c_A \quad (2.94)$$

Ak by sme uvažovali konštantné hodnoty koeficientu prestupu látky, limitujúcej koncentrácie a plochy membrány, tak vidíme že vo vzťahu (2.94) závisí prietok permeátu lineárne od prirodzeného logaritmu koncentrácie makrozložky. Jednoduchá lineárna regresia má tvar:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (2.95)$$

Nezávislá premenná x sa zvykne označovať ako regresor. ϵ je náhodná porucha s nulovou strednou hodnotou a rozptylom σ^2 . Koeficienty β_0 a β_1 sú koeficienty regresie. β_0 je absolútny člen, nazývaný aj ako úsek, β_1 je smernica lineárnej funkcie. Jedna z najstarších metód na určenie koeficientov lineárnej závislosti je metóda najmenších štvorcov (*Ordinary Least Squares*, OLS).

2.4.1 Metóda najmenších štvorcov

Metóda najmenších štvorcov sa snaží minimalizovať druhé mocniny vzdialeností medzi pozorovanými dátami y a očakávanými hodnotami

$$L_{ls} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (2.96)$$

Koeficienty získané OLS $\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1$ musia spĺňať podmienku:

$$\frac{\partial L_{ls}}{\partial \beta_0} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) \quad (2.97a)$$

$$\frac{\partial L_{ls}}{\partial \beta_1} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) x_i \quad (2.97b)$$

Úpravou rovníc dostávame

$$n\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \quad (2.98a)$$

$$\hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_i + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i \quad (2.98b)$$

Z rovníc 2.98 môžeme optimálne regresné koeficienty vyjadriť ako:

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \quad (2.99a)$$

$$\hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (2.99b)$$

kde

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{n} \quad (2.100a)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right) \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)}{n} \quad (2.100b)$$

Výsledná regresná krivka je potom v tvare (22)

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x \quad (2.101)$$

Vzťah (2.96) sa zvykne označovať aj ako suma štvorcov odchýliek (SS_E). Na základe SS_E je možné vypočítať tzv. bodový nevychýlený odhad ako:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{SS_E}{n-2} \quad (2.102)$$

Alternatívne možno odvodiť výpočet parametrov regresie aj pomocou maticového zápisu. Rovnicu (2.95) možno upraviť do tvaru:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\epsilon} \quad (2.103)$$

kde

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{pmatrix}; \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{pmatrix}; \quad \boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{pmatrix} \quad (2.104)$$

Rovnicu (2.96) možno v maticovom tvare zapísať ako

$$\boldsymbol{\epsilon}^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \quad (2.105)$$

Derivovaním rovnice (2.105) a položením derivácie rovnej nule sa dopracujeme k vzťahu:

$$\mathbf{X}^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\boldsymbol{\beta}}) \quad (2.106a)$$

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} = \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.106b)$$

Optimálne hodnoty regresných parametrov potom možno vypočítať ako:

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.107)$$

Výhodou maticového zápisu je možnosť využiť ho aj na situácie, kedy y závisí od viacerých premenných (tzv. multilineárna regresia).

Na určenie kvality získanej regresie slúžia tzv. intervaly spoľahlivosti. Za predpokladu, že pozorovania sú nezávislé a normálne distribuované, $100(1-\alpha)\%$ interval spoľahlivosti možno získať pre smernicu ako:

$$\hat{\beta}_1 - t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{S_{xx}}} \leq \beta_1 \leq \hat{\beta}_1 + t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{S_{xx}}} \quad (2.108)$$

a pre úsek:

$$\hat{\beta}_0 - t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right]} \leq \beta_0 \leq \hat{\beta}_0 + t_{\alpha/2, n-2} \sqrt{\hat{\sigma}^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right]} \quad (2.109)$$

kde $t_{\alpha/2, n-2}$ zodpovedá kritickej hodnote Studentovho t-rozdelenia pre n meraní.

2.4.2 Metóda totálnych najmenších štvorcov

Štandardná metóda najmenších štvorcov je veľmi efektívny nástroj pre lineárnu regresiu. Na to, aby však správne fungovala, musí byť splnených viacero predpokladov. Jedným z týchto predpokladov je, že nezávislá premenná x nie je zaťažená neurčitostami. Častokrát sa však stáva, že ani hodnoty x nepoznáme úplne presne. Týmto problémom sa zaoberal už v roku 1877 Adcock, využitie tejto metódy však zpopularizoval až Deming v 40. rokoch minulého storočia. Označme meranú hodnotu nezávislej premennej w ako:

$$w = x + \xi \quad (2.110)$$

kde x je skutočná hodnota nezávislej premennej a ξ je náhodná veličina. V prípade, že je možné odhadnúť pomer šumov náhodných veličín, tak Demingova regresia minimalizuje váženú sumu štvorcov reziduí (33):

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\epsilon_i}{\sigma_\epsilon^2} + \frac{\xi_i}{\sigma_\xi^2} \right) \quad (2.111)$$

Ak vyjadríme pomer rozptylov náhodných veličín ako:

$$\eta = \frac{\sigma_\epsilon^2}{\sigma_\xi^2} \quad (2.112)$$

je možné upraviť rovnicu 2.111 na (9):

$$\min_{x_i, \beta_0, \beta_1} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2}{\eta} + (w_i - x_i)^2 \quad (2.113)$$

Demingova regresia platí pre univariálny prípad, kedy hodnota závislej premennej závisí len od jednej nezávislej premennej. V prípade, že $\eta = 1$, hovoríme o ortogonálnej regresii. Zovšeobecnením Demingovej regresie je tzv. metóda totálnych najmenších štvorcov (*Total Least Squares*, TLS). Výhodou tejto metódy je, že ju možno použiť aj na multilineárnu regresiu. Optimalizačný problém v prípade TLS sa dá zapísať ako:

$$\min_{[\boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\Xi}], \boldsymbol{\beta}} \|\boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\Xi}\|_F \quad (2.114a)$$

$$\text{s.t.:} \quad \boldsymbol{y} + \boldsymbol{\epsilon} = (\boldsymbol{X} + \boldsymbol{\Xi})\boldsymbol{\beta} \quad (2.114b)$$

Na platnosť vzťahu (2.114) je nevyhnutné, aby mali neurčitosti $\boldsymbol{\epsilon}$ a $\boldsymbol{\Xi}$ podobné magnitúdy (14). Jedným zo spôsobov, akým možno získať regresné koeficienty TLS, je využiť metódu singulárneho rozkladu matice. Opäť upravíme regresiu do maticového zápisu:

$$\boldsymbol{y} \approx \boldsymbol{X}\boldsymbol{\beta} \quad (2.115a)$$

$$(\boldsymbol{X}\boldsymbol{y})(\boldsymbol{\beta}^T; -1) \approx 0 \quad (2.115b)$$

Riešenie rovnice (2.115b) pre $\boldsymbol{\beta}$ je možné získať singulárnym rozkladom matice $[\boldsymbol{X}\boldsymbol{y}]$. Singulárny rozklad matice je definovaný ako

$$[\boldsymbol{X}\boldsymbol{y}] = \boldsymbol{U}\boldsymbol{\Sigma}\boldsymbol{V}^T \quad (2.116)$$

kde $\boldsymbol{U} = [u_1, \dots, u_n]$, $u_i \in \mathbb{R}^n$, $\boldsymbol{U}^T\boldsymbol{U} = \boldsymbol{I}_n$, $\boldsymbol{V} = [v_1, \dots, v_{p+1}]$, $\boldsymbol{V}^T\boldsymbol{V} = \boldsymbol{I}_{p+1}$, a $\boldsymbol{\Sigma} = \text{diag}(\sigma_1, \dots, \sigma_r)$, $r = \min\{n, p+1\}$, $\sigma_1 \geq \dots \geq \sigma_r \geq 0$.

Ak $v_{p+1, p+1} \neq 0$, potom môžeme vypočítať hodnoty regresných koeficientov ako (34):

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = -\frac{1}{v_{p+1, p+1}} [v_{1, p+1}, \dots, v_{p, p+1}]^T \quad (2.117)$$

Experimentálna časť

3.1 Prípadová štúdia

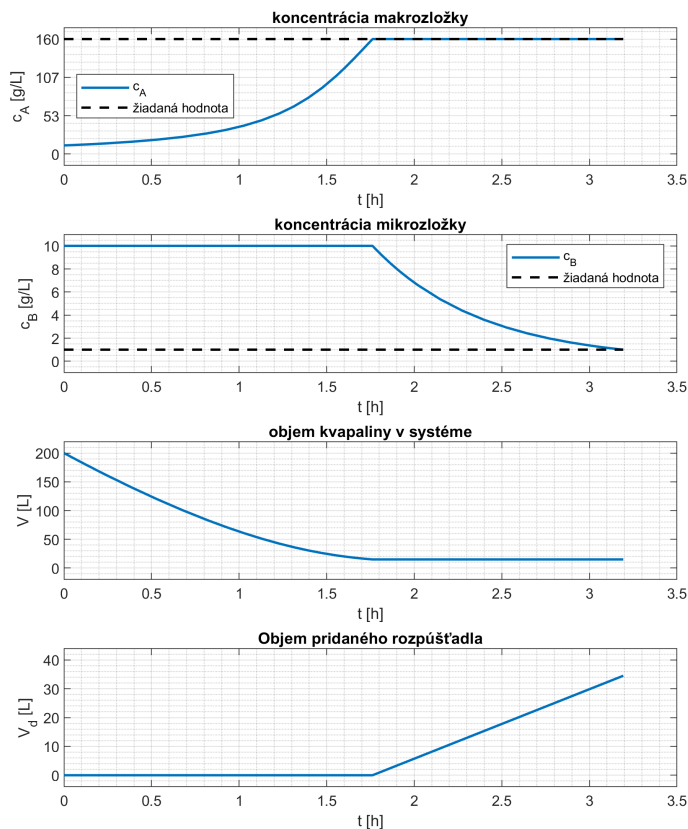
V rámci experimentálnej časti práce sme uvažovali nasledujúci scenár: vstupnou surovinou bol roztok proteínov, ktorý zároveň obsahoval nečistoty. Naším cieľom bolo zvýšiť koncentráciu proteínov z 12 g/L na 160 g/L a zároveň desaťnásobne znížiť koncentráciu nečistôt. Počiatočný objem zmesi bol $V_0=200$ L, plocha membrány bola $A = 1,5\text{m}^2$ a koeficient prestupu látky mal hodnotu $k = 1 \times 10^{-5}$ m/s¹. Experiment sme chceli uskutočniť tak, aby sme:

1. minimalizovali čas vsádzky
2. minimalizovali spotrebu rozpúšťadla
3. minimalizovali celkové náklady

Na vyhodnotenie nákladov sme určili cenu rozpúšťadla 7,5 €/L, cenu elektrickej energie sme uvažovali 0,003 €/s. Simulácie boli vykonané pomocou softvéru Matlab® s využitím solveru *ode45*.

Asi najintuitívnejší prístup je najprv zvýšiť koncentráciu makrozložky na žiadanú hodnotu a následne znížiť koncentráciu nečistôt na ich žiadanú hodnotu. Tento „klasický prístup“ sme využili na vyhodnotenie optimality. Výsledky simulácie možno vidieť na obrázku 3.1

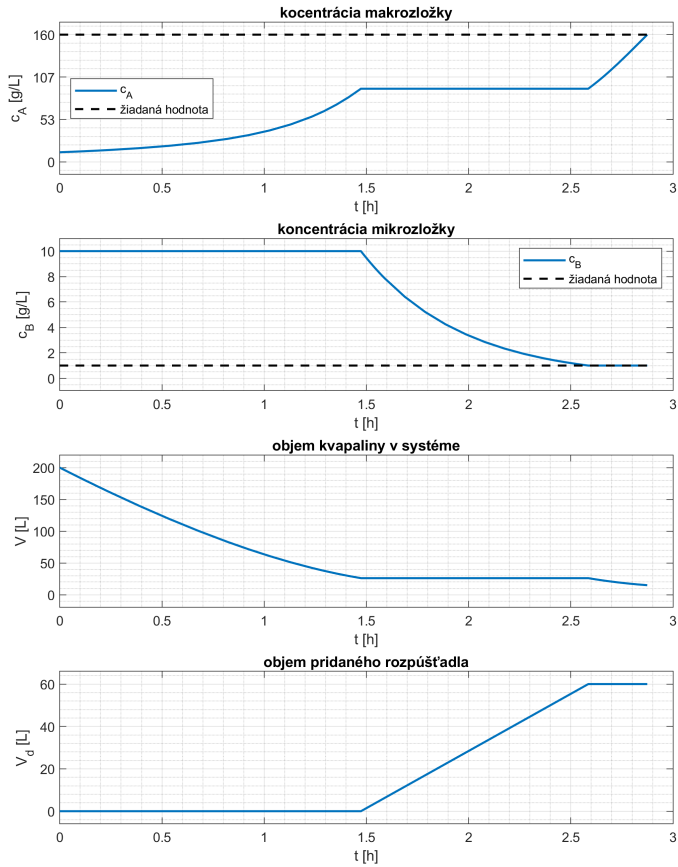
¹Parametre procesu boli prevzaté z knihy Foley, G: Membrane filtration (13), str. 164



Obr. 3.1: Klasický prístup

Následne sme uskutočnili simuláciu, kde sme minimalizovali čas vsádzky (*Minimal Batch Time*, MBT). Optimálna koncentrácia makrozložky c_A^* mala hodnotu 91,97 g/L, a teda bola nižšia ako finálna koncentrácia, ktorú sme chceli dosiahnuť. Preto sme postupovali nasledovne: najprv sme pomocou koncentračného módu zvýšili koncentráciu makrozložky z 10 na 91,97 g/L, následne sme pomocou CVD režimu znížili koncentráciu mikrožložky z jej počiatkovej hodnoty na jej žiadanú hodnotu a potom sme opäť zvyšovali koncentráciu makrozložky pomocou koncentračného módu, až kým nebola dosiahnutá požadovaná koncentrácia. Na obrázku 3.2 je možné vidieť priebeh jednotlivých veličín pri aplikovaní MBT režimu. Nakoľko bol veľký rozdiel

medzi hodnotou limitujúcej koncentrácie a optimálnej koncentrácie, prietok permeátu bol po celý čas relatívne vysoký.



Obr. 3.2: Režim minimálneho času vsádzky

V tretej simulácii sme sa zamerali na dosiahnutie čo najnižšej spotreby pridaného rozpúšťadla (*Minimal Diluant Consumption*, MDC). V tomto prípade by mala byť optimálna koncentrácia rovná limitnej koncentrácii. Táto koncentrácia však nie je dosiahnuteľná, nakoľko čím viac sa koncentrácia makrozložky blíži k limitnej koncentrácii, tým je prietok cez membránu nižší. Preto sme pre simuláciu využili hodnotu

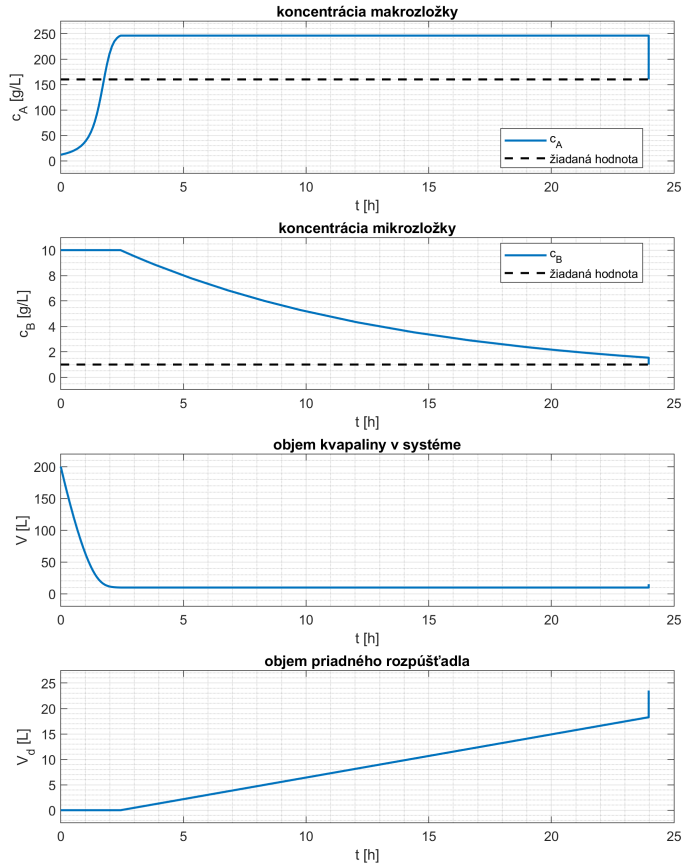
optimálnej koncentrácii $c_A^* = 246,1$ g/L, ktorej zodpovedá celkový čas vsádzky 24 h. Najprv bola pomocou koncentračného módu zvýšená koncentrácia makrozložky na 246,10 g/L. Následne sme CVD režimom znižovali koncentráciu nečistôt, až kým nedosiahla hodnotu 1,54 g/L (vypočítané podľa rovnice 2.54).

$$c_{B,\text{stop}} = \frac{246,10 \times 1,00}{160,00} = 1,5381 \quad (3.1)$$

Po dosiahnutí tejto hodnoty sme pridali 5,25 L rozpúšťadla, čím sme zriedili makrozložku a mikrozložku v zmesi na požadované finálne hodnoty (vypočítané podľa rovnice 2.55).

$$V_{\text{dil}} = 12 \times 200 \left(\frac{1}{160} - \frac{1}{246,1} \right) = 5,25 \text{ L} \quad (3.2)$$

Výsledky simulácie sú zobrazené na obrázku 3.3. Pôvodne bola použitá hodnota $c_A^* = 249,98$ g/L. V tomto prípade však čas vsádzky presahoval 3 308 hodín, čo je neprípustné pre akúkoľvek priemyselnú aplikáciu. Preto sme hodnotu optimálnej koncentrácii znížili na $c_A^* = 246,01$ g/L. V tomto prípade sme dosiahli čas vsádzky rovný 23,97 h. Ako možno vidieť, čím je koncentrácia makrozložky bližšie k limitujúcej koncentrácii, tým je jej rast pomalší, rovnako ako aj pokles objemu.



Obr. 3.3: Režim minimálnej spotreby rozpúšťadla

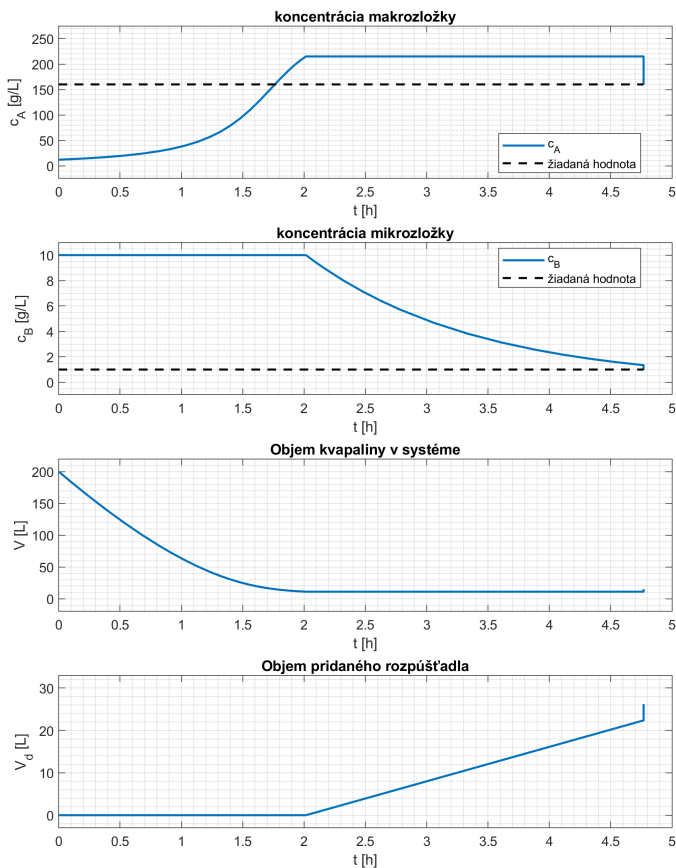
V prípade minimalizácie nákladov (ďalej ako EM, z angl. *Economical mode*) mala optimálna koncentrácia makrozložky hodnotu $c_A^* = 215,07$ g/L. Táto hodnota je väčšia, než žiadaná koncentrácia makrozložky, a tým pádom bol postup rovnaký ako v prípade riadenia na minimálnu spotrebu rozpúšťadla. Najprv sme zvýšili koncentráciu makrozložky na 215,07 g/L, následne sme znížili CVD režimom koncentráciu mikrozložky na 1,3442 g/L.

$$c_{B,\text{stop}} = \frac{215,07 \times 1,00}{160,00} = 1,3442 \quad (3.3)$$

Nakoniec sme pridali 3,84 L čistého rozpúšťadla.

$$V_{\text{dil}} = 12 \times 200 \left(\frac{1}{160} - \frac{1}{215,07} \right) = 3,84 \text{ L} \quad (3.4)$$

Simulácia ekonomickej prevádzky (obr. 3.4) mala v zásade rovnaký postup ako bol aplikovaný v prípade MDC (samozrejme, časové intervaly a množstvo pridaného rozpúšťadla boli rozdielne), nakoľko sme však operovali v oblasti koncentrácií viac vzdialenej limitujúcej koncentrácii, celý postup trval oveľa kratšie (4,8 h oproti 24 h).



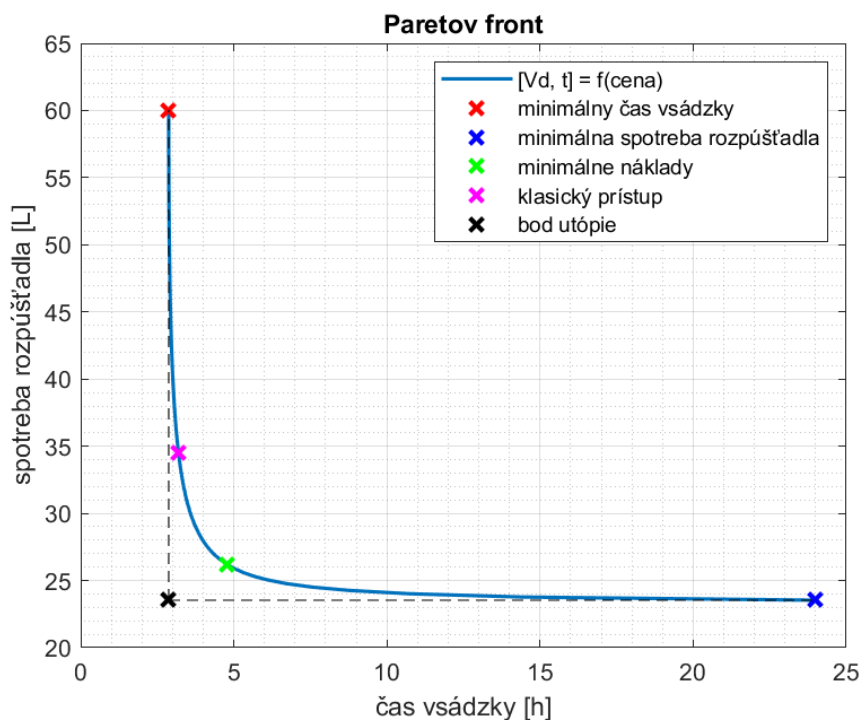
Obr. 3.4: Ekonomický režim

3.1.1 Výsledky

V tabuľke 3.1 môžeme vidieť porovnanie jednotlivých režimov prevádzky. Každý z optimálnych režimov splnil požiadavky. MBT režim ušetril 10,03 % času potrebného na vsádzku, MDC režim ušetril až 31,79 % pridaného rozpúšťadla a EM režim ušetril oproti klasickému režimu 15,33 % nákladov. Zároveň si môžeme všimnúť ďalšiu skutočnosť nevyhnutne spätú s viackriteriálnou optimalizáciou - MBT režim zabezpečil najkratší čas vsádzky, ale zároveň spôsobil najvyššiu spotrebu rozpúšťadla. Naopak MDC režim ušetril najviac rozpúšťadla, no za cenu najdlhšieho času vsádzky. Tieto výsledky sú dobre vizualizovateľné pomocou tzv. Paretovho frontu (obr. 3.5), kde je zobrazená závislosť spotreby rozpúšťadla od času vsádzky. Ako sme spomenuli vyššie, dosiahnutá spotreba rozpúšťadla v prípade MDC nie je najnižšia možná, ale aj pri hodnote c_A^* bližšej limitujúcej koncentrácii je úspora rozpúšťadla zanedbateľná, pričom čas vsádzky je neprijateľne dlhý.

Tabuľka 3.1: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky

	klasický prístup	MBT režim	MDC režim	EM režim
c_A^* [g/L]	-	91,97	246,10	215,07
čas vsádzky [h]	3,19	2,87	23,97	4,77
spotreba rozpúšťadla [L]	34,50	60,06	23,53	26,21
náklady [€]	293,46	481,68	437,27	248,47



Obr. 3.5: Pareto front

Potvrdenie výsledkov numerickými metódami optimalizácie

Výsledky simulácií založených na analytickom riešení OCP sme následne verifikovali metódami numerickej optimalizácie. Riešenie bolo implementované v Matlabe pomocou frameworku CasADi (1). Na prepis OCP na NLP bola použitá metóda priameho nastrelovania, ako vnorený ODE solver bola použitá už spomenutá Runge-Kutteho metóda 4. rádu. Na riešenie NLP bol použitý solver *IPOPT*. Obmedzenia na akčný zásah boli $\alpha \in < 0; 10 >$. V prípade MBT režimu sme dosiahli takmer identické výsledky ako analytickou optimalizáciou 3.2. Pri numerickom riešení vznikol na riadení malý prekmit, kedy dočasne mala α hodnotu vyššiu ako 1, na celkových výsledkoch sa to ale odrazilo len zanedbateľne.

Tabuľka 3.2: Porovnanie analytickej a numerickej metódy optimalizácie - MBT

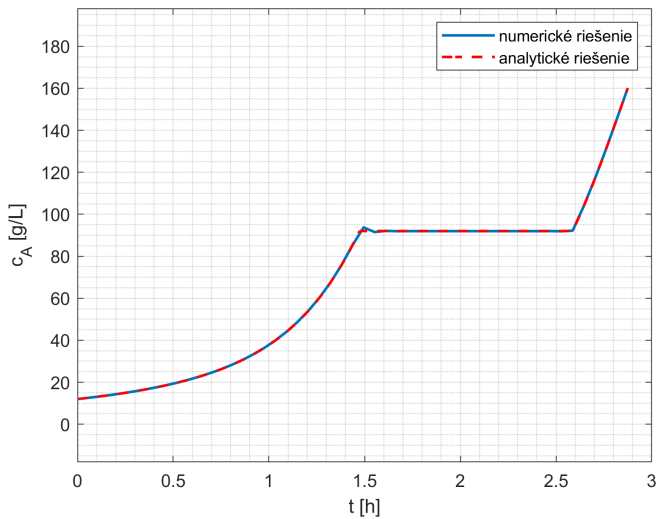
	Analytické riešenie	Numerické riešenie
čas vsádzky [h]	2,87	2,87
spotreba rozpúšťadla [L]	60,08	60,08
náklady [€]	481,82	481,82

V prípade ekonomického režimu bol dosiahnutý o niečo kratší čas, ale za cenu vyššej spotreby rozpúšťadla. Numerické riešenie je ale menej presné, čo sa odrazilo na mierne vyššej hodnote účelovej funkcie, t.j. celkových nákladov. Vzhľadom na to, že akčný zásah bol obmedzený na maximálnu hodnotu $\alpha = 10$, numerické riešenie aproximovalo riediaci režim. Je vhodné ešte spomenúť, že numerický výpočet riešenia MBT problému trval ² 3,01 s a výpočet problému pre EM trval 5,61 s. Tento údaj je dôležitý z toho hľadiska, že NMPC využíva rovnaký postup riešenia optimalizačného problému, pričom problém musí byť vyriešený v kratšom čase ako perióda vzorkovania.

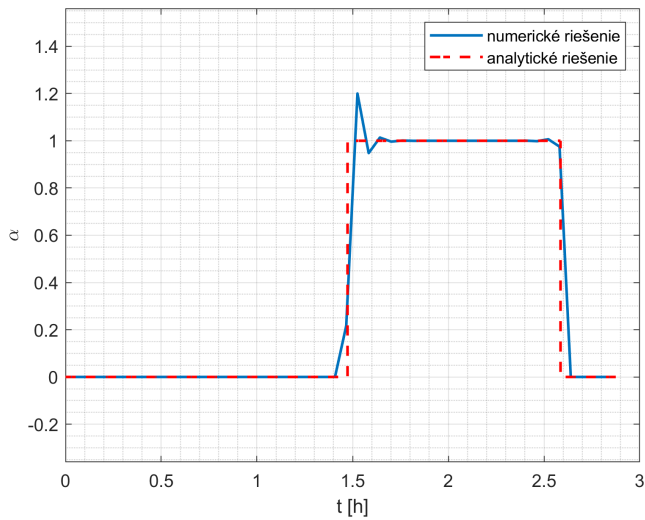
Tabuľka 3.3: Porovnanie analytickej a numerickej metódy optimalizácie - EM

	Analytické riešenie	Numerické riešenie
čas vsádzky [h]	4,77	4,70
spotreba rozpúšťadla [L]	26,21	26,48
náklady [€]	248,47	249,74

²Testované na ASUS S530 (Intel Core i5-8265U @1,6-3,9 GHz, 8 GB RAM)

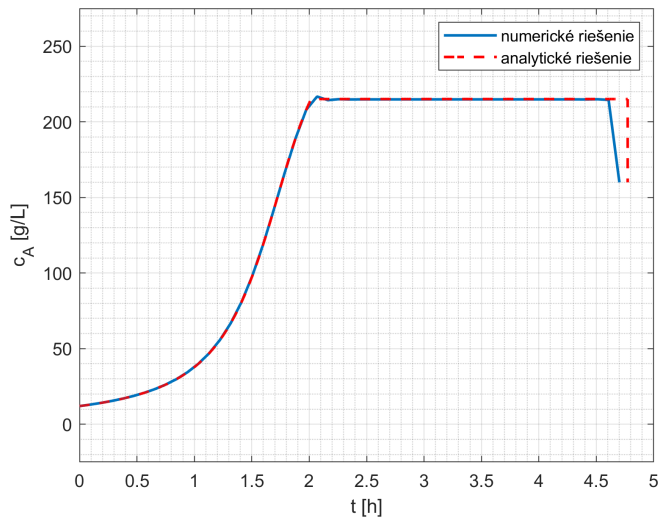


(a) koncentrácia makrozložky

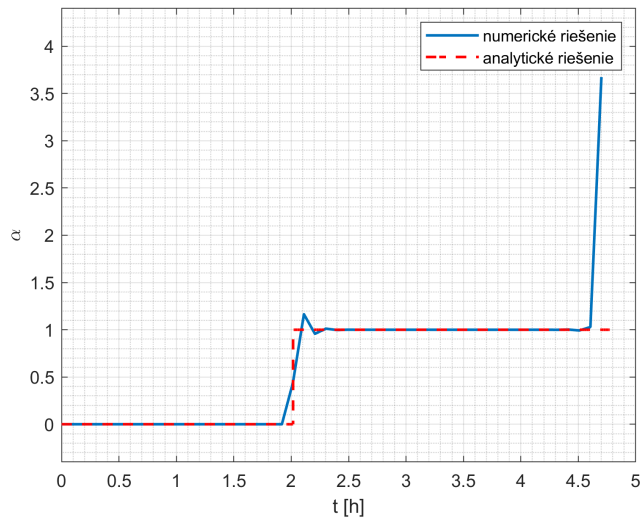


(b) Faktor proporcionality

Obr. 3.6: Porovnanie analytického a numerického riešenia OCP - MBT režim



(a) koncentrácia makrozložky



(b) Faktor proporcionality

Obr. 3.7: Porovnanie analytického a numerického riešenia OCP - EM režim

3.1.2 Vplyv limitujúcej koncentrácie na optimálne riešenie

Ako bolo spomenuté v kapitole 2.2, pred začiatkom experimentu je nevyhnutné stanoviť limitujúcu koncentráciu. Čo by sa stalo, ak by sme tento krok neučinili a na stanovenie optimálnych koncentrácií by sme využili iba jej odhadnutú hodnotu? Práve touto otázkou sa zaoberáme v rámci tejto podkapitoly. Najprv sme na základe vzťahov 2.51, 2.52 a 2.53 vypočítali optimálne hodnoty koncentrácií pre $c_{lim} = 250$ g/L. Simulácie sme vykonali pri hodnotách c_{lim} 225, 250 a 275 g/L. Uvažovali sme dva nasledujúce prípady:

- V prvom prípade predpokladáme, že nevieme merať koncentrácie c_A, c_B . Riadenie je potom aplikované čiste na základe znalosti o tom, koľko má ktorý operačný režim trvať.
- V druhom prípade predpokladáme, že vieme merať koncentrácie c_A a c_B . Zmena jednotlivých režimov prevádzky je teda vykonaná na základe hodnoty koncentrácií c_A a c_B

Prv než sme vykonali tieto simulácie, sme zistili optimálne riešenie MBT, MDC a EM problému pre $c_{lim} = 225$ g/L a $c_{lim} = 275$ g/L, nakoľko hodnota optima závisí od hodnoty c_{lim} . Výsledky sú uvedené v tabuľkách 3.4 a 3.5.

Tabuľka 3.4: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre $c_{lim} = 225$ g/L

	MBT režim	MDC režim	EM režim
c_A^* [g/L]	82,78	221,49	193,56
čas vsádzky [h]	3,13	27,79	5,32
spotreba rozpúšťadla [L]	66,78	23,58	28,74
náklady [€]	535,03	494,26	273,42

Tabuľka 3.5: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre $c_{\text{lim}} = 275\text{g/L}$

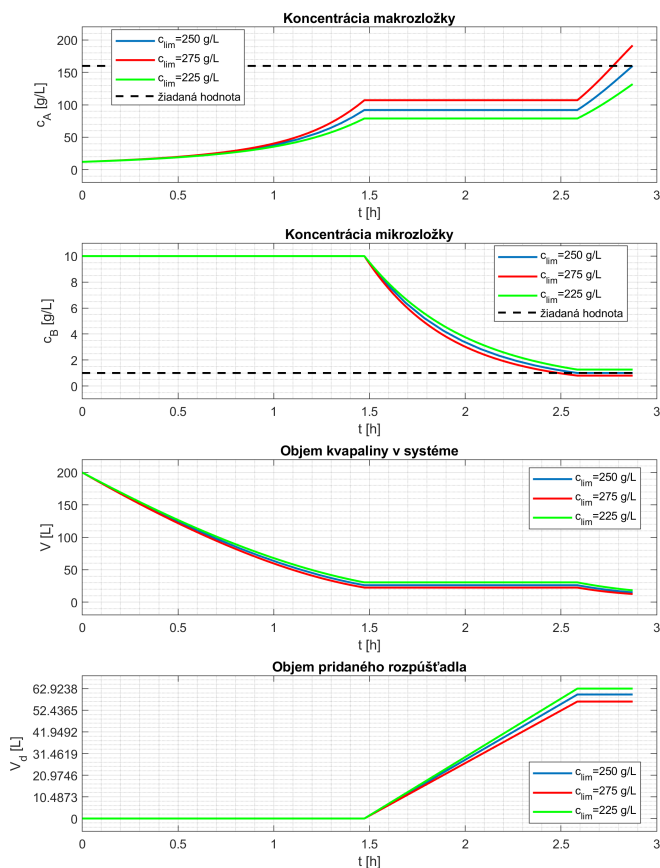
	MBT režim	MDC režim	EM režim
c_A^* [g/L]	101,6	270,71	236,57
čas vsádzky [h]	2,67	20,84	4,33
spotreba rozpúšťadla [L]	54,58	21,84	24,22
náklady [€]	438,43	390,54	228,68

3.1.2.1 Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov

Ako sme spomenuli, najprv sme vykonali simulácie na základe vypočítaných časových intervalov pre jednotlivé režimy prevádzky. Prirodzene, ak použijeme fixné časy, tak nie je možné presne dosiahnuť žiadané finálne koncentrácie. Otázkou však bolo, k akému zhoršeniu optimálneho riešenia dôjde a ako veľmi sa finálne koncentrácie budú líšiť od žiadaných. Za horšiu situáciu sme považovali stav, kedy je finálna koncentrácia makrozložky nižšia než žiadaná a finálna koncentrácia mikrozložky vyššia než žiadaná. Pracovné postupy boli nasledovné:

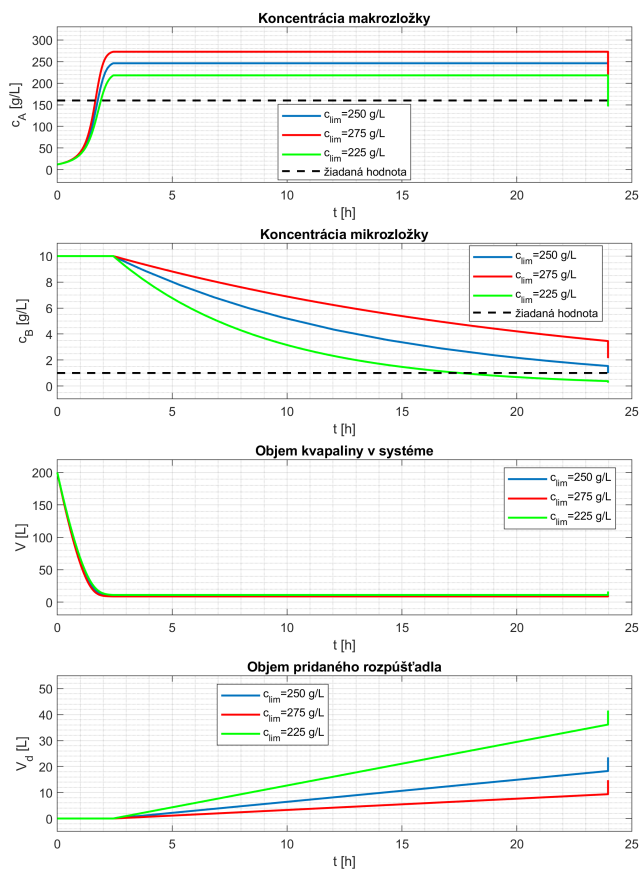
- pre MBT:
 1. koncentračný režim po dobu 5 304 s
 2. CVD režim po dobu 4 004 s
 3. koncentračný režim po dobu 1 039 s
- pre MDC:
 1. koncentračný režim po dobu 8 778 s
 2. CVD režim po dobu 77 621 s
 3. pridanie 5,25 L čistého rozpúšťadla
- pre EM:
 1. koncentračný režim po dobu 7 256 s
 2. CVD režim po dobu 9 910 s
 3. pridanie 3,84 L čistého rozpúšťadla

Na obrázku 3.8 je možné vidieť priebeh simulácie pre MBT režim. Zvýšená hodnota limitujúcej koncentrácie spôsobila zvýšený tok cez membránu. Z toho dôvodu koncentrácia makrozložky narastala rýchlejšie a koncentrácia mikrozložky klesala rýchlejšie. Finálna hodnota koncentrácie makrozložky bola $c_{A,f} = 191,63$ g/L, finálna koncentrácia mikrozložky bola $c_{B,f} = 0,80$ g/L. Naopak, ak bola $c_{lim} = 225$ g/L, tak bola hnacia sila procesu menšia a žiadané koncentrácie $c_{A,f}$ a $c_{B,f}$ neboli dosiahnuté ($c_{A,f} = 131,92$ g/L, $c_{B,f} = 1,26$ g/L).



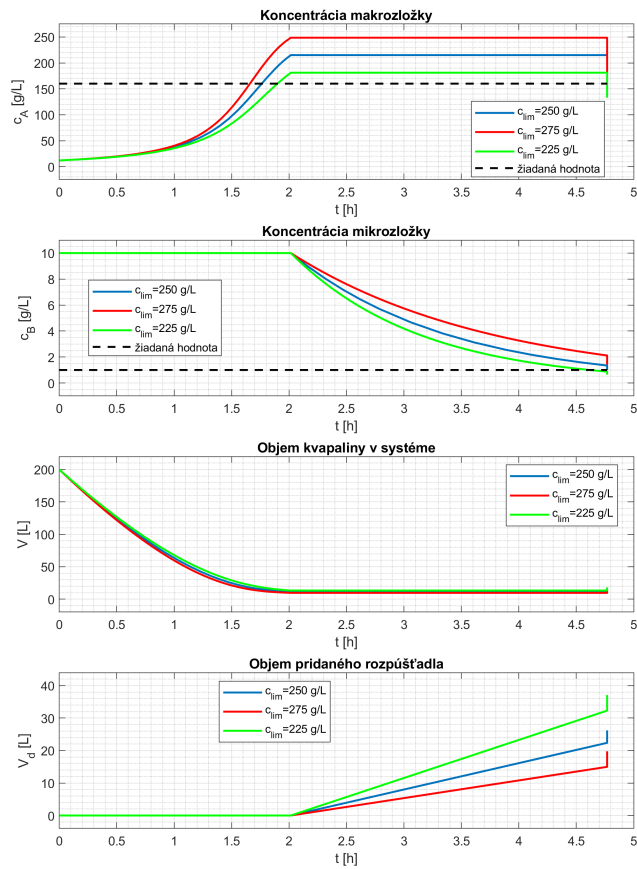
Obr. 3.8: Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov - režim minimálneho času vsádzky

V prípade MDC režimu (obr. 3.9) simulácia začala koncentračným režimom. Pri $c_{\text{lim}} = 275$ g/L sme za daný čas dosiahli najvyššiu hodnotu koncentrácie. Naopak, pri $c_{\text{lim}} = 225$ g/L bola dosiahnutá koncentrácia proteínov najnižšia. Po ukončení koncentračného módu sme začali znižovať koncentráciu nečistôt pomocou CVD. Tu nastal určitý zaujímavý jav. Tok cez membránu závisí od pomeru limitujúcej koncentrácie ku koncentrácii makrozložky (rovnica 2.22). V prípade $c_{\text{lim}}=275$ g/L sme sa najviac priblížili ku limitujúcej koncentrácii a keďže ich pomer bol nízky, tak tok cez membránu bol veľmi obmedzený a koncentrácia mikrozložky klesala len veľmi pozvoľne, a žiadaná hodnota $c_{B,f}$ nebola dosiahnutá. Naopak, tým že v prípade $c_{\text{lim}} = 225$ g/L narastala koncentrácia makrozložky pomalšie, tak výsledný pomer c_{lim}/c_A bol väčší, a teda bol väčší aj prietok kvapaliny cez membránu. V konečnom dôsledku bola finálna koncentrácia nečistôt ešte nižšia, než žiadaná. S väčším prietokom cez membránu však nevyhnutne súvisí spotreba rozpúšťadla, ktorá bola vyššia o 71,6 % (41,60 L namiesto 24,22 L).



Obr. 3.9: Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov - režim minimálnej spotreby rozpúšťadla

V prípade ekonomického režimu (obr. 3.10) nastala obdobná situácia ako v prípade MDC. Pri koncentračnom režime bola v prípade $c_{lim} = 275$ g/L dosiahnutá najvyššia koncentrácia makrozložky, čo v konečnom dôsledku obmedzilo prietok cez membránu a žiadaná hodnota mikrožložky nebola dosiahnutá. Nakoľko čas vsádzky bol konštantný, tak rozdiel v nákladoch spočíval v rozdielnej spotrebe rozpúšťadla. Tá bola najvyššia v prípade $c_{lim} = 225$ g/L, kde boli celkové náklady 322,5 €, oproti 273,42 €, ktoré sme schopní dosiahnuť, ak poznáme hodnotu c_{lim} .



Obr. 3.10: Riadenie na základe vypočítaných časových intervalov - ekonomický režim

Tabuľka 3.6: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe vypočítaných časových intervalov s $c_{lim} = 275$ g/L

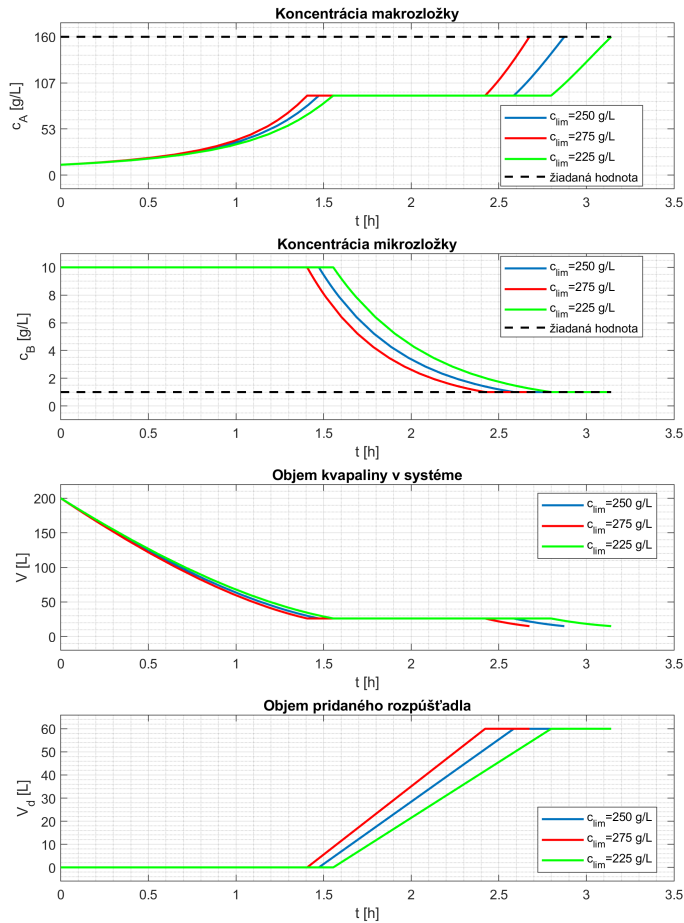
	MBT režim	MDC režim	EM režim
čas vsádzky [h]	2,87	23,97	4,77
spotreba rozpúšťadla [L]	56,65	14,75	19,78
náklady [€]	456,16	371,41	186,78
$c_{A,f}$ [g/L]	191,63	169,12	166,06
$c_{B,f}$ [g/L]	0,80	2,14	1,41

Tabuľka 3.7: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe vypočítaných časových intervalov s $c_{lim} = 225$ g/L

	MBT režim	MDC režim	EM režim
čas vsádzky [h]	2,87	23,97	4,77
spotreba rozpúšťadla [L]	62,92	41,56	37,09
náklady [€]	503,20	572,47	330,05
$c_{A,f}$ [g/L]	131,92	146,32	132,93
$c_{B,f}$ [g/L]	1,26	0,25	0,62

3.1.2.2 Riadenie na základe hodnoty koncentrácií

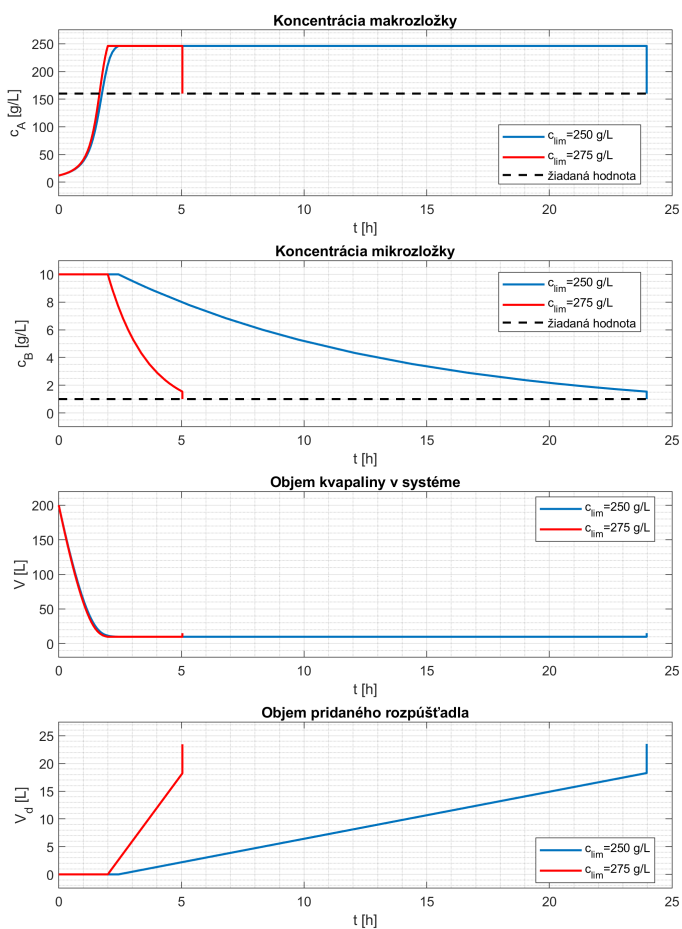
Najprv bola vykonaná simulácia pre problém minimalizácie času vsádzky (obr. 3.11). Zvýšenie limitujúcej koncentrácie spôsobilo, že každý z krokov prevádzky trval kratšiu dobu. Konečný čas bol 2,68 h. V prípade, že by sme mali informáciu o skutočnej hodnote c_{lim} by sme boli schopní dosiahnuť čas vsádzky 2,67 h. V tomto prípade došlo len k miernemu predĺženiu času oproti optimálnemu riešeniu. Naopak, ak bola hodnota limitujúcej koncentrácie $c_{lim} = 225$ g/L, tak sa celkový čas predĺžil na 3,14 h. Najkratší čas, aký je za danej limitujúcej koncentrácie možné dosiahnuť, je 3,13 h, takže ani v prípade, keď bola odhadnutá koncentrácia vyššia než skutočná, nedošlo k výraznému zhoršeniu riadenia.



Obr. 3.11: Riadenie na základe merania koncentrácií - režim minimálneho času vsádzky

Oveľa väčší vplyv mala limitujúca koncentrácia na čas vsádzky pri režime minimálnej spotreby rozpúšťadla (obr. 3.12). Proces trval v prípade $c_{lim}=250$ g/L 24 hodín, pri zvýšení tejto koncentrácie klesol celkový čas na 5,04 h. Spotreba rozpúšťadla bola 23,46 L. Ak by sme však mali informáciu o reálnej hodnote limitujúcej koncentrácie, boli by sme sa schopní dostať na spotrebu rozpúšťadla 21,84 L, čo je úspora rozpúšťadla

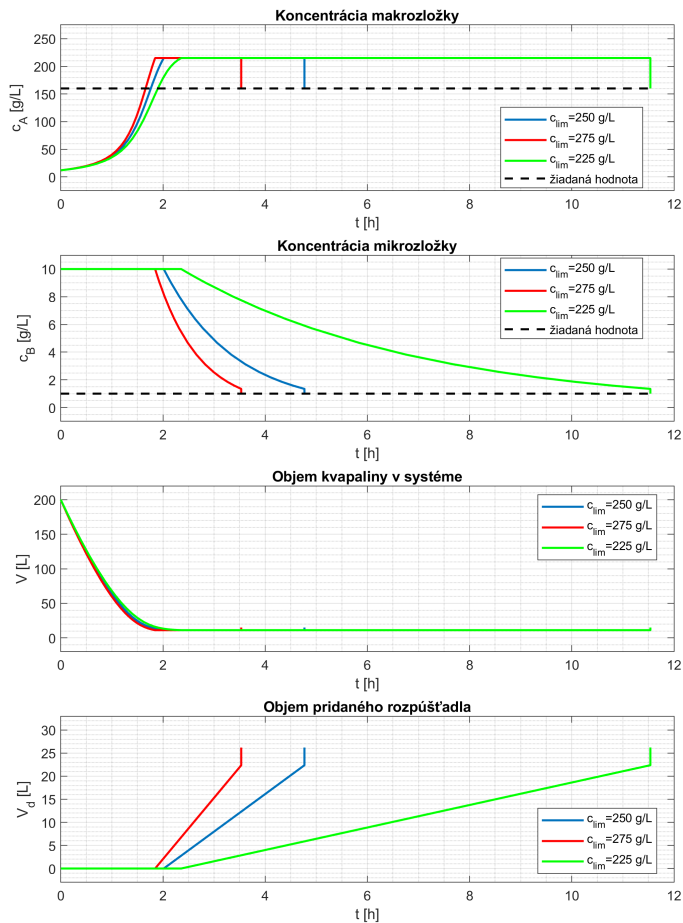
7,41 %. V prípade $c_{lim}=225$ g/L bola optimálna koncentrácia vyššia než limitujúca koncentrácia. Z toho dôvodu koncentráciu c_A^* nebolo možné dosiahnuť.



Obr. 3.12: Riadenie na základe merania koncentrácií - minimálna spotreba rozpúšťadla

Ako posledný sme simulovali režim minimalizácie nákladov (obr. 3.13). Rozdiel v

nákladoch spočíval hlavne v rozdielnej dĺžke času vsádzky. Ten bol najkratší v prípade $c_{lim} = 275$ g/L (3,53 h), čo znamenalo zároveň najnižšie náklady (235,0 €). Táto hodnota nie je až tak vzdialená od tej, ktorú sme schopní dosiahnuť pri znalosti skutočnej hodnoty c_{lim} (228,68 €). Pri $c_{lim} = 225$ g/L bol celkový čas procesu 11,48 h, čo znamenalo celkové náklady 321,56 €. V prípade znalosti skutočnej hodnoty c_{lim} sme schopní vykonať vsádzku za 273,42 €.



Obr. 3.13: Riadenie na základe merania koncentrácií - ekonomický režim

Tabuľka 3.8: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe hodnoty koncentrácií s $c_{lim} = 275$ g/L

	MBT režim	MDC režim	EM režim
čas vsádzky [h]	2,68	5,04	3,53
spotreba rozpúšťadla [L]	60,06	23,47	26,20
náklady [€]	479,56	230,84	234,95

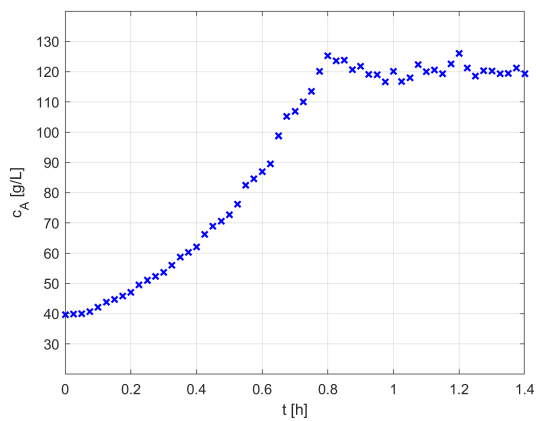
Tabuľka 3.9: Porovnanie jednotlivých režimov prevádzky pre riadenie na základe hodnoty koncentrácií s $c_{lim} = 225$ g/L

	MBT režim	MDC režim	EM režim
čas vsádzky [h]	3,14	-	11,48
spotreba rozpúšťadla [L]	60,06	-	26,22
náklady [€]	484,65	-	321,56

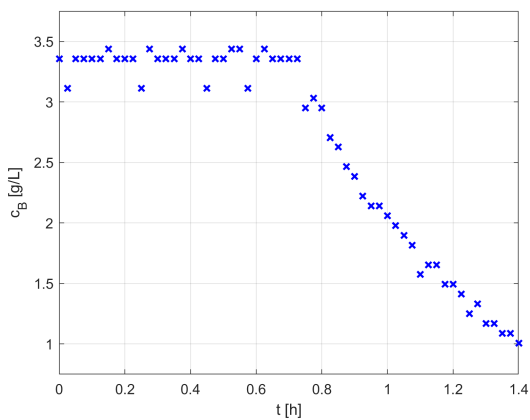
Ak by sme mali porovnať tieto dve zvolené stratégie, tak samozrejme, vhodnejší prístup je riadenie na základe informácie o hodnote koncentrácií, nakoľko pri ňom sme schopní dosiahnuť želané hodnoty koncentrácií. Výnimku tvorí len situácia v prípade MDC režimu, kedy je odhadovaná hodnota limitujúcej koncentrácie vyššia, než skutočná.

3.2 Vplyv šumu na riadenie

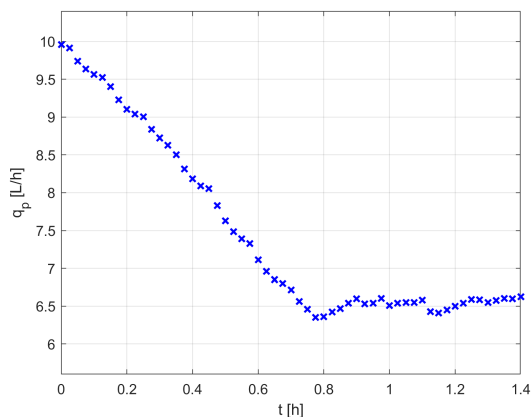
V predchádzajúcej kapitole sme ukázali, ako správne stanovenie limitujúcej koncentrácie ovplyvňuje prevádzku procesu. Vykonané simulácie však neuvažovali šum, ktorý má významný vplyv na to, ako presne sme schopní určiť limitujúcu koncentráciu. Dáta, na základe ktorých by bolo možné zistiť vlastnosti šumu, pochádzali z prípadovej štúdie zdokumentovanej v práci Sharma a kol. (2018) (31).



Obr. 3.14: Experimentálne dáta - závislosť c_A od času

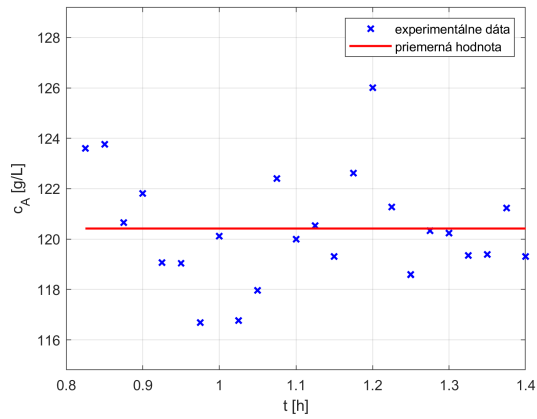


Obr. 3.15: Experimentálne dáta - závislosť c_B od času

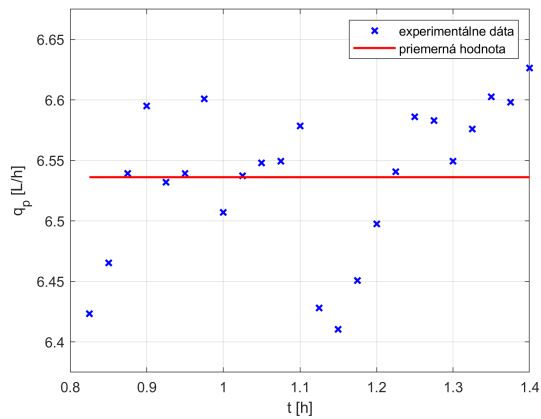


Obr. 3.16: Experimentálne dáta - závislosť q_p od času

Ak sa pozrieme na obr. 3.14, výraznejší šum možno pozorovať pri CVD režime. Nakoľko nemáme presné informácie o experimente, môžeme len odhadnúť, čo spôsobilo tento jav. Jedným z možných vysvetlení je, že nakoľko sa koncentrácia makrozložky určuje na základe výšky hladiny v zásobníku, ktorá v priebehu koncentračného režimu klesá, postupom času narastá vplyv premiešavania zmesi v zásobníku. Každopádne, z toho dôvodu sme na odhad šumu zvolili dva rôzne prístupy. Jedna možnosť, ako zistiť maximálnu a minimálnu hodnotu šumu, bola použiť dáta z CVD režimu. Nakoľko počas CVD by mala byť koncentrácia makrozložky a prietok permeátu konštantné, šum sme získali tak, že sme od dát odpočítali ich priemernú hodnotu.

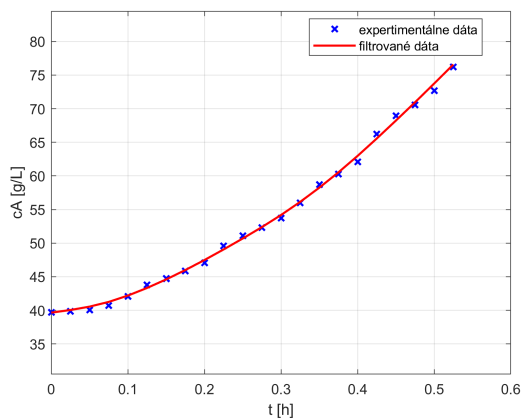


Obr. 3.17: Hodnoty c_A získané počas CVD režimu

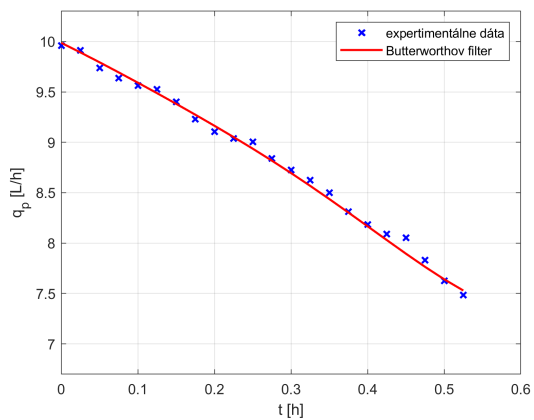


Obr. 3.18: hodnoty q_p získané počas CVD režimu

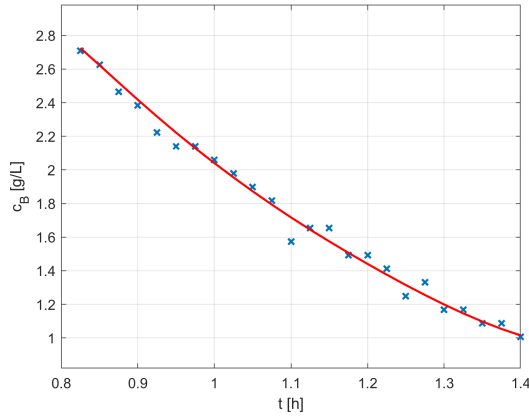
V prípade dát získaných počas koncentračného režimu sme dáta filtrovali pomocou Butterworthovho filtra 2. rádu. Šum sme získali ako rozdiel nameraných a filtrovaných údajov.



Obr. 3.19: hodnoty c_A získané počas C režimu



Obr. 3.20: hodnoty q_p získané počas C režimu



Obr. 3.21: hodnoty c_B získané počas CVD režimu

Problematické bolo určenie šumu v prípade mikrozložky, nakoľko ak sa pozrieme na dáta získané počas koncentračného režimu, vidíme, že šum nie je normálne distribuovaný. Z tohto dôvodu sme na modelovanie šumu v prípade mikrozložky použili len dáta z CVD režimu. Na modelovanie šumu sme využili funkciu *randn*, ktorá sa využíva na generovanie pseudonáhodných čísel s normálnou distribúciou. Cieľom bolo vytvoriť taký vektor náhodných čísel, ktorého minimálna a maximálna hodnota zodpovedali minimálnej a maximálnej hodnote šumu získaného z nameraných dát. V prípade prietoku sa maximálna a minimálna hodnota šumu výrazne nelíšili, tým pádom sme použili len jednu variantu. V prípade koncentrácie makrozložky sa však potvrdil náš predpoklad a ukázalo sa, že počas CVD režimu bol šum skutočne väčší. Preto sme v nasledujúcich simuláciách uvažovali so šumom s dvomi rozličnými maximálnymi hodnotami. V rámci tejto práce sme uvažovali normálne rozdelenie šumu:

$$\xi \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2) \quad (3.5)$$

kde μ je stredná hodnota šumu a σ^2 je rozptyl šumu. Výsledné hodnoty šumu, použité v ďalších simuláciách boli nasledované

- $\xi(c_{A,1}) \sim \mathcal{N}(0; 1,99)$ [g/L]
- $\xi(c_{A,2}) \sim \mathcal{N}(0; 0,159)$ [g/L]
- $\xi(c_B) \sim \mathcal{N}(0; 9,34 \times 10^{-4})$ [g/L]
- $\xi(q_p) \sim \mathcal{N}(0; 1,24 \times 10^{-3})$ [L/h]

Po získaní odhadu maximálnej hodnoty šumu sme pristúpili k ďalšej sérii simulácií. Uvažovali sme nasledujúci prípad. Limitujúca koncentrácia aj koeficient prestupu látky závisia od pracovných podmienok (teplota, transmembránový tlak). Tým pádom je vhodné v prípade potreby aktualizovať parametre modelu, nanovo vyriešiť rovnicu 2.53 a pracovať s opravenými hodnotami optimálnej koncentrácie. V nasledujúcich simuláciách sme preto overovali, aký vplyv má šum na odhad parametrov. Na určenie limitujúcej koncentrácie sme zbierali dáta počas koncentračného režimu po dobu 30 minút. Predpokladali sme, že množstvo získaných dát je dostatočne veľké na uskutočnenie odhadu limitujúcej koncentrácie OLS metódou. Zároveň je málo pravdepodobné, že by hoci aj v prípade MBT optimálna koncentrácia vyžadovala prepnutie z C režimu na CVD režim. Simuláciu sme zopakovali 100-krát, aby sme získali relevantné štatistické údaje. Vzorkovacia frekvencia bola $T_s = 30$ s

V prvej sérii simulácií sme uvažovali, že poznáme hodnotu koeficientu prestupu látky. V tom prípade možno limitujúcu koncentráciu vypočítať ako:

$$c_{\text{lim}} = \exp\left(\frac{\beta_0}{kA}\right) \quad (3.6)$$

Výsledky sú zaznamenané v tabuľkách 3.10 a 3.11 Prvé dva riadky označujú SNR (*signal-to-noise ratio*) pre koncentráciu makrozložky a prietok permeátu. SNR vyjadruje pomer sumy štvorcov magnitudy signálu a sumy štvorcov magnitud šumu. SNR bol zistený pomocou funkcie Matlabu *snr*. V ďalších troch riadkoch sa nachádza priemerná, najnižšia a najvyššia hodnota limitujúcej koncentrácie, získaná metódou najmenších štvorcov. V poslednom riadku sa nachádza interval spoľahlivosti pre určenie hodnoty c_{lim} vypočítaný ako:

$$c_{\text{lim}} = \frac{[\beta_{0,\text{min}}; \beta_{0,\text{max}}]}{kA} \quad (3.7)$$

$\beta_{0,\text{min}}$ a $\beta_{0,\text{max}}$ boli určené pomocou funkcie *regress*.

Ako môžeme vidieť v tabuľke 3.10, hodnoty limitujúcej koncentrácie, zistené pomocou metódy najmenších štvorcov, sú výrazne nižšie, než bola skutočná hodnota limitujúcej koncentrácie. V tabuľke 3.11 sú zaznačené hodnoty v prípade nižšieho šumu.

V ďalšej sérii simulácií sme uvažovali situáciu, kedy nepoznáme ani hodnotu koeficientu prestupu látky, takže c_{lim} aj k sú určené na základe lineárnej regresie. Inak podmienky simulácie ostali rovnaké ako v predchádzajúcich simuláciách. Výsledky sú zaznamenané

Tabuľka 3.10: Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri známej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,1)$

Parameter	hodnota
$\text{SNR}(c_A)$ [dB]	20,72
$\text{SNR}(q_p)$ [dB]	72,65
c_{lim} (priemer) [g/L]	105,56
c_{lim} (min) [g/L]	79,52
c_{lim} (max) [g/L]	146,06
c_{lim} (interval)	76,44 - 146,01

Tabuľka 3.11: Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri známej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,2)$

Parameter	hodnota
$\text{SNR}(c_A)$ [dB]	31,93
$\text{SNR}(q_p)$ [dB]	72,51
c_{lim} (priemer) [g/L]	225,94
c_{lim} (min) [g/L]	193,86
c_{lim} (max) [g/L]	273,05
c_{lim} (interval)	198,36 - 257,41

v tabuľkách 3.12 a 3.13. Limitujúca koncentrácia a koeficient prestupu látky boli vypočítané nasledovne:

$$k = \frac{-\beta_1}{A} \quad (3.8a)$$

$$c_{\text{lim}} = \exp\left(\frac{\beta_0}{-\beta_1}\right) \quad (3.8b)$$

Interval spoľahlivosti pre k bol vypočítaný ako:

$$k = \frac{[-\beta_{1,\text{max}}; -\beta_{1,\text{min}}]}{A} \quad (3.9)$$

$\beta_{1,\text{max}}$ v tomto prípade predstavuje menej záporné číslo. V prípade limitujúcej koncentrácie sú uvedené dva intervaly spoľahlivosti. Prvý je počítaný ako:

$$c_{\text{lim}} = \exp\left(\frac{[\beta_{0,\text{min}}; \beta_{0,\text{max}}]}{[-\beta_{1,\text{min}}; -\beta_{1,\text{max}}]}\right) \quad (3.10)$$

Druhý interval spoľahlivosti pre c_{lim} bol vypočítaný ako:

$$c_{\text{lim}} = \exp\left(\frac{[\beta_{1,\text{min}}; \beta_{1,\text{max}}]}{\beta_0}\right) \quad (3.11)$$

Prvý interval spoľahlivosti uvažuje takú kombináciu intervalov spoľahlivosti pre β_0, β_1 , ktorá vo výsledku spôsobí najnižšiu a najvyššiu možnú hodnotu c_{lim} . Druhý interval spoľahlivosti však lepšie zodpovedá simulačne zisteným maximálnym a minimálnym hodnotám c_{lim} .

Ako môžeme vidieť v tabuľke 3.12, pri vyššej hodnote šumu koncentrácie makrozložky sú vypočítané hodnoty c_{lim} niekoľkonásobne vyššie, ako je jej skutočná hodnota. Použitie takejto hodnoty limitujúcej koncentrácie by spôsobilo situáciu opísanú v predchádzajúcej kapitole, pre prípad, že je vypočítaná optimálna koncentrácia vyššia než limitujúca.

Tabuľka 3.12: Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri neznámej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A, 1)$

Parameter	hodnota
SNR(c_A) [dB]	16,72
SNR(q_p) [dB]	72,56
k (priemer) [m/s $\times 10^{-5}$]	0,683
k (min) [m/s $\times 10^{-5}$]	0,579
k (max) [m/s $\times 10^{-5}$]	0,800
k (interval)[m/s $\times 10^{-5}$]	0,561 - 0,805
c_{lim} (priemer) [g/L]	983,04
c_{lim} (min) [g/L]	513,76
c_{lim} (max) [g/L]	1 875,86
c_{lim} (interval)	227,84- 9 021,21
c_{lim} (interval 2)	602,73 - 1 609,76

V tabuľkách 3.14 a 3.15 môžeme vidieť, že hoci intervaly spoľahlivosti sa oproti vzorkovacej frekvencii $T_s = 30$ s zúžili, samotná hodnota limitujúcej koncentrácie ostáva príliš vysoká na to, aby ju bolo možné použiť. Problémom je pravdepodobne skutočnosť, že hoci distribúcia šumu je normálna pre koncentráciu, toto isté sa nedá povedať o prirodzenom logaritme koncentrácie. Môžeme konštatovať, že v našom prípade je 30 minút príliš málo na stanovenie limitujúcej koncentrácie. Usúdili sme, že buď by bolo vhodné zmeniť metódu regresie, ktorá by zahrňovala aj neurčitosti nezávislej premennej, alebo použiť variabilný čas identifikácie. Ako sofistikovanejšiu regresnú metódu sme použili metódu totálnych najmenších štvorcov. Úlohu TLS sme implementovali ako nasledovný optimalizačný problém:

$$\min_{\hat{x}_i, \beta_0, \beta_1} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_y^2} + \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \hat{x}_i)^2}{\sigma_x^2} \quad (3.12a)$$

$$\text{s.t: } \hat{y}_i = a\hat{x}_i + b; \quad \forall i \quad (3.12b)$$

Na zápis problému (3.12a) do Matlabu sme použili toolbox YALMIP (19). Problémom je však opäť vyššie spomenutý fakt, že hoci poznáme rozptyl šumu pre koncentráciu, nedá sa to isté tvrdiť o rozptyle šumu pre logaritmus koncentrácie. Napriek tomu sme skúsili aplikovať túto metódu tak, že sme miesto rozptylu šumu použili rozptyl

Tabuľka 3.13: Stanovenie limitujúcej koncentrácie pri neznámej hodnote koeficientu látky a hodnote šumu $\xi(c_A,2)$

Parameter	hodnota
SNR(c_A) [dB]	16,77
SNR(q_p) [dB]	72,48
$k(\text{priemer})$ [m/s $\times 10^{-5}$]	0,966
$k(\text{min})$ [m/s $\times 10^{-5}$]	0,891
$k(\text{min})$ [m/s $\times 10^{-5}$]	1,025
k (interval)[m/s $\times 10^{-5}$]	0,919 - 1,014
c_{lim} (priemer) [g/L]	276,78
c_{lim} (min) [g/L]	232,30
c_{lim} (max) [g/L]	349,57
c_{lim} (interval) [g/L]	187,74 - 425,72
c_{lim} (interval 2)[g/L]	242,37 - 316,12

Tabuľka 3.14: Vplyv vzorkovacej frekvencie na odhad limitujúcej koncentrácie pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$

T_s [s]	$k(\text{priemer})$ [m/s $\times 10^{-5}$]	$k(\text{min})$ [m/s $\times 10^{-5}$]	$k(\text{max})$ [m/s $\times 10^{-5}$]	$c_{\text{lim}}(\text{priemer})$ [g/L]	$c_{\text{lim}} \text{ min}$ [g/L]	$c_{\text{lim}} \text{ max}$ [g/L]
1	0,662	0,638	0,684	1 047,38	912,31	1 215,67
5	0,662	0,624	0,705	1 055,33	795,54	1 349,82
10	0,667	0,590	0,78	1 045,06	542,04	1 741,59
60	0,689	0,525	0,892	975,48	343,11	3 154,19

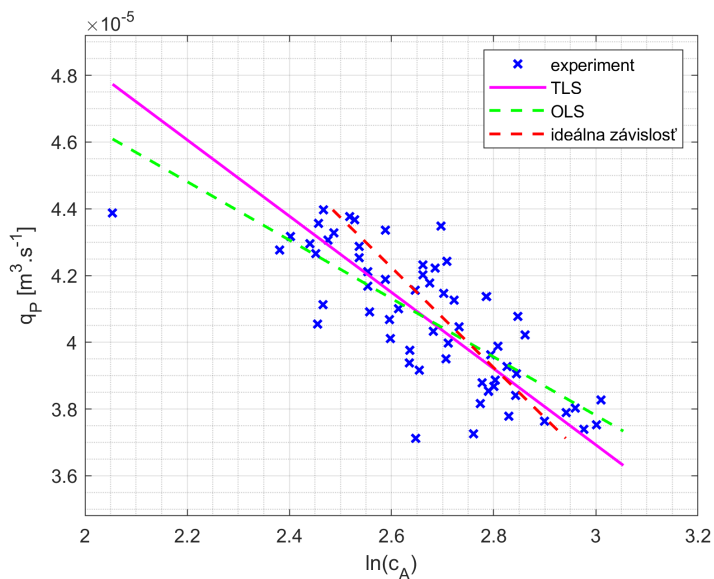
Tabuľka 3.15: Vplyv vzorkovacej frekvencie na odhad limitujúcej koncentrácie pri hodnote šumu $\xi(c_A, 2)$

T_s [s]	k priemer [g/L]	k (min)	k (max)	c_{lim} (priemer) [g/L]	c_{lim} min [g/L]	c_{lim} max [g/L]
1	0,961	0,949	0,972	280,13	270,78	290,45
5	0,963	0,938	0,998	278,43	251,28	301,67
10	0,962	0,930	0,990	279,90	256,93	308,68
60	0,963	0,890	1,071	280,29	208,23	354,13

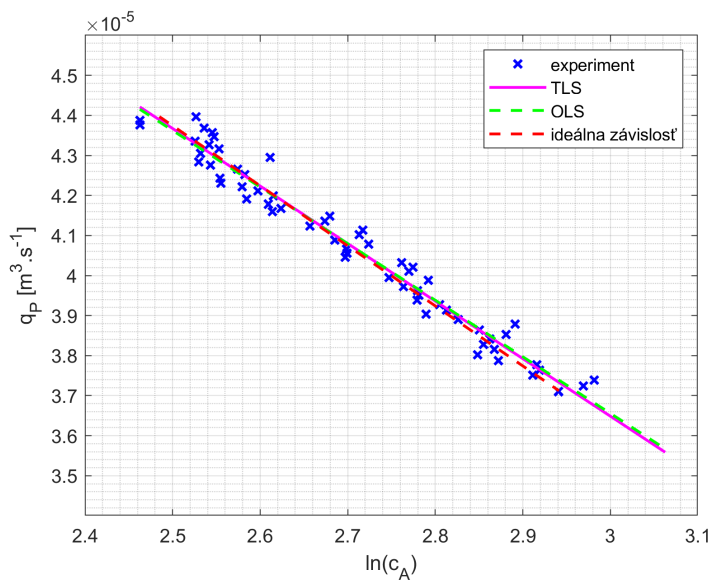
samotného prietoku a logaritmu koncentrácie, nie ich šumov. Nakoľko má problém (3.12a) nelineárne ohraňovania, na riešenie bol použitý solver 'fmincon'. Výsledky je možné vidieť v tabuľke 3.16. V prípade vyššej hodnoty šumu bola priemerná hodnota c_{lim} 484,20 g/L. Táto hodnota je stále príliš vzdialená skutočnej hodnote limitujúcej koncentrácie, je však výrazne lepšia, než priemerná hodnota získaná OLS metódou (983,04 g/L). V prípade nižšej hodnoty šumu bola priemerná zistená hodnota limitujúcej koncentrácie 262,83 g/L. Takáto hodnota už patrí do 10% okolia reálnej hodnoty c_{lim} . Riešenie TLS takýmto spôsobom však prináša aj dve významné nevýhody. Nakoľko má problém (3.12a) nelineárne ohraňovania, solver *fmincon* občas nenájde globálne minimum, čo vyústí do veľmi nízkej hodnoty limitujúcej koncentrácie. Takýto jav nastáva približne v 10 - 20 % prípadov. Zároveň, čím väčší je počet dát, tým viac je v probléme (3.12a) viac optimalizovaných premenných, čím sa predlžuje čas potrebný na výpočet. Preto je aplikácia TLS takýmto spôsobom výhodná len pre malé vzorky dát, zároveň sa nedá použiť na málo výkonnom hardvéri, akým sú napríklad programovateľné logické regulátory (PLC).

Tabuľka 3.16: Metóda totálnych najmenších štvorcov

	$\xi(c_A, 2)$	$\xi(c_A, 1)$
c_{lim} (priemer)	262,83	484,20
c_{lim} (min)	227,14	292,86
c_{lim} (max)	295,70	812,46



Obr. 3.22: Porovnanie metód lineárnej regresie pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$

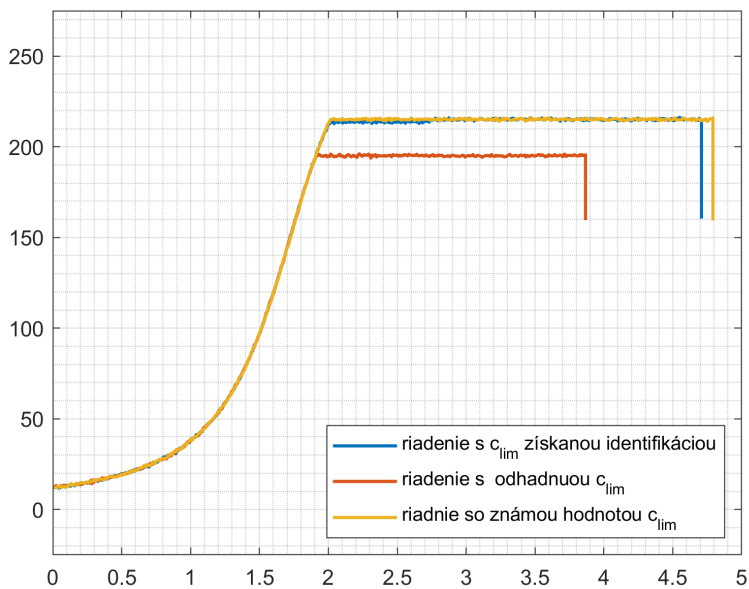


Obr. 3.23: Porovnanie metód lineárnej regresie pri hodnote šumu $\xi(c_A,2)$

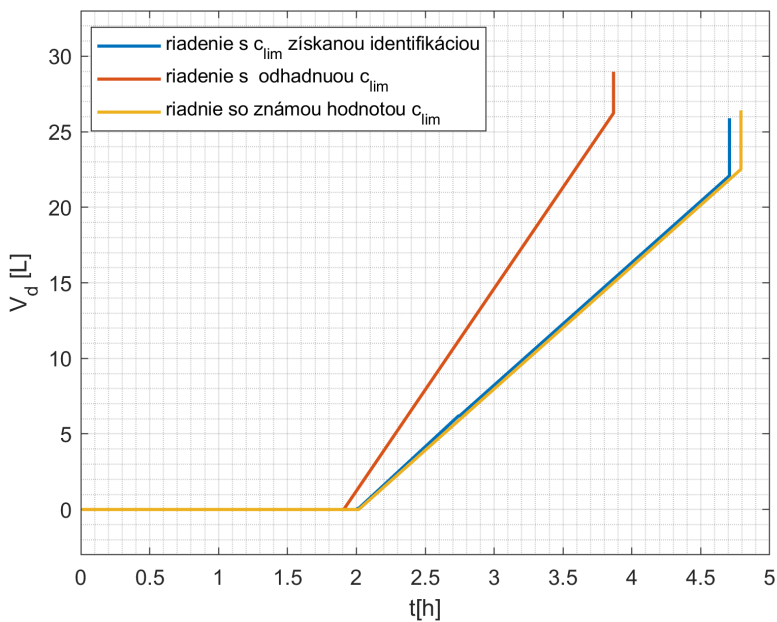
Tabuľka 3.17: Porovnanie rozličných prístupov k riadeniu pri hodnote šumu hodnote šumu $\xi(c_{A,2})$

	riadenie s odhadnutou hodnotou c_{lim}	riadenie s identifikovanou hodnotou c_{lim}	riadenie so známou hodnotou c_{lim}
$c_{A,f}$ [g/L]	160,40	159,42	159,56
$c_{B,f}$ [g/L]	1,03	0,97	0,99
čas vsádzky [h]	3,93	4,47	4,79
Spotreba rozpúšťadla [L]	25,89	28,97	26,41
celkové náklady [€]	245,02	259,01	249,84

Ďalšia stratégia, ktorú sme vyskúšali, bola nasledovná. Predpokladáme, že s postupujúcim časom prevádzky sa bude zlepšovať odhad limitujúcej koncentrácie získaný OLS metódou. Výhodou OLS je nízka výpočtová náročnosť, vďaka ktorej nie je problém zistiť parametre regresie aj počas vysokej frekvencie vzorkovania. Zároveň ani vyhodnotenie intervalov spoľahlivosti nie je výpočtovo náročný úkon. Na začiatku experimentu vypočítame optimálnu koncentráciu na základe odhadnutej hodnoty c_{lim} . Priebežne vyhodnocujeme tak hodnotu limitujúcej koncentrácie získanú OLS, ako aj intervaly spoľahlivosti. V okamihu, keď je rozdiel medzi hornou a dolnou hranicou intervalu spoľahlivosti menší ako určitá hodnota (v prípade našej simulácie sme sa rozhodli pre $\Delta \leq 10$), použijeme na výpočet optimálnej koncentrácie identifikovanú hodnotu c_{lim} . Pre nasledujúci experiment sme zvolili ekonomický režim, $T_s = 30$ s a odhadnutú hodnotu limitujúcej koncentrácie nižšiu, než skutočnú (odhad $c_{lim} = 225$ g/L). Simulácia bola vykonaná tak pre $\xi(c_{A,1})$, ako aj $\xi(c_{A,2})$. Výsledky sú zobrazené v tabuľkách 3.17 a 3.18.



(a) koncentrácia makrozložky



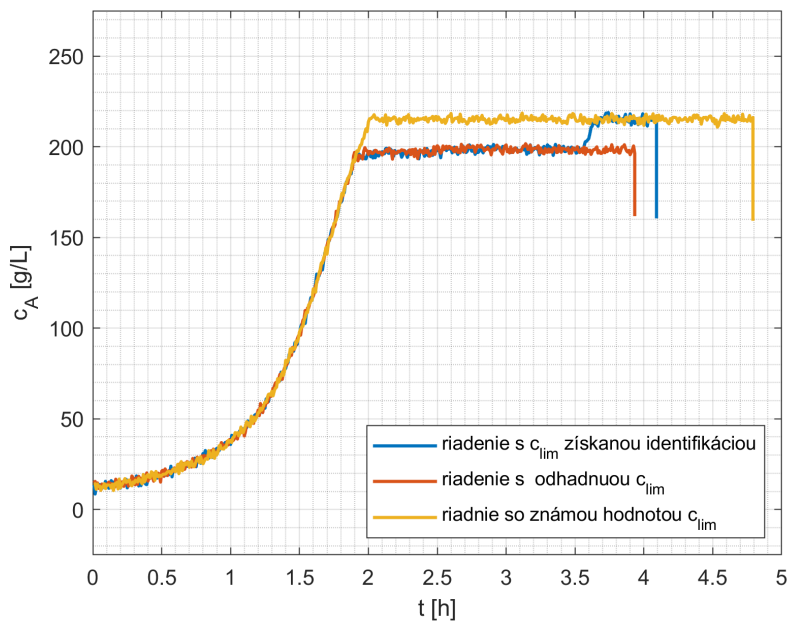
(b) objem pridaného rozpúšťadla

Obr. 3.24: Riadenie s priežnou identifikáciou c_{lim} pri hodnote šumu $\xi(c_A, 2)$

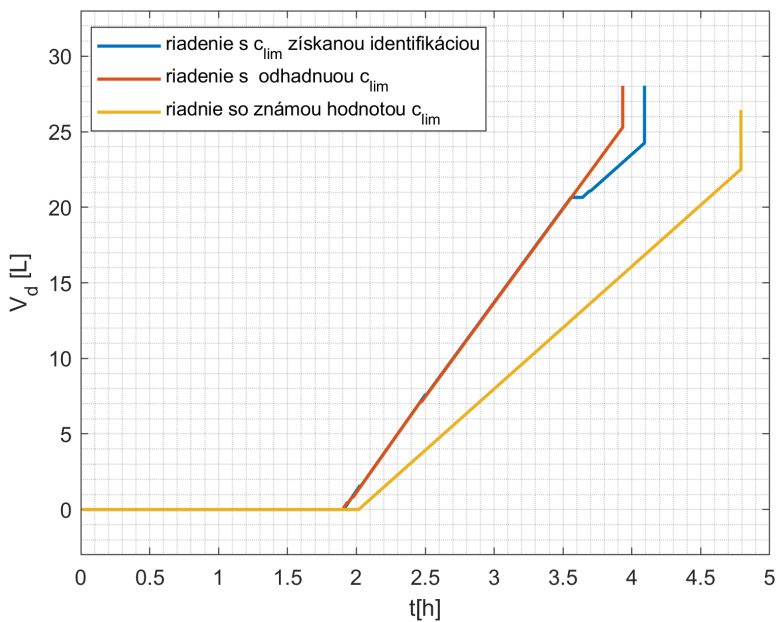
V prípade nižšej hodnoty šumu koncentrácie makrozložky môžeme vidieť, že vďaka opätovnej identifikácii sme schopní dosiahnuť podobné výsledky, ako v prípade známej hodnoty c_{lim} . Celkové náklady sú v tomto prípade vyššie len o 1,96 %. V prípade riadenia s odhadnutou hodnotou c_{lim} sú náklady vyššie o 5,71 %. Čo môžeme zároveň vidieť je, že šum znemožňuje dosiahnutie presnej finálnej koncentrácie $c_{A,f}$, nakoľko na výpočet zriedovacieho objemu je použitá hodnota koncentrácie makrozložky obsahujúca šum. V prípade vyššej hodnoty šumu môžeme priamo pozorovať, kedy dosiahne odhad limitujúcej koncentrácie dostatočnú presnosť a regulátor začne využívať identifikovanú hodnotu (obrázok 3.25). V tomto prípade však môžeme vidieť, že priebežná identifikácia parametrov priniesla len zanedbateľné zníženie celkových nákladov.

Tabuľka 3.18: Porovnanie rozličných prístupov k riadeniu pri hodnote šumu $\xi(c_{A,1})$

	riadenie s odhadnutou hodnotou c_{lim}	riadenie s identifikovanou hodnotou c_{lim}	riadenie so známou hodnotou c_{lim}
$c_{A,f}$ [g/L]	160,52	161,76	159,22
$c_{B,f}$ [g/L]	0,99	1,01	0,98
čas vsádzky [h]	4,09	3,93	4,79
Spotreba rozpúšťadla [L]	28,05	28,04	26,43
celkové náklady [€]	254,55	252,75	249,98



(a) koncentrácia makrozložky



(b) objem pridaného rozpúšťadla

Obr. 3.25: Riadenie s priebežnou identifikáciou c_{lim} pri hodnote šumu $\xi(c_A,1)$

3.3 NMPC

V poslednej časti práce sme sa zaoberali možnosťou použitia nelineárneho prediktívneho riadenia na optimálnu prevádzku procesu. V prípade nášho optimalizačného problému nie je možné použiť klasické Sh-NMPC, nakoľko sme použili formuláciu OCP s voľným koncovým časom. Napriek tomu sme sa rozhodli vyskúšať online optimalizáciu procesu, ktorá má určité prvky podobné s Sh-NMPC. Tak ako v prípade Sh-NMPC, bola opakovane počítaná sekvencia akčných zásahov. Optimalizačný problém, riešenie MPC, mal tvar:

$$\min_{\alpha} p_t t_f + p_d \int_0^{t_f} \alpha q_p \quad (3.13)$$

s.t:

$$\dot{c}_i = \frac{c_i}{V} (R_i - \alpha) q_p \quad (3.14)$$

$$\dot{V} = (\alpha - 1) q_p \quad (3.15)$$

$$c_i(t_0) = c_{i,0}; \quad V(t_0) = V_0; \quad V_d(t_0) = V_{d,0} \quad (3.16)$$

$$c_i(t_f) = c_{i,f} \quad (3.17)$$

$$(3.18)$$

Počiatkové podmienky $c_{A,0}, c_{B,0}, V_0, V_{d,0}$ sú zistené na základe aktuálnych meraní. Do systému bol následne poslaný prvý akčný zásah. Zároveň s akčným zásahom funkcia počítajúca NMPC vrátila aj dobu trvania akčného zásahu. Na riešenie optimalizačného problému sme použili rovnaké metódy, aké boli spomenuté v kapitole 3.1. Postup by sa dal zhrnúť nasledovne:

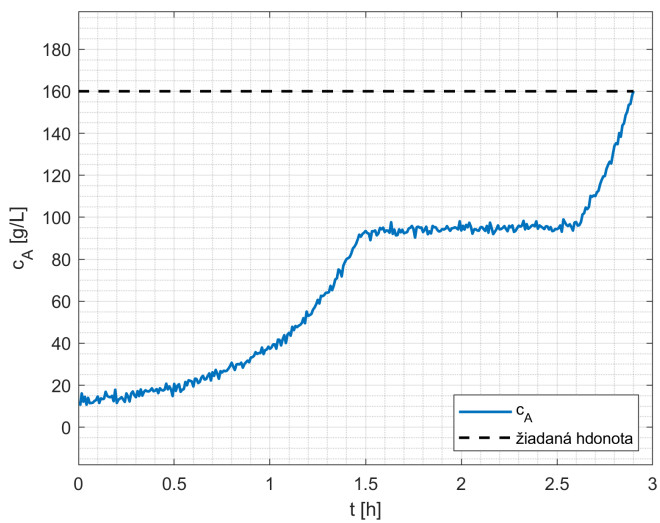
1. Inicializujú sa premenné c_A, c_B, V, V_d .
2. V ďalšom kroku sa vyrieši OCP 3.13, riešením sa získa sekvencia akčných zásahov. Vypočíta sa doba akčného zásahu ako $t_{az} = t_f/N$
3. Do systému sa aplikuje prvý vypočítaný akčný zásah po dobu t_{az}
4. Po uplynutí doby akčného zásahu sa nanovo vypočíta OCP 2.26 na základe aktuálnych hodnôt c_A, c_B, V, V_d . Postup sa opakuje, až kým nie sú dosiahnuté žiadané finálne koncentrácie $c_{A,f}$ a $c_{B,f}$

Vzorkovacia frekvencia bola 30 s, simulácia bola vykonaná pri tak vyššej, ako aj nižšej hodnote šumu koncentrácie makrozložky. Ako prvú simuláciu sme zvolili minimalizáciu času vsádzky ($p_d = 0$ €). Výsledky je možné vidieť na obrázku 3.26. Dosiahnutý čas

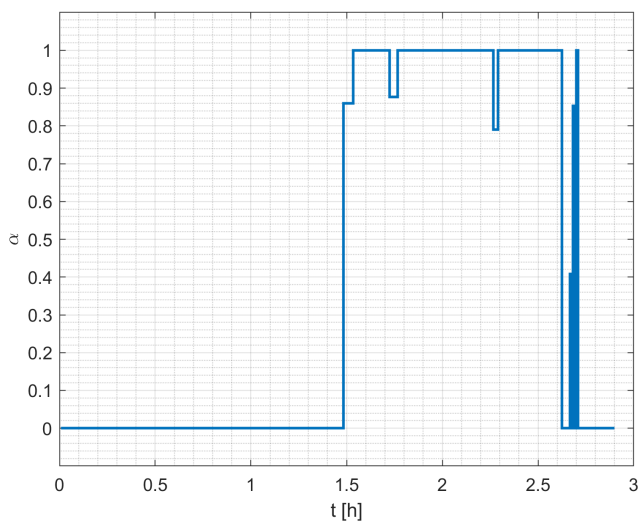
vsádzky bol 2,90 h. Tento mierne dlhší čas vsádzky bol pravdepodobne spôsobený citlivosťou NMPC na šum, čo je vidieť hlavne na priebehu trajektórie riadenia - napr. počas CVD režimu je možné vidieť, že hoci hodnota riadenia α by mala po celý čas byť rovná 1, občas sa vyskytla aj nižšia hodnota riadenia, čo bolo dané snahou zvýšiť koncentráciu makrozložky.

Okrem MBT režimu sme testovali aj NMPC s cieľom minimalizovať náklady. Nanešťastie, v určitých bodoch procesu nenašiel solver *IPOPT* riešenie optimalizačného problému. Okrem metódy priameho nastreľovania sme vyskúšali aj metódu viacnásobného nastreľovania, implementovanú pomocou rozhrania OptiStack. Ani touto metódou sme však neboli schopní získať riešenie OCP v ľubovoľnom čase simulácie. Solver *IPOPT* je schopný vypočítať optimálne riadenie z ľubovoľných počiatočných podmienok len vtedy, ak je riadenie obmedzené na $\alpha \in [0; 1]$, čo je však v prípade, že $c_A^* > c_{A,f}$ nedostatočné.

Azda je preto na mieste otázka, akú výhodu by mohlo mať NMPC pre proces vsádzkovej ultrafiltrácie. Za predpokladu dobrej platnosti modelu limitujúceho toku nie je nevyhnutné použiť NMPC, nakoľko je regulácia založená na analytickom riešení OCP výpočtovo oveľa menej náročná, pričom v prípade zmeny parametrov modelu je možné jednoducho vypočítať nové hodnoty c_A^* a c_B^* . Potenciálne využitie NMPC by však mohlo byť v prípade, kedy by bolo nevyhnutné nahradiť model limitujúceho toku komplexnejším modelom, kde by nebola možná analytická optimalizácia.



(a) koncentrácia makrozložky



(b) akčný zásah

Obr. 3.26: NMPC - MBT režim

Táto práca sa zaoberala modelovaním a optimalizáciou membránových separačných procesov. V teoretickej časti bol odvodený matematický model procesu vsádzkovej diafiltrácie. Následne boli na základe Pontryaginovho princípu minima odvodené podmienky optimálneho riadenia tohto procesu. Teoretická časť práce sa zaoberala aj numerickými možnosťami optimalizácie a metódami lineárnej regresie, ktoré sú nevyhnutné na stanovenie limitujúcej koncentrácie.

V praktickej časti práce boli najskôr uskutočnené simulácie pre jednotlivé ciele optimalizácie procesu (minimálny čas vsádzky, minimálna spotreba rozpúšťadla, minimálne náklady). Všetky tri ciele optimalizácie boli splnené. Výsledky riadenia na základe analytickej optimalizácie boli potvrdené aj metódami numerickej optimalizácie, kde bolo metódou prepisu OCP na NLP priame nastreľovanie.

Následne bol testovaný vplyv limitujúcej koncentrácie na prevádzku procesu. V prípade riadenia založenom na fixných časoch jednotlivých krokov sme zistili nasledujúce výsledky: v prípade zvýšenia c_{lim} o 10 % došlo u MDC režimu k zníženiu spotreby rozpúšťadla, ale žiadaná koncentrácia nečistôt nebola dosiahnutá. U EM režimu klesli celkové náklady, ale taktiež nebola dosiahnutá žiadaná koncentrácia nečistôt. Ak došlo k zníženiu c_{lim} o 10 %, tak v prípade MBT režimu neboli dosiahnuté žiadané koncentrácie $c_{A,f}$ a $c_{B,f}$, u MDC režimu došlo k nárastu spotreby rozpúšťadla o 77 % a žiadaná $c_{A,f}$ nebola dosiahnutá, v prípade EM režimu prevádzky došlo k nárastu nákladov o 29,8 % a žiadaná koncentrácia $c_{A,f}$ nebola dosiahnutá.

Pri riadení, ktoré na prepínanie režimov prevádzky využívalo informácie o hodnote koncentrácií, bol vplyv na optimalitu riešenia najmenší v prípade minimalizácie času vsádzky. V prípade minimalizácie spotreby rozpúšťadla došlo k 7,4 % nárastu spotreby. V prípade c_{lim} nižšej o 10 % nie sme schopní dosiahnuť optimálnu koncentráciu. V prípade minimalizácie nákladov neznalosť skutočnej hodnoty limitujúcej koncentrácie znamená stratu optimality 17,6 % v prípade $c_{\text{lim}} = 225\text{g/L}$ a 2,67 % v prípade

$$c_{\text{lim}} = 275\text{g/L}.$$

Ďalej sa simulačná časť zaoberala vplyvom šumu na odhad limitujúcej koncentrácie. Pri identifikácii, založenej na dátach získaných počas prvej polhodiny nie je v prípade vyššej hodnoty šumu koncentrácie makrozložky možné dosiahnuť dostatočnú presnosť určenia limitujúcej koncentrácie ani pri vysokej vzorkovacej frekvencii. Na dosiahnutie lepšej presnosti je možné použiť modifikovanú metódu totálnych najmenších štvorcov, ktorá v prípade nižšej hodnoty šumu je schopná dosiahnuť postačujúcu presnosť, no za cenu vysokej výpočtovej náročnosti. Ako lepší prístup navrhujeme využitie regulátora, ktorý využije identifikovanú hodnotu c_{lim} , až keď dosiahne žiadanú presnosť.

Poslednou časťou práce bola aplikácia NMPC riadenia. To bolo úspešne použité v prípade minimalizácie času vsádzky, problémom však bola dosiahnuteľnosť optimálneho riešenia v prípade minimalizácie nákladov. Zároveň však môžeme poznamenať, že NMPC v prípade použitia modelu limitujúceho prietoku neprináša výhody oproti offline optimalizácii.

Primárnou úlohou do budúcnosti bude otestovať optimálne riadenie na reálnom laboratórnom procese. Ďalej by bolo veľmi užitočné vyskúšať metódy na potlačenie šumu, napr. pomocou digitálnych filtrov ako FIR, či IIR, prípadne rozšíreného Kalmanovho filtru. Zároveň by bolo vhodné preskúmať možnosti nelineárneho prediktívneho riadenia. V rámci vylepšenia numerického riešenia OCP by bolo žiadúce vyskúšať priamu kolokáciu ako metódy transkripcie OCP na NLP, a vyskúšať aj iné NLP solvery, napr. také, ktoré sú založené na sekvenčnom kvadratickom programovaní.

Literatúra

- [1] J. A. E. ANDERSSON, J. GILLIS, G. HORN, J. B. RAWLINGS, AND M. DIEHL, *CasADi – A software framework for nonlinear optimization and optimal control*, Mathematical Programming Computation, 11 (2019), pp. 1–36.
- [2] L. ŠATURA, *Modelling and optimisation of membrane process operation*, 2017. Bakalárska práca, STU v Bratislave, 2017.
- [3] E. AYDIN, D. BONVIN, AND K. SUNDMACHER, *Computationally efficient nmpc for batch and semi-batch processes using parsimonious input parameterization*, Journal of Process Control, 66 (2018), pp. 12–22.
- [4] R. BELLMAN, *On the theory of dynamic programming*, in Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 38, 1952, pp. 716–719.
- [5] J. T. BETTS, *Practical Methods for Optimal Control and Estimation Using Nonlinear Programming*, Society for Industrial and Applied Mathematics, 2010.
- [6] P. T. BOGGS AND J. W. TOLLE, *Sequential quadratic programming*, Acta Numerica, 4 (1995), p. 1–51.
- [7] P. T. BOGGS AND J. W. TOLLEB, *Sequential quadratic programming for large-scale nonlinear optimization*, Journal of Computational and Applied Mathematics, 124 (2000), pp. 123–137.
- [8] T. J. BOHME AND B. FRANK, *Dynamic Programming*, Springer International Publishing, 2017, pp. 199–214.
- [9] R. J. CARROLL AND D. RUPPERT, *The use and misuse of orthogonal regression in linear errors-in-variables models*, The American Statistician, 50 (1996), pp. 1–6.
- [10] C. CHARCOSSET, *Ultrafiltration*, in Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics, Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 43–99.

- [11] M. DIEHL, H. BOCK, H. DIEDAM, AND P.-B. WIEBER, *Fast Direct Multiple Shooting Algorithms for Optimal Robot Control*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 65–93.
- [12] M. DIEHL, H. J. FERREAU, AND N. HAVERBEKE, *Efficient Numerical Methods for Nonlinear MPC and Moving Horizon Estimation*, Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 391–417.
- [13] G. FOLEY, *Membrane Filtration - A Problem Solving Approach with MATLAB*, Cambridge University Press, 2013.
- [14] H. GAVIN, *Total least squares*. <http://people.duke.edu/hpgavin/SystemID/CourseNotes/TotalLeastSquares.pdf>.
- [15] S. GROS AND M. DIEHL, *Numerical optimal control*, 2020. <https://www.syscop.de/files/2020ss/NOC/book-NOCSE.pdf>.
- [16] A.-S. JÖNSSON AND G. TRÄGÅRDH, *Fundamental principles of ultrafiltration*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 27 (1990), pp. 67–81.
- [17] C. KIRCHES, *The Direct Multiple Shooting Method for Optimal Control*, Vieweg+Teubner Verlag, 2011, pp. 13–29.
- [18] K. W. LAWSON AND D. R. LLOYD, *Membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 124 (1997), pp. 1–25.
- [19] J. LOFBERG, *Yalmip : a toolbox for modeling and optimization in matlab*, in 2004 IEEE International Conference on Robotics and Automation (IEEE Cat. No.04CH37508), 2004, pp. 284–289.
- [20] J. MIKLEŠ AND M. FIKAR, *Modelovanie, identifikácia a riadenie procesov 2*, STU, Bratislava, 2004.
- [21] P. MIKULÁŠEK, P. DOLEČEK, H. JIRÁNKOVÁ, J. KINČL, M. KOČIŘÍK, P. POSPÍŠIL, AND J. SCHAUER, *Tlakové membránové procesy*, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2013.
- [22] D. C. MONTGOMERY AND G. C. RUNGER, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, Wiley, 3rd ed., 2002.
- [23] M. MULDER, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Netherlands, 1996.
- [24] R. PAULEN AND M. FIKAR, *Optimal Operation of Batch Membrane Processes*, Springer International Publishing, 2016.

- [25] L. S. PONTRYAGIN, V. G. BOLTYANSKII, R. V. GAMKRELIDZE, AND E. F. MISHCHENKO, *The mathematical theory of optimal processes*, Wiley, 1962.
- [26] M. K. PURKAIT AND R. SINGH, *Membrane Technology in Separation Science*, CRC Press, 2018.
- [27] N. RAJAGOPALAN AND M. CHERYAN, *Process optimization in ultrafiltration: Flux-time considerations in the purification of macromolecules*, Chemical Engineering Communications, 106 (1991), pp. 57–69.
- [28] A. RAO, *A survey of numerical methods for optimal control*, Advances in the Astronautical Sciences, 135 (2010).
- [29] K. SCHITTKOWSKI AND Y.-X. YUAN, *Sequential quadratic programming methods*, in Wiley Encyclopedia of Operations Research and Management Science, American Cancer Society, 2011.
- [30] K. SCOTT AND R. HUGHES, *Industrial Membrane Separation Technology*, Springer Netherlands, 1996.
- [31] A. SHARMA, R. VALO, M. KALÚZ, R. PAULEN, AND M. FIKAR, *Experimental validation and comparison of time-optimal and industrial strategy for membrane separation process*, IFAC-PapersOnLine, 51 (2018), pp. 741–746. 9th Vienna International Conference on Mathematical Modelling.
- [32] H. STRATHMANN, *Membrane separation processes, 1. principles*, in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, American Cancer Society, 2011.
- [33] R. TAYLOR, *Chapter 4 - fitting tpl*, in Taylor’s Power Law, R. Taylor, ed., Academic Press, 2019, pp. 49–65.
- [34] S. VAN HUFFEL, *Total least squares and errors- in-variables modeling: Bridging the gap between statistics, computational mathematics and engineering*, in COMPSTAT 2004 — Proceedings in Computational Statistics, J. Antoch, ed., Heidelberg, 2004, Physica-Verlag HD, pp. 539–555.
- [35] A. WÄCHTER AND L. T. BIEGLER, *On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming*, Mathematical Programming, 106 (2006).