A fázis-stabilitás elemzése egy új célfüggvény és egy globális optimalizálási módszer fölhasználásával*

Balogh János, Csendes Tibor, és Roumiana P. Stateva[1]

Szegedi Tudományegyetem, Informatikai Intézet, Szeged
[1]Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

Absztrakt

Az utóbbi időben nagy érdeklődés övezi új megoldási módszerek (mind elméleti mind algoritmikus) kifejlesztését vegyipari műveletek tervezési, optimalizálási és irányítási feladataira. A fázis-stabilitás elemzésének problémája az egyik legdinamikusabban változó terület, ennek formális (formulákkal történő) leírása – történjen az akár érintősík-távolsági függvény vagy a szabadenergia minimalizálásával – egyaránt megbízható numerikus technikákat igényel a globális megoldás meghatározásához.

Jelen munkánkban egy módosított érintősík-távolsági függvényt használunk, és egy sztochasztikus klaszterező módszert ennek optimalizálására. Demonstráljuk a módszer hatékonyságát és robusztusságát a kénhidrogén-metán rendszeren, amelyet egy Redlich-Kwong-Soave-féle köbös állapotegyenlettel modellezünk. A kapott eredmények a módszer sztochasztikus módszerekhez viszonyítottan nagyfokú megbízhatóságát igazolják. Az eljárás fölhasználóbarát és jól hangolható. Az új módszer szignifikánsan csökkenti a számítási igényt a fölhasznált függvény-kiértékelések száma és a CPU-idő igény tekintetében. Ez nagyon kedvező más sztochasztikus módszerekkel, pl. a véletlen pontból indított Newton-eljárással való összehasonlításban.

Előzmények

Az utóbbi időben nagy érdeklődés övezi új (mind elméleti mind algoritmikus) megoldási módszerek kifejlesztését vegyipari műveletek tervezési, optimalizálási és irányítási feladataira. A fázis-stabilitás elemzésének problémája az egyik legdinamikusabban változó terület, ennek formális (formulákkal történő) leírása – történjen az akár érintősík-távolsági függvény vagy a szabadenergia minimalizálásával – egyaránt megbízható numerikus technikákat igényel a globális megoldás meghatározásához.

Lényegében két megközelítést használhatunk annak igazolására, hogy egy egyensúlyi megoldás megfelel a szabadenergia minimumának. Ezek: közvetlenül a szabadenergia minimalizálása, és az érintősík-távolsági függvény minimalizálása (érintősík-kritérium). A második megközelítés nagyon hatékony lehet, valódi egyensúlyi megoldás megtalálási esélyének növelésében, mint ahogyan azt McDonald és Floudas [1, 2] elemzi.

Egy N komponensű rendszer érintősík-kritériuma úgy írható le, mint

* A kutatást az FKFP 0449/1999 pályázat támogatta.

$$g(\mathbf{y}) = \frac{1}{RT}\sum_{j=1}^{N} y_j\left(\mu_j(\mathbf{y}) - \mu_j(\mathbf{z})\right) > 0, \qquad (1)$$

ahol $g(\mathbf{y})$ a $\mathbf{z}$ keverék redukált Gibbs energiája (az *N*-komponensű thermodinamikai fázistérben a $\mathbf{z}$ érintősíkjára vonatkozó egyenletből), és a μ_j, a j összetevő kémiai potenciálja különbsége. A tangens sík távolsági függvényt egymástól Michelsen [3] és Baker et al. [4] vezették be, és azóta többen használták fázis ekvilibrium stabilitási analízisre. Egy fázis helyzet stabilitása akkor igazolt, ha $g(\mathbf{y}) \geq 0$ minden $\mathbf{y}$-ra. Pontosabban, ahogy Michelsen rámutatott, a stabilitáshoz elegendő, ha $g(\mathbf{y})$ pozitív az $\mathbf{y}_{\text{sp}}$ stacionárius, és speciálisan a minimumpontokban, mivel így mindenütt pozitív lesz [3]. Ha azonban a számítógépes eljárás nem tudja teljes megbízhatósággal megtalálni az összes stacionárius pontot, *akkor nincs elméletileg megalapozott garancia* a stabilitásra. Más szóval, még akkor is, ha nem kaptunk negatív megoldást az (1) egyenletre, a vizsgált konfiguráció lehet instabil.

Az érintősík-távolsági függvény minimalizálása egy nehéz és nagy kihívást jelentő probléma. Michelsen a stacionaritási feltételeket egy szukcesszív helyettesítéses módszerrel oldja meg. Habár az algoritmus meglehetősen megbízhatónak bizonyult, tartalmaz egy körülményes inicializációs eljárást, és nem ad az összes megoldás megtalálására vonatkozó elméleti garanciát. Ez alatt azt értjük, hogy ha a módszer hibázik egy olyan $\mathbf{y}_{sp}$ helyi minimumpont azonosításában, melyre $g\{\mathbf{y}_{sp}\} < 0$, akkor a rendszert hibásan stabilként azonosítja a konfigurációt. Számos kísérlet született ezen probléma megoldására, különböző numerikus technikákon alapuló módszereket és algoritmusokat bevezetve.

Sun és Seider [5] egy homotópia-folytatási módszert alkalmazott, amely igen gyakran megtalálja az összes stacionárius pontot. Habár az ő módszerük könnyebben inicializálható, mint Michelsen módszere, ez mégis inicializálás-függő, és nem szolgáltat az összes megoldás megtalálására vonatkozó elméleti garanciát. Ilyen típusú garancia itt csak speciális esetekben, kényszer nélküli polinomiális rendszereknél [6] adható.

McDonald és Floudas voltak az elsők, akik átfogalmazták az alapproblémát a szabadenergia minimalizálására és az érintősík-kritériumra, a fázis- és kémiai reakcióegyensúlyt egy globális optimalizálási problémaként fölfogva. Egy dekompozíció-alapú megközelítést javasoltak NRTL-egyenletek használatának eredményeképpen kapott bikonvex problémákra, és korlátozás és szétválasztás típusú megközelítéseket adtak a UNIQUAC, UNIFAC, ASOG, és TK-Wilson egyenletekre [1,2,4,7-9]. Bevezették a szabadenergia minimalizálási probléma egy stabilitási kritériummal kombinált változatát, és kifejlesztettek ennek megoldására egy speciális célú programot, a GLOPEQ-t, amellyel alapos numerikus számítási tanulmányokat végeztek nehéz fázis-egyensúlyi problémákon. Ennek ellenére nem adtak javaslatot az összes fázis EOS modellezésére

Egy viszonylag új kutatási irány az intervallum matematika használata a fázis-stabilitási elemzéshez. Az intervallumos Newton-módszerek, egy általánosított felezéses megközelítéssel kombinálva alkalmasak lehetnek ilyen feladatok megoldására. Ezt az eljárást Hua és társai alkalmazták a fázis-stabilitási probléma megoldásában, a módszer megbízhatóságát számos publikációjuk [10-13] elemzi. Ezen algoritmus alkalmazása azonban nagyon költségessé válhat – a tesztelt rendszerek komponens-számának növekedésével a számítási hatékonyság egyre kevésbé előrejelezhetővé válik. Ennek oka, mint bármely bináris fát használó technikánál, hogy a módszer legrosszabb eset komplexitása exponenciális [13]. Néhány esetben a kiszámíthatósági helyzet még ennél is rosszabb lehet: adott, fix számítógép-memóriával a bonyolultabb problémák nem oldhatóak meg.

Ily módon fölmerül egy általános célú módszer szükségességének igénye, amely a fázis-stabilitási számításoknál megbízható módon fölhasználható tetszőleges állapotegyenlethez.

A jelen munka egy új megközelítés a fázis-stabilitási probléma megoldására. Mi egy eltérő célfüggvényt javaslunk, és egy hatékony globális optimalizálási módszert. Bár a módszer általános célú, mi köbös állapotegyenletekre (CEOS) koncentrálunk, nevezetesen a Redlich-Kwong-Soave-féle köbös állapotegyenletekre.

A dolgozat a következőképpen tagolódik: először a célfüggvényt és az új módszert írjuk le röviden; majd módszerünk robusztusságát és hatékonyságát demonstráljuk a kénhidrogén + metán rendszer termodinamikai stabilitás-elemzésének példáján. A nyert eredmények elemzését és öszehasonlítását más szerzők eredményeivel adjuk a diszkussziós részben, végül a módszer továbbfejlesztési lehetőségeit mutatjuk be.

A célfüggvény és az új módszer

A célfüggvény

A stabilitás-elemzés az érintősík-kritériumon nyugszik [3, 4], bár egy eltérő célfüggvényt használ [14 – 17]:

$$\Phi(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{N} [k_{i+1}(\mathbf{y}) - k_i(\mathbf{y})]^2 \qquad (2)$$

ahol

$$k_i(\mathbf{y}) = \ln \varphi_i(\mathbf{y}) + \ln y_i - h_i \qquad i = 1,2, ..., N \qquad (2a)$$

$$h_i = \ln z_i + \ln \varphi_i(\mathbf{z}) \qquad i = 1,2, ..., N \qquad (2b)$$

és $k_{N+1}(\mathbf{y})$ értéke $k_1(\mathbf{y})$ lesz.

A (2) egyenletből közvetlenül adódik, hogy $\mathbf{y} = \mathbf{y}^*$ esetén, ha

$k_1(\mathbf{y}^*) = k_2(\mathbf{y}^*) = \ldots = k_N(\mathbf{y}^*)$,

akkor

$\Phi(\mathbf{y}^*) = 0$,

ami a minimum érték.

A $\Phi(\mathbf{y})$ zérushelyei, az $\mathbf{y}^*$ pontok, a Gibbs energia-felület olyan pontjainak felelnek meg, ahol az érintő hipersík párhuzamos a **z**–hez tartozóval. Minden $\mathbf{y}^*$ vektorhoz egy k^* mennyiség tartozik, amelyre:

$$k^* = k_i^*(\mathbf{y}^*) = \ln \varphi_i(\mathbf{y}^*) + \ln y_i^* - h_i \qquad \text{minden} \qquad i = 1,2,...,N\text{-re.} \qquad (3)$$

Másrészt k^* geometriailag a Gibbs energiafelületen a **z**-beli és az $\mathbf{y}^*$-beli érintősíkok távolságát adja. Ez a távolság pozitív és negatív is lehet. Ha minden zérushelynél a kiszámított k^* pozitív, akkor a rendszer stabil. Ha legalább egy zérushelynél negatív k^* adódott, akkor a rendszer instabil (vagy metastabil).

A módszer

A leglényegesebb lépés technikánkban $\Phi(\mathbf{y})$ összes zéróhelyének meghatározása. A $\Phi(\mathbf{y})$ függvény olyan, hogy ennek zérushelyei pontosan a minimumhelyei is egyben.

Egy a fönti probléma megoldását célzó algoritmust elemzünk. A legtöbb esetben egy globális optimalizálási algoritmus csak egy közelítést ad globális optimumra, bár a modern, kifinomult nemlineáris optimalizálási módszerek pontossága megközelíti az adott számítógépét.

Jelen munkánkban Boender és társai globális optimalizálási módszerét [18] implementáltuk két változatban. Ezeknek ugyanaz a struktúrájuk, közöttük csak a használt helyi kereső eljárásban (amely egy a helyi minimum megtalálására szolgáló algoritmus) van különbség: ez itt vagy egy kvázi-Newton eljárás a DFP (Davidon-Fletcher-Powell) update formulával [19], illetve egy véletlen sétát használó közvetlen keresési módszer, az UNIRANDI [20, 23] lehet. Mindkettő derivált-mentes, azaz nem használják a célfüggvény parciális deriváltjait, mivel azok kiértékelése általában meglehetősen nehézkes.

Tesztpéldáinkban az UNIRANDI módszer robusztusabbnak, bár kevésbé hatékonynak bizonyult, míg a kvázi-Newton módszer a kezdőpontra érzékenyebbnek, bár pontosabbnak bizonyult [21]. A globális optimalizálási módszert és az UNIRANDI-t a [18] és [23] közlemények alapján implementáltuk.

Az itt elemzett GLOBAL globális optimalizálási algoritmus röviden a következőképpen írható le:

1. Lépés Dobjunk egyenletes eloszlással M pontot az $S(=[0,1]^{N-1})$ keresési tartományban, és adjuk ezeket a C aktuális mintához. Konstruáljuk meg a T transzformált mintát, megtartva C pontjainak legalacsonyabb függvényértékű χ százalékát.

2. Lépés Alkalmazzuk a klaszterezési eljárást T-re. Ha T összes pontja valamely klaszterhez rendelhető, akkor ugorjunk a **4. Lépés**re.

3. Lépés Alkalmazzuk a helyi kereső eljárást T még klaszterezetlen pontjaira. Ismételjük a **3. Lépés**t addig, amíg minden pont klaszterhez rendeltté válik. Ha egy lokális minimumot találtunk, akkor ugorjunk az **1. Lépés**re

4. Lépés Határozzuk meg a talált legkisebb lokális minimumértéket, és STOP.

A helyi kereső eljárások numerikus tesztelése [19]-ben található. Sima célfüggvényekre a kvázi-Newton módszer jó választásnak tűnik, míg olyan problémák esetén ahol a függvény, vagy a derivált-függvény nem folytonos, a robusztus véletlen kereső UNIRANDI módszer (lásd részletesebben a [20]-ban) ajánlható.

A [18]-ban tárgyalt kétféle lehetőség közül választásunk a single linkage klaszterezési eljárásra esett, amely a feladatunkra alkalmasnak bizonyult. Ennek az eljárásnak a célja azon mintapontok fölismerése, melyekből a helyi keresőt elindítva a lehetséges eredmény egy már ismert helyi minimum lenne. A klaszterek a magpontok körül növekednek, a magpontok vagy helyi minimumok, vagy olyan pontok, melyekből a helyi keresőt elindítva egy már ismert helyi minimumot értünk el. A klaszterezéshez definiált d(x,x') távolság két x és x' pont között egy x* helyi minimum környezetében a következő:

$$d(x,x')=((x-x')^T H(x^*) (x-x'))^{1/2} . \qquad (4)$$

A kvázi-Newton módszer egy jó közelítést ad a célfüggvény H(x*) Hesse-féle mátrixára. Az UNIRANDI esetében az egységmátrix szerepel H(x*) helyett (lásd [18]). Egy új pontot akkor adunk a klaszterhez, ha létezik egy olyan z pont ebben a klaszterben, melyre:

$$d(x,x') \le \left[\frac{\Gamma(1+\frac{1}{2}n)\left|H(x^*)\right|^{1/2} m(S)}{\pi^{\alpha/2}} \left(1-\alpha^{1/(N'-1)}\right) \right]^{1/n} \qquad (5)$$

ahol $|H(x^*)|$ jelöli a H(x*) determinánsát, *m(S)* az *S* halmaz mértékét, *N'* az összes mintapont számát, és $0<\alpha<1$ egy a klaszterzéshez használt paramétert [18].

Az UNIRANDI az itt használt értelemben két fő részből áll: véletlen irányválasztás és egyenesmenti keresés. A véletlen irányválasztás azt jelenti, hogy egy véletlenül meghatározott irányú egyenest fektetünk a kezdőpontra. Ha a ponttól *d* távolságra lévő két pont közül egyik is jobb (kisebb függvényértékű), mint a kezdőpont, akkor lineáris keresést indítunk ezek közül az első irányába. Ha két egyenest próbáltunk már sikertelenül, akkor a d távolságot felezzük és újabb véletlen keresést indítunk. Az egyenesmenti keresés azt jelenti, hogy a 2*d*, 4*d*, 8*d*, … távolságra lévő pontokat vizsgáljuk meg mindaddig, amíg az előzőnél jobb ponthoz jutunk. Ha példának okáért a $2^{k-1}d$ távolságra lévő pont a legjobb, akkor ezt a pontot mint új kezdőpontot tekintjük és ebből, mint kezdőpontból kiindulva egy új véletlen keresést indítunk, a $d=2^{k-1}$ d induló távolságértékkel.

Az eredeti algoritmusban általunk tett két legfontosabb változtatás a következő volt:

1. Nem használtunk legmeredekebb lejtőnek megfelelő lépést a kiinduló minta transzformálásához. Ennek a lépésnek a hatékonyságát megvizsgáltuk az implementáció egy korábbi szakaszában, és kiderült, hogy ez elhagyható.

2. A kétdimenziós rendszer esetnél $\chi=100$ beállítást alkalmaztunk, azaz megtartottuk az összes pontot a transzformált mintában. Azért választottuk ezt a beállítást, mivel ez látszott a legalkalmasabbnak és a leghatékonyabbnak ebben a speciális, nehezen megoldható esetben.

A program önállóan dokumentálja működését, és a probléma megoldásakor egy listát ad ki az összes talált helyi minimumról növekvő függvényértékek szerint. Az optimalizáló eljárás kódja elérhető az ftp://ftp.jate.u-szeged.hu/pub/math/optimization/index.html címen.

A módszer alkalmazása

Módszerünk robusztusságát és hatékonyságát a kénhidrogén + metán rendszer példáján fogjuk illusztrálni, T = 190 K és P = 40 atm paraméterek mellett. Azért választottuk ezt a speciális példát, mivel ez jó összehasonlítási lehetőséget biztosít algoritmusunk hatékonyságának összevetésére más algoritmusokéval [1, 3, 11, 12]. Ugyanazokat a karakterisztikus paramétereket használtuk a kénhidrogén-metán rendszernél, mint Hua és társai [11, 12], és ugyanazokat a komponens-keverékeket (betáplálások) tanulmányoztuk.

A következőkben az alkalmazott módszer robusztusságát és hatékonyságát tárgyaljuk. A későbbiek során ez szintén alapul szolgálhat a hasonló módszerek eredményeivel való összehasonlításra.

1. Táblázat. Eredmények a kvázi-Newton helyi kereső eljárást használva

Betáplálás (**z**)		Megbízható-sági ráta (%)	Függvény-kiértékelések	Szüks. fgv. [11]-ben	CPU (s)
H_2S	CH_4				
0.0115	0.9885	99.90	2 782	5 424	0.3939
0.0187	0.9813	99.90	2 646	8 438	0.4289
0.0700	0.9300	99.85	2 704	8 504	0.3900
0.5000	0.5000	99.95	2 596	8 406	0.4015
0.8880	0.1120	99.95	2 649	8 396	0.4152
0.8900	0.1100	99.90	2 627	8 410	0.4258

2. Táblázat. Eredmények az UNIRANDI helyi kereső eljárást használva

Betáplálás (**z**)		Megbízható-sági ráta(%)	Függvény-kiértékelések	Szüks. fgv. [11]-ben	CPU (s)
H_2S	CH_4				
0.0115	0.9885	99.85	3 756	5 424	0.3459
0.0187	0.9813	99.95	4 429	8 438	0.4606
0.0700	0.9300	99.90	4 478	8 504	0.4064
0.5000	0.5000	99.65	4 235	8 406	0.4196
0.8880	0.1120	99.80	4 421	8 396	0.4447
0.8900	0.1100	99.80	4 511	8 410	0.4745

Az 1. és 2. Táblázat mutatja az eredményeket, melyeket a kvázi-Newton és az UNIRANDI lokális kereső módszerek alkalmazásával kaptunk, a mintavételek 2000 független futtatás eredményei voltak (mindegyik betáplálásnál és mindkét lokális kereső módszernél). Szintén tartalmazza az 1. és a 2. Táblázat a számítás során végrehajtott függvény-kiértékelések átlagos számát, és az átlagosan szükséges összes CPU-időt egy duál processzoros Pentium II, 233 MHz számítógépen, 256 MB RAM és Linux operációs rendszer mellett.

A megbízhatósági rátákat feltüntető oszlopok mindkét táblázatban az összes gyök megtalálásának sikerességét mutatják. Más szavakkal: ha egyetlen gyök is hiányzik (megjegyezzük, hogy ez a gyakorlatunkban minden esetben a legnehezebben megtalálható 0.01… gyök volt), akkor azt mondjuk, hogy a konkrét keresés sikertelen. A föltüntetett megbízhatósági ráta 0.05 – 0.35%-os hibaszázaléknak felel meg. A 3. Táblázat mutatja a célfüggvény gyökeit. Az 1. Ábra adja meg a többi betáplálástól némiképp eltérő célfüggvényét az első betáplálásnak, míg a 2. Ábra illusztrálja a másodiktól a hatodikig terjedő betáplálásokhoz tartozó célfüggvényeket.

A módszer nem kíván semmiféle előzetes információt sem a célfüggvényről sem a deriváltfüggvényekről. Szintén nem szükséges előzetes információ a minimum értékéről (azaz, hogy ez zérus). A módszer későbbi továbbfejlesztésénél ez utóbbi kihasználása gyorsíthat a számítási sebességen.

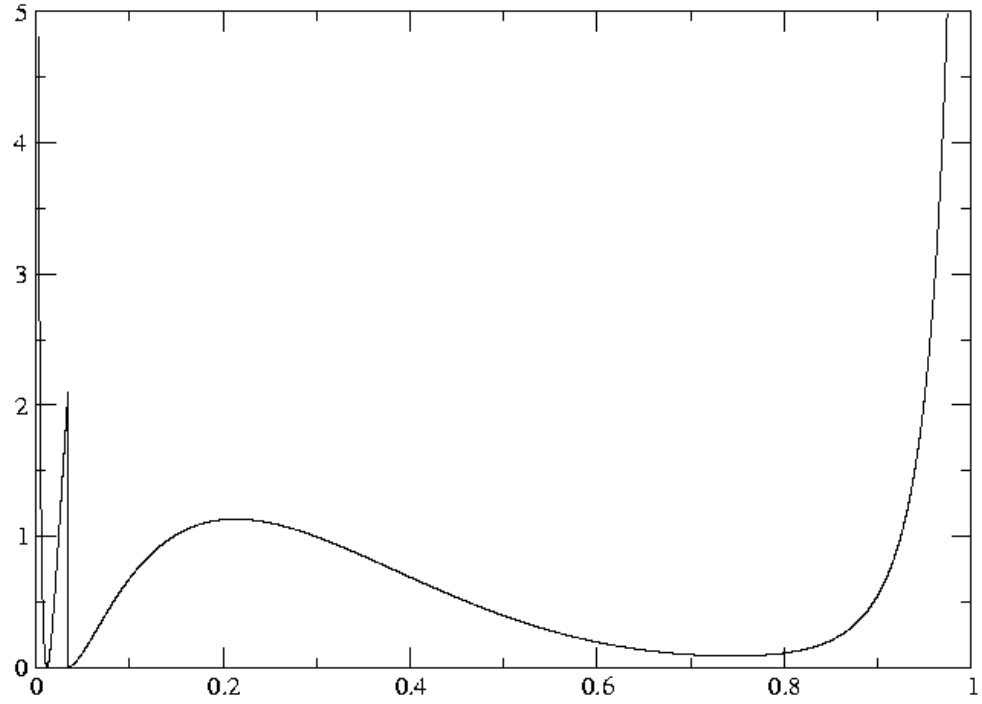
Az 1., 2. és 3. Táblázat értékeit egy magas megbízhatósági rátához tartozó algoritmus paraméterekkel nyertük. Azonban, ha megelégszünk egy alacsonyabb megbízhatósági szinttel, akkor a számítások költsége kevesebb lesz.

Például, a kvázi-Newton módszer alkalmazása során egy 99.83 megbízhatósági mutatót megengedve (99.90 helyett) a függvény-kiértékelések számában, illetve a CPU időben mért számítási költség 23 – 32%-kal kevesebb lesz, nevezetesen 2066 függvény-kiértékelés elegendő lesz átlagosan 2666 helyett, és 0,2820 másodperc CPU-idő 0.4295 másodperc helyett. Az UNIRANDI módszer használata esetén ha egy 99.66 megbízhatósági mutatót kapunk 99.82 helyett, a számítási igény 1.6%-kal csökken.

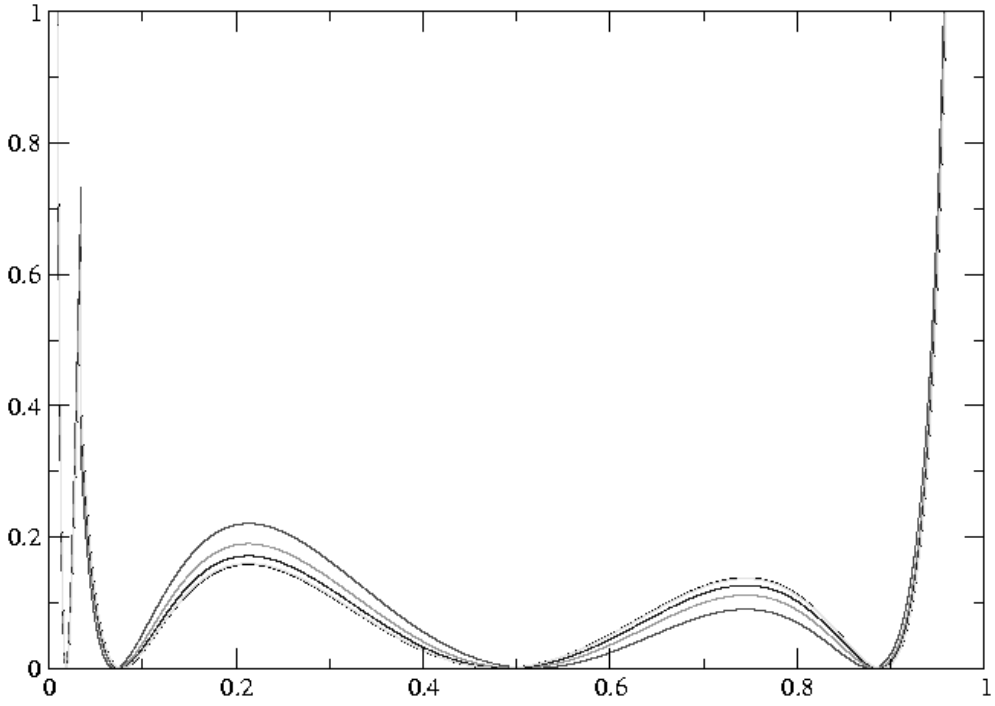
Ha egy 92.5 – 94.5%-os megbízhatósági mutatót is megengedhetünk, akkor a számítási igény alaposan lecsökken mindkét módszernél. Az eredeti paraméter-beállításokhoz képest a fölhasznált függvény-kiértékelések átlagos száma 57%-kal és a CPU időigény 67%-kal csökken amikor a program a kvázi-Newton módszert használja, míg az UNIRANDI módszernél a függvény-kiértékelések száma és a szükséges CPU-idő tekintetében szintén szignifikáns (de kisebb) csökkenés mutatható ki. Mindez azt jelenti, hogy a paraméterek beállításait és a megkívánt pontosságot a fölhasználó szabadon változtathatja.

3. Táblázat. A célfüggvény gyökei

Betáplálás (**z**) H_2S	CH_4	$\Phi(\mathbf{y})$	gyökei $\Phi(\mathbf{y})$ H_2S	CH_4	k_1^*	k_2^*
0.0115	0.9885	0.0	0.0115	0.9885	0.0	0.0
		$3.69.10^{-4}$	0.033379	0.966621	0.0262	0.012613
		0.104141	0.742215	0.257785	0.436106	0.207916
0.0187	0.9813	0.0	0.0187	0.9813	0.0	0.0
		0.0	0.076676	0.923324	-0.003932	-0.003932
		0.0	0.490569	0.509431	0.073016	0.073016
		0.0	0.884774	0.115226	0.010978	0.010978
0.07	0.93	0.0	0.017837	0.982163	0.001451	0.001451
		0.0	0.07	0.93	0.0	0.0
		0.0	0.522896	0.477104	0.096495	0.096495
		0.0	0.874264	0.125736	0.051280	0.051280
0.5	0.5	0.0	0.018441	0.981559	-0.079344	-0.079344
		0.0	0.074615	0.925385	-0.082518	-0.082518
		0.0	0.5	0.5	0.0	0.0
		0.0	0.881860	0.118140	-0.056887	-0.056887
0.888	0.112	0.0	0.019005	0.980995	0.002406	0.002406
		0.0	0.079183	0.920817	-0.002437	-0.002437
		0.0	0.479658	0.520342	0.068229	0.068229
		0.0	0.888	0.112	0.0	0.0
0.89	0.11	0.0	0.019206	0.980794	0.011084	0.011084
		0.0	0.080873	0.919127	0.005632	0.005632
		0.0	0.472618	0.527382	0.072348	0.072348
		0.0	0.89	0.11	0.0	0.0



1. Ábra. Az első betáplláshoz tartozó célfüggvény



2. Ábra. A 2-6. betáplálásokhoz tartozó célfüggvények

A program lehetőséget biztosít a számítás során a szignifikáns tizedes jegyek számának beállítására, mely így végeredményképpen az eredményben is egy minimálisan garantált pontosságot ad. Az általunk használt beállítás 5 tizedesjegy volt, amely viszont az optimumnál nem 10e-5 pontossági értéket jelentett, hanem 10e-8 – 10e-15 értéket (a kisebb 10e-8 pontosságot a legnehezebben megtalálható 0.01 ... gyöknél), mely itt egyben a gyökök függvényértékében a zérus megközelítését jelenti. Ez a pontosság az alkalmazásban elegendőnek tűnik, de jóval nagyobb megkívánt pontosság is elérhető a számítási igény növekedése árán.

Megváltoztattuk a GLOBAL program algoritmus paramétereinek beállításait is, miután a helyi kereső eljárás kezdőpontjaként kiválasztott mintapontok számában az aktuális minta mérete, C (χ*M/100) legfeljebb 20 volt, és az M mérete legföljebb 10 000. A konkrét vizsgált esetnél a 0.01… gyök völgyének szélessége viszonylag kicsi. Ez azt jelenti, hogy például a 0.89/0.11 betáplálásnál 10 000 egyenletes eloszlás szerint generált mintapont esetén az első 28 legkisebb függvényértékű pont a 10 000 mintapontból a többi gyök völgyében helyezkedik el. (Csak a 29. legjobb pont származik a 0.0192 gyök völgyéből, ami rossz esélyt ad ezen gyök megtalálására.) Ezen szempontból szükség volt a program ajánlott paramétereinek megváltoztatására a viszonylag nehezen megtalálható gyök, és így valamennyi gyök helyének megtalálásához.

Előzetes eredmények a metán – széndioxid – kénhidrogén rendszerre

Sun és Seider [5] vizsgálta a 3 komponensű metán – széndioxid – kénhidrogén rendszert, T = 208.5 K és P = 54.5 atm kezdőfeltételekkel a z^T = [0.4989, 0.0988,0.4023] betáplálással. Mi is ezen a problémán teszteltük algoritmusunkat. A kvázi-Newton lokális kereső eljárást használtuk, a mintaméret 10 000 volt. 2 000 független futtatást végeztünk ugyanazon környezetben. Az input adatokat és a nyert gyököket a 4. Táblázat tartalmazza.

4. Táblázat. A metán + széndioxid + kénhidrogén rendszer

$\Phi(\mathbf{y})$	$\Phi(\mathbf{y})$ gyökei			k_1^*	k_1^*	k_2^*
	CH_4	CO_2	H_2S			
0.0	0.4989	0.0988	0.4023	0.0	0.0	0.0
0.0	0.2019	0.0856	0.7121	-0.01389	-0.01389	-0.01389
0.0	0.9241	0.0322	0.0437	-0.02493	-0.02493	-0.02493
0.0133	0.8450	0.0536	0.1014	-0.00702	0.00161	0.00885

A nyert eredmények jó egyezést mutatnak más szerzők eredményeivel. Átlagosan 15 686 függvény-kiértékelés volt szükséges és 2.88 másodperc CPU-idő (a korábban megadott számítógépes környezetben). Az összes gyök megtalálásának sikeressége 99.60% volt. Itt szintén megemlítendő, hogy a szükséges függvény-kiértékelések száma csökken kisebb megbízhatósági rátánál. Például, a szintén viszonylag magas 92.12 megbízhatósági ráta a számítási költségben 26-27 százalékos csökkenést eredményez, azaz az átlagosan szükséges függvény-kiértékelések száma 11 602 és a CPU-idő csak 2.11 másodperc. Ezen problémát további tesztekkel szeretnénk kiegészíteni és diszkutálni a jövőben.

Konklúziók és továbbfejlesztési lehetőségek

A jelen munka a fázis-egyensúlyi probléma egy új megfogalmazását adja, valamint ehhez tárgyal egy sztochasztikus globális optimalizálási technikát. Bizonyítja, hogy a módszer kis és közepes méretű problémák megoldásánál hatékonyan és megbízható módon használható. Kiemelésre érdemes, hogy a javasolt technika nem kíván semmiféle előzetes ismeretet az adott problémáról, vagy a lehetséges megoldások térbeli elhelyezkedéséről. A hatékonyságot mérő tényezők, úgy mint a függvény-kiértékelések száma, csakúgy mint a megoldáshoz szükséges CPU-idő jobbak az irodalomban megtalálható hasonló módszerekénél. A megbízhatósági tényező, mint a független futtatások során az összes gyök helyének megtalálási sikeressége könnyedén hangolható egy algoritmus-paraméterrel. A nagyobb dimenziószámú fázis-egyensúlyi problémákra vonatkozó tesztjeink szintén nagyon ígéretesek voltak.

A módszer továbbfejlesztéséhez tervezzük megbízhatóbb intervallum-aritmetikai eszközök használatát és egy új, hatékony gyökkeresési módszer beépítését. A későbbiekben demonstrálni szeretnénk módszerünk robusztusságát és hatékonyságát nehezebb problémákon is, beleértve a magasabb komponens-számú (5-9) rendszereket. Ilyen esetben a megnövekvő számítási igény miatt indokolt lehet párhuzamos verzió tervezése, melyet szintén tervezünk elkészíteni többprocesszoros (8,16,32) párhuzamos számítógép-architektúrán.

Hivatkozások

[1] McDonald, C.M., Floudas, C.A.: Decomposition based branch and bound global optimization approaches for the phase equilibrium problem, *J. Global Optimization*, **5** (1994), 5: 205-251.

[2] McDonald, C.M., Floudas, C.A.: Global Optimization for the phase and chemical equilibrium problem: application to the NRTL equation, *Comput. Chem. Engng*., **19** (1995), 1111-1141.

[3] Michelsen, M.L.: The Isothermal Flash Problem. Part I: Stability. *Fluid Phase Equilib.* **9** (1982), 1-21.

[4] Baker, L.E., Pierce, A.C., Luks, K.D.: Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. *Soc. Petrol. Eng. J.* **22** (1982), 731.

[5] Sun, A.C., Seider, W.D: Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy, *Fluid Phase Equilib*., **103** (1995) 213-249.

[6] Floudas, C.A.: Recent advances in global optimization for process synthesis, design and control: enclosure of all solutions, *Comput. Chem. Engng., Supplement* (1999), S 963-S 973.

[7] McDonald, C.M., Floudas, C.A.: Global optimization for the phase stability problem, *AIChE J*., **41** (1995) 1798-1814.

[8] McDonald, C.M., Floudas, C.A.: Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using UNIFAC, Wilson and ASOG equations, *Ind. Eng. Chem. Res*., **34** (1995) 1674.

[9] McDonald, C.M., Floudas, C.A.: GLOPEQ: a new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem, *Comput. Chem. Engng*. **21** (1997) 1-23.

[10] Hua, J.Z., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A.: Reliable prediction of phase stability using an interval-Newton method, *Fluid Phase Equilib*., **116** (1996) 52 -59.

[11] Hua, J.Z., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A.: Reliable computation of phase stability using interval analysis: cubic equation of state models, *Comput Chem Engng*., **20** (1996) 1207-1214.

[12] Hua, J.Z., Maier, R.W., Tessier, St.R., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A.: Interval analysis for thermodynamic calculations in process design: a novel and completely reliable approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 1519-1527.

[13] Hua, J.Z., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A.: Enhanced interval analysis for phase stability: Cubic equation of state models, *Fluid Phase Equilib*., **158-160** (1999) 607-615.

[14] Stateva, R.P., St.G. Tsvetkov: A new method for thermodynamic stability analysis in multicomponent systems, *Hung. J. Ind. Chem*., **19** (1991) 179-188.

[15] Stateva R.P., St.G. Tsvetkov: A rigorous approach to stability analysis as a first step when solving the isothermal multiphase flash problem, *Technology Today*, **4** (1991) 223-240.

[16] Stateva, R.P., St.G. Tsvetkov: A diverse approach for the solution of the isothermal multiphase flash problem. Application to vapor-liquid-liquid systems, *Can. J. Chem. Eng*., **72** (1994) 722-734.

[17] Stateva, R.P., W.A. Wakeham: Phase equilibrium calculations for chemically reacting systems, *Ind. Eng. Chem. Res*. **36** (1997) 5474-5482.

[18] Boender, C.G.E., A.H.G. Rinnooy Kan, G.T. Timmer, L. Stougie: A stochastic method for global optimization, *Mathematical Programming*, **22** (1982) 125 -140.

[19] Gill, P.E., W. Murray, M.H. Wright: Practical optimization, Academic Press, London, (1981)

[20] Järvi, T.: A random search optimizer with an application to a maxmin problem, Publications of the Inst. of Appl. Math., Univ. of Turku, No. 3 (1973).

[21] Törn, A.: A search-clustering approach to global optimization, in: Towards Global Optimization 2. Dixon, L.C.W., Szegõ, G.P., eds., North-Holland, Amsterdam (1978) 49-72.

[22] Csendes, T.: Nonlinear parameter estimation by global optimization – Efficiency and reliability, *Acta Cybernetica* **8** (1988) 361-370.

[23] Csendes, T., B. Daróczy, Z. Hantos: Nonlinear parameter estimation by global optimization: comparison of local search methods in respiratory system modeling, in: System Modeling and Optimization, Springer-Verlag, Berlin (1986) 188-192.

Balogh János, Szegedi Tudományegyetem, Tanárképző Főiskolai Kara, Számítástechnika Tsz., 6722 Szeged, Boldogasszony sgt. 4., Hungary. E-mail: balogh@jgytf.u-szeged.hu.