



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

Ανάπτυξη εξελικτικού αλγόριθμου για τη βελτιστοποίηση
παραμέτρων θερμοδυναμικών μοντέλων

Ηροδότου Παναγιώτης

Επιβλέπων :

Καθηγητής ΕΜΠ Σαρίμβεης Χαράλαμπος

Ιούνιος 2018

Περίληψη

Η μοντελοποίηση φυσικών συστημάτων και διεργασιών είναι ένα κατεξοχήν μαθηματικό και υπολογιστικό πρόβλημα με σοβαρές επιδράσεις στην οικονομική και ενεργειακή απόδοση μιας διεργασίας και κατ' επέκταση βιομηχανίας. Για την μοντελοποίηση διεργασιών διαχωρισμού επιστρατεύονται συνήθως ημι-εμπειρικά θερμοδυναμικά μοντέλα ισορροπίας φάσεων, τα οποία προϋποθέτουν τον προσδιορισμό παραμέτρων μέσω πειραματικών δεδομένων. Τα προβλήματα αυτά συνήθως είναι μη γραμμικά, μη ομαλά και με πολλαπλά τοπικά ακρότατα ενώ ο αριθμός των υπό προσδιορισμό παραμέτρων αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση του μεγέθους του προβλήματος. Λόγω αυτής της πολυπλοκότητας του μαθηματικού μοντέλου οι συμβατικές μέθοδοι μη γραμμικού μαθηματικού προγραμματισμού παγιδεύονται συχνά σε τοπικά ελάχιστα αποτυγχάνοντας έτσι να εντοπίσουν το ολικό ακρότατο. Ακόμα ένα πρόβλημα των μέχρι τώρα μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι η ανάγκη γνώσης της μοριακής φύσης του συστήματος για την εισαγωγή μιας καλής αρχικής εκτίμησης στη διαδικασία επίλυσης. Γεγονός που καθιστά τη χρήση τους περιοριστική και καθόλα εύρωστη.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκαν και αναπτύχθηκαν μεθοδολογίες εξελικτικού προγραμματισμού για την εκτίμηση παραμέτρων θερμοδυναμικών μοντέλων ισορροπίας φάσεων. Τέτοιες μεθοδολογίες στοχαστικής φύσης, είναι απαλλαγμένες από την ανάγκη αρχικής εκτίμησης και ομαλής γεωμετρίας ενώ βασίζονται σε μηχανισμούς της φυσικής επιλογής, προσομοιώνοντας διαδικασίες βιολογικής εξέλιξης, για να διαμορφώσουν τεχνικές πολλαπλής αναζήτησης λύσεων στον πολυδιάστατο χώρο των άγνωστων παραμέτρων.

Οι αλγόριθμοι που κατασκευάστηκαν εφαρμόστηκαν σε 9 συστήματα διαφόρων μεγεθών και πειραματικών συνθηκών, επιδιώχθηκε ο προσδιορισμός των ενεργειακών παραμέτρων του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC με σκοπό τη ρεαλιστική πρόρρηση της ισορροπίας

ατμού - υγρού μέσω των συντελεστών ενεργότητας γ . Τα αποτελέσματα του προτεινόμενου αλγορίθμου συγκρίθηκαν με αποτελέσματα εμπορικών αλγορίθμων μη γραμμικού προγραμματισμού.

Λέξεις κλειδιά:

Γενετικοί Αλγόριθμοί, Μηχανική Μάθηση, Μη-Γραμμικός Προγραμματισμός Εκτίμηση Παραμέτρων, Ισορροπία Φάσεων, Συντελεστές Ενεργότητας

Abstract

The reliable solution of nonlinear parameter estimation problems is a crucial computational and mathematical problem in chemical process engineering, both in on-line and off-line applications. Parameter estimation in semi-empirical models for vapor – liquid equilibrium (VLE) data modelling plays an important role in design, optimization and control of separation units. This optimization problem is very challenging due to the high non-linearity, non-convex, non-smooth geometry of thermodynamic models and the existence of multiple local minima in their solution space. Conventional optimisation methods may not be reliable since they do not guarantee convergence to the global optimum sought in the parameter estimation problem.

In this thesis we demonstrate a technique, based on genetic algorithms (GA), that can solve the nonlinear parameter estimation problem with complete reliability, providing a high probability that the global optimum is found. The reliability and efficiency of the data-fitting procedure is also considered using different values for algorithm control parameters of the GA method. In this work two versions of stochastic optimization techniques are evaluated and compared for nine vapour - liquid equilibrium problems, our genetic base algorithm and a hybrid algorithm. Reliable experimental data from the literature on vapor - liquid equilibrium systems were correlated using the UNIQUAC equation for activity coefficients. Our results indicate that this method, when properly implemented, is a robust procedure for nonlinear parameter estimation in thermodynamic models. Considering that new globally optimal parameter values are found by using the proposed method we can surmise by our results that several sets of parameter values published in the DECHEMA VLE Data Collection correspond to local instead of global minima.

Keywords

Vapor–liquid equilibria, Activity coefficient; Parameter estimation, Global optimization, Genetic algorithm

Περιεχόμενα

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Περίληψη..... | i |
| Abstract | iii |
| Περιεχόμενα | iv |
| Κατάλογος σχημάτων..... | vii |
| Κατάλογος πινάκων..... | ix |
| Πρόλογος και ευχαριστίες..... | xi |
| 1 Εισαγωγή..... | 1 |
| 2 Μοντελοποίηση και υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων | 5 |
| 2.1 Ισορροπία φάσεων | 6 |
| 2.1.1 Εισαγωγή στην ισορροπία φάσεων..... | 6 |
| 2.2 Εκτίμηση συντελεστών ενεργότητας | 9 |
| 2.3 Ιδανικά διαλύματα..... | 11 |
| 2.3.1 Ο νόμος του Raoult..... | 11 |
| 2.3.2 Συντελεστές ενεργότητας: Συγκέντρωση, Μοριακή φύση, Πίεση και Θερμοκρασία | 11 |
| 2.4 Συντελεστές ενεργότητας - Αναλυτικές εκφράσεις | 13 |
| 2.5 Οι εκφράσεις τύπου Wohl | 15 |
| 2.5.1 Γενική έκφραση για δυαδικά διαλύματα..... | 15 |
| 2.5.2 Εκτίμηση των παραμέτρων..... | 16 |
| 2.6 Εκφράσεις τοπικής σύστασης..... | 17 |
| 2.6.1 Εξίσωση Wilson..... | 18 |
| 2.6.2 Εξίσωση NRTL..... | 18 |
| 2.6.3 Εξίσωση UNIQUAC | 19 |
| 2.6.4 Πλεονεκτήματα μοντέλων τοπικής σύστασης..... | 20 |

| | | |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.6.5 | Εκτίμηση σύστασης ατμών | 21 |
| 2.7 | Πρόρρηση της πολυσυστατικής Ισορροπίας Ατμού-Υγρού - Επίδραση αντικειμενικής συνάρτησης..... | 22 |
| 3 | Βελτιστοποίηση και Εκτίμηση Παραμέτρων στην Χημική Μηχανική | 25 |
| 3.1 | Βασικές αρχές βελτιστοποίησης..... | 25 |
| 3.1.1 | Επιθυμητά χαρακτηριστικά αλγορίθμων μη γραμμικής βελτιστοποίησης..... | 27 |
| 3.2 | Βελτιστοποίηση χωρίς περιορισμούς | 28 |
| 3.3 | Βελτιστοποίηση με περιορισμούς..... | 28 |
| 3.4 | Κλασικοί Αλγόριθμοι Βελτιστοποίησης..... | 30 |
| 3.4.1 | Προϋποθέσεις Κλασικών Αλγορίθμων Βελτιστοποίησης..... | 30 |
| 3.4.2 | Κλασικές Μεθοδολογίες Βελτιστοποίησης στη Χημική Μηχανική..... | 33 |
| 4 | Εξελικτικοί και γενετικοί Αλγόριθμοι | 42 |
| 4.1 | Βασικές Έννοιες Εξελικτικού Υπολογισμού..... | 42 |
| 4.1.1 | Χαρακτηριστικά εξελικτικών αλγορίθμων | 44 |
| 4.2 | Γενετικοί αλγόριθμοι..... | 44 |
| 4.2.1 | Λειτουργία και Βασικές Αρχές των γενετικών αλγορίθμων | 45 |
| 4.2.2 | Αναπαράσταση Πληθυσμού..... | 46 |
| 4.2.3 | Συνάρτηση καταλληλότητας..... | 49 |
| 4.2.4 | Δημιουργία αρχικού πληθυσμού..... | 49 |
| 4.2.5 | Γενετικοί τελεστές..... | 50 |
| 4.3 | Πλεονεκτήματα γενετικών αλγορίθμων..... | 58 |
| 4.4 | Αποτελεσματικότητα και Αποδοτικότητα | 59 |
| 5 | Προτεινόμενος αλγόριθμος..... | 61 |
| 5.1 | Περιγραφή αλγορίθμου - Δομή και Χαρακτηριστικά..... | 61 |
| 5.1.1 | Δημιουργία αρχικού πληθυσμού..... | 62 |
| 5.1.2 | Επιλογή γονέων..... | 62 |
| 5.1.3 | Διασταύρωση - Αναπαραγωγή..... | 63 |
| 5.1.4 | Μετάλλαξη (Mutation)..... | 63 |
| 5.1.5 | Ελιτισμός..... | 65 |
| 5.1.6 | Fminsearch..... | 65 |
| 5.1.7 | Συνθήκες τερματισμού και επιτάχυνσης..... | 68 |
| 5.2 | Παράμετροι Βαθμονόμησης (Control Parameters Tuning) | 70 |
| 5.2.1 | Μέγεθος πληθυσμού..... | 70 |
| 5.2.2 | Μέγιστος αριθμός γενεών..... | 72 |
| 5.2.3 | Παράμετρος πιθανότητας μετάλλαξης | 73 |

| | | |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2.4 | Παράμετρος πιθανότητας διασταύρωσης..... | 74 |
| 5.2.5 | Λοιπές παράμετροι | 75 |
| 5.3 | Υπολογιστική διαδικασία | 76 |
| 5.3.1 | Δεδομένα εισόδου..... | 76 |
| 5.3.2 | Δεδομένα εξόδου..... | 76 |
| 5.3.3 | Διάγραμμα υπολογιστικής υβριδικής διαδικασίας | 76 |
| 6 | Αποτελέσματα εφαρμογών γενετικού αλγορίθμου και σύγκριση με κλασικούς αλγόριθμους βελτιστοποίησης..... | 78 |
| 6.1 | Εφαρμογή στο σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό | 80 |
| 6.1.1 | Μεθανόλη(1)-Νερό(2)..... | 81 |
| 6.1.2 | Ακετόνη(1)-Νερό(2)..... | 82 |
| 6.1.3 | Ακετόνη(1)-Μεθανόλη(2)..... | 83 |
| 6.1.4 | Ακετόνη(1)-Μεθανόλη(2)-Νερό(3)..... | 85 |
| 6.1.5 | Σύγκριση γενετικού αλγορίθμου με κλασικούς αλγόριθμους βελτιστοποίησης για το τριαδικό σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό. | 88 |
| 6.2 | Εφαρμογή στο σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο- Μεθανόλη | 89 |
| 6.2.1 | Ακετόνη (1)-Χλωροφόρμιο (2)..... | 91 |
| 6.2.2 | Ακετόνη (1)-Μεθανόλη (2) | 92 |
| 6.2.3 | Χλωροφόρμιο(1)-Μεθανόλη (2)..... | 93 |
| 6.2.4 | Ακετόνη (1)-Χλωροφόρμιο(2)-Μεθανόλη(3)..... | 95 |
| 6.2.5 | Σύγκριση γενετικού αλγορίθμου με κλασικούς αλγόριθμους βελτιστοποίησης για το σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο-Μεθανόλη. | 97 |
| 6.3 | Εφαρμογή στο σύστημα Αιθανικός αιθυλεστέρας(1)-Αιθανόλη(2)-Νερό(3)- Αιθανικό οξύ(4) 99 | |
| 6.3.1 | Σύγκριση γενετικού αλγορίθμου με κλασικούς αλγόριθμους βελτιστοποίησης για το σύστημα Αιθανικός αιθυλεστέρας(1)-Αιθανόλη(2)-Νερό(3)- Αιθανικό οξύ(4)..... | 104 |
| 7 | Συμπεράσματα..... | 106 |
| | Βιβλιογραφία:..... | 109 |

Κατάλογος σχημάτων

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Σχήμα 2.1 : Δομή ρευστού σε τοπικό επίπεδο..... | 17 |
| Σχήμα 2.2 : Καμπύλες σταθερής τιμής Q για το σύστημα αιθανόλης -νερού στους 25°C από την εξίσωση Wilson | 23 |
| Σχήμα 3.1 : Χαρακτηριστικά επιφάνειας απόκρισης μιας μη κυρτής συνάρτησης, σε τομή . | 31 |
| Σχήμα 3.2 :Τοπικό και ολικό ελάχιστο σε απλές και πολύπλοκες γεωμετρίες | 32 |
| Σχήμα 3.3 : Ενδεικτική ταξινόμηση μερικών μεθόδων αναζήτησης..... | 33 |
| Σχήμα 3.4 Τελεστές κατερχόμενου απλόκου | 38 |
| Σχήμα 4.1 : Σχηματική απεικόνιση εξέλιξης πληθυσμού ενός EA | 43 |
| Σχήμα 3.2 : Διάγραμμα ροής ενός απλού γενετικού αλγορίθμου..... | 51 |
| Σχήμα 4.3 : Επιλογή με χρήση τροχού ρουλέτας | 53 |
| Σχήμα 4.1 : Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας διασταύρωσης..... | 63 |
| Σχήμα 4.2 : Εφαρμογές απλού γενετικού και υβριδικού αλγορίθμου | 67 |
| Σχήμα 4.3 : Δοκιμές διαφορετικών τιμών πληθυσμού σε δυαδικό μείγμα | 71 |
| Σχήμα 4.4 : Δοκιμές παραμέτρου μέγιστου αριθμού γενεών σε δυαδικό σύστημα | 72 |
| Σχήμα 4.5 : Δοκιμές διαφορετικών τιμών παραμέτρου πιθανότητας μετάλλαξης..... | 73 |
| Σχήμα 4.6 : Μελέτη τιμής παραμέτρου πιθανότητας διασταύρωσης | 74 |
| Σχήμα 4.7 : Διάγραμμα υπολογιστικής διαδικασίας..... | 77 |
| Σχήμα 5.1 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 81 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Σχήμα 5.2 : Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών ενεργότητας γ_1 και γ_2 για το σύστημα Μεθανόλη- Νερό..... | 82 |
| Σχήμα 5.3 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 83 |
| Σχήμα 5.4 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 84 |
| Σχήμα 5.5 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1, γ_2 και γ_3 | 86 |
| Σχήμα 5.6 : Σύγκριση πειραματικών και εκτιμημένων συντελεστών ενεργότητας | 87 |
| Σχήμα 5.7 : Αποτελέσματα 11 δοκιμών γενετικού αλγορίθμου για το σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό..... | 88 |
| Σχήμα 5.8 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 91 |
| Σχήμα 5.9 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 92 |
| Σχήμα 5.10 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 93 |
| Σχήμα 5.11 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2 | 94 |
| Σχήμα 5.12 : Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών ενεργότητας γ_1 και γ_2 για το σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο..... | 94 |
| Σχήμα 5.13 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1, γ_2 και γ_3 | 96 |
| Σχήμα 5.14: Σύγκριση σφαλμάτων υπολογισμένων και πειραματικών συντελεστών ενεργότητας $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ και γ_4 | 101 |
| Σχήμα 5.15 : Υπολογισμένοι και πειραματικοί συντελεστές ενεργότητας $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ και γ_4 .. | 103 |

Κατάλογος πινάκων

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Πίνακας 2.1: Τυπικά προβλήματα ισορροπίας ατμού υγρού | 7 |
| Πίνακας 2.2 : Υπολογισμός τάσης διαφυγής..... | 8 |
| Πίνακας 5.1: Μέγεθος πληθυσμού για όλα τα μεγέθη συστημάτων | 71 |
| Πίνακας 5.2: Μέγιστος αριθμός γενεών για όλα τα μεγέθη συστημάτων | 73 |
| Πίνακας 5.3: Λοιπές παράμετροι προτεινόμενου αλγορίθμου..... | 75 |
| Πίνακας 6.1: Αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη. | 78 |
| Πίνακας 6.2: Σταθερές και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το μοντέλο UNIQUAC. | 80 |
| Πίνακας 6.3: Αριθμός πειραματικών σημείων ισορροπίας ανά σύστημα..... | 80 |
| Πίνακας 6.4: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ | 81 |
| Πίνακας 6.5: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ | 82 |
| Πίνακας 6.6 : Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ | 83 |
| Πίνακας 6.7: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu | 85 |
| Πίνακας 6.8: Συνοπτικά αποτελέσματα σχετικών απόλυτων σφαλμάτων..... | 85 |
| Πίνακας 6.9: Αριθμός επιτυχιών κλασικών αλγορίθμων..... | 89 |
| Πίνακας 6.10: Σταθερές και παράμετροι μοντέλου UNIQUAC. | 90 |
| Πίνακας 6.11: Αριθμός πειραματικών σημείων ισορροπίας ανά σύστημα..... | 90 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Πίνακας 6.12 :Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας | 91 |
| Πίνακας 6.13: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ | 92 |
| Πίνακας 6.14: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ | 93 |
| Πίνακας 6.15: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu . | 95 |
| Πίνακας 6.16: Συνοπτικά αποτελέσματα σχετικών απόλυτων σφαλμάτων..... | 95 |
| Πίνακας 6.17: Αριθμός επιτυχιών κλασικών αλγορίθμων | 98 |
| Πίνακας 6.18: Σταθερές και παράμετροι μοντέλου UNIQUAC. | 99 |
| Πίνακας 6.19: Αριθμός πειραματικών σημείων ισορροπίας ανά σύστημα..... | 99 |
| Πίνακας 6.20: Συνοπτικά αποτελέσματα για το τετραδικό σύστημα . | 101 |
| Πίνακας 6.21: Συνοπτικά αποτελέσματα σχετικών απόλυτων σφαλμάτων..... | 101 |
| Πίνακας 6.22: Αποτελέσματα εφαρμογών κλασικών αλγορίθμων | 105 |

Πρόλογος και ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί το επιστέγασμα του 5ετή κύκλου σπουδών μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Οφείλω να ομολογήσω ότι απροσδόκητα, απόλαυσα την πορεία δημιουργίας αυτής της εργασίας όχι τόσο τη συγγραφή αλλά τις ώρες δουλειάς, τα ξενύχτια, το πείσμα και τη χαρά της δημιουργίας που σου προσφέρει το να φτιάχνεις κάτι καινούριο, κάτι ολόδικο σου. Μου δόθηκε η ευκαιρία να εντρυφήσω σε δυο γνωστικές περιοχές που θεωρώ πολύ ενδιαφέρον, την υπολογιστική μηχανική και τη θερμοδυναμική. Αν και γενικά η διπλωματική αποτελεί το αποκρυστάλλωμα των γνώσεων που αποκόμισε ένας φοιτητής κατά τη διάρκεια των σπουδών του, για εμένα αποτέλεσε περισσότερο μια εξερεύνηση, αφού δεν είχα ξανασυναντήσει ποτέ το πεδίο της μηχανικής μάθησης, όπως δεν είχα συναντήσει ποτέ μου και την επιστημονική αγωνία που διακατέχει έναν ερευνητή.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον άνθρωπο που μου έδωσε την ευκαιρία να καταπιαστώ με ένα τέτοιο θέμα, τον επιβλέποντα μου Καθηγητή Χαράλαμπο Σαρίμβη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τις πολυτιμότες οδηγίες, τις κατευθυντήριες συμβουλές και όλη την επιστημονική υποστήριξη που αφειδώ μου πρόσφερε κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Επαμεινώνδα Βουτσά για όλη την αστείρευτη υπομονή, όλες τις υποδείξεις και εποικοδομητικές συζητήσεις μας σε θέματα θερμοδυναμικής Χημικής Μηχανικής οι οποίες ήταν καταλυτικές για την πραγμάτωση της παρούσας εργασίας.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους άλλους δύο δασκάλους μου που με επηρέασαν όχι μόνο ως φοιτητή αλλά και ως άτομο, τον Καθ. Ανδρέα Μπουντουβή και τον Καθ. Δώρο Θεοδώρου. Οι τέσσερις τους αποτελούν για μένα πρότυπα καθηγητών, υπήρξαν φάροι όπου η πόρτα τους ήταν για μένα αλλά και όλους του συμφοιτητές μου πάντοτε ανοιχτή, έτοιμοι να προσφέρουν ακούραστα και ανιδιοτελώς βοήθεια και καθοδήγηση.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τους συνοδοιπόρους μου σε αυτό το ταξίδι. Γιανναλένα, Μιγάλη, Αντρέα, Νικόλα, Λάμπρο τίποτα δεν θα ήταν το ίδιο χωρίς εσάς, σας ευχαριστώ για όλα, για της αναρίθμητες φορές που με στηρίζατε και την έμπρακτη αγάπη σας όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω στον πατέρα μου Γιώργο και στην μητέρα μου Σκεύη που μου έδωσαν τα εφόδια να φτάσω ως εδώ, με γαλούχησαν με ιδανικά και καλλιέργησαν μέσα μου την αγάπη για τη γνώση, μαζί με τα αδέρφια μου Μαρία και Αλέξανδρο και τον παππού μου Πανίκο στέκονται δίπλα μου κάθε λεπτό και στηρίζουν αδιάκοπα κάθε μου επιλογή μέχρι και σήμερα.

Παναγιώτης Ηροδότου.

01 Ιουνίου 2018.

1 Εισαγωγή

Η εκτίμηση παραμέτρων στη χημική μηχανική και πιο συγκεκριμένα στα θερμοδυναμικά μοντέλα είναι μια σημαντική προϋπόθεση και θεμελιώδη ανάγκη σε πολλούς τομείς της χημικής και όχι μόνο βιομηχανίας. Τέτοια μοντέλα χρησιμοποιούνται ανελλιπώς στη σύνθεση, σχεδιασμό, βελτιστοποίηση και έλεγχο φυσικών, χημικών διεργασιών. Ειδικότερα σε διεργασίες διαχωρισμών τα θερμοδυναμικά μοντέλα διατελούν σημαντικό ρόλο σε ότι αφορά τον υπολογισμό των ενεργειακών απαιτήσεων και το μέγεθος του εξοπλισμού. Επομένως ουσιαστικές αποφάσεις για την λειτουργία και την κατασκευή μονάδων, συστημάτων και διεργασιών μπορούν να παρθούν με βάση θερμοδυναμικά μοντέλα που μέσω της εκτίμησης των ρυθμίσιμων παραμέτρων τους επιθυμείται η όσο καλύτερη γίνεται προσαρμογή στα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα. Η προσαρμογή αυτή, πρέπει να είναι αρκετά καλή έτσι ώστε το μοντέλο να παρέχει μια αντιπροσωπευτική, ρεαλιστική εικόνα των φαινομένων και της συνολικής διεργασίας.

Οι υπολογισμοί ισορροπίας φάσης συνήθως εκτελούνται αρκετές χιλιάδες φορές σε προσομοιωτές διεργασιών και είναι ιδιαίτερα σημαντικοί σε χημικές, πετρελαϊκές, πετροχημικές, φαρμακευτικές και άλλες βιομηχανίες διεργασιών όπου οι μονάδες διαχωρισμού αποτελούν τον πυρήνα της απόδοσης της διαδικασίας παραγωγής. Μέχρι και 90% του κόστους εξοπλισμού και ενέργειας στα σύγχρονα χημικά εργοστάσια σχετίζονται με τις διαδικασίες διαχωρισμού και σχεδιάζονται σε μεγάλο βαθμό με βάση τη θερμοδυναμική ισορροπία του εκάστοτε συστήματος. Επιπλέον, η εμφάνιση ενός αζεοτροπικού μείγματος ή ενός διαχωρισμού φάσης υγρού-υγρού μπορεί να είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη ενός διαγράμματος ροής για μια νέα διεργασία. Ακόμη, η θερμοδυναμική μοντελοποίηση διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο και σε διάφορους άλλους τομείς όπως η

περιβαλλοντική μηχανική και η βιοτεχνολογία. Ως εκ τούτου, τέτοιοι υπολογισμοί πρέπει να εκτελούνται αξιόπιστα και αποτελεσματικά, ώστε να αποφεύγονται οι αβεβαιότητες και τα σφάλματα στο σχεδιασμό της διεργασίας.

Η μοντελοποίηση δεδομένων χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικές εξισώσεις βασίζεται "παραδοσιακά" κυρίως σε προσεγγίσεις μέσω ελαχίστων τετραγώνων, μεθόδους κλίσης όπως μέγιστης καθόδου ή εκτιμήσεις μέγιστης πιθανοφάνειας. Στην κλασική μεθοδολογία ελαχίστων τετραγώνων, θεωρείται ότι οι ανεξάρτητες παράμετροι δεν υπόκεινται σφάλματα μετρήσεων ενώ στην μεθοδολογία μέγιστης πιθανοφάνειας λαμβάνονται υπόψη σφάλματα σε όλες τις μετρούμενες παραμέτρους. Οι δύο αυτές βασικές τεχνικές εμπεριέχουν την ελαχιστοποίηση αντικειμενικών συναρτήσεων που προκύπτουν από τους αντίστοιχους περιορισμούς των εξισώσεων του μοντέλου. Η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να γίνει είτε από απευθείας βελτιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης ή από την επίλυση ενός ισοδύναμου συστήματος μη γραμμικών εξισώσεων που προκύπτει συνήθως από τη μόνιμη κατάσταση του εκάστοτε προβλήματος βελτιστοποίησης.

Τα περισσότερα θερμοδυναμικά μοντέλα είναι μη γραμμικά ως προς τις ρυθμίσιμες τους παραμέτρους και συνεπώς οι αντικειμενικές συναρτήσεις για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων τις πλείστες φορές είναι και αυτές μη γραμμικές μη κυρτές και μη ομαλές συναρτήσεις. Ακολούθως, η επίλυση προβλημάτων εκτίμησης παραμέτρων είναι συνήθως πολύ δύσκολη να λυθεί με συνέπεια και ακρίβεια ακόμη και για φαινομενικά απλές μαθηματικές εξισώσεις.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί αυτό το ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την εκτίμηση ρυθμίσιμων παραμέτρων μη γραμμικών θερμοδυναμικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη και μοντελοποίηση ισορροπίας ατμού- υγρού. Πρέπει να τονιστεί ότι τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού είναι απαραίτητα για τον σχεδιασμό βιομηχανικών διεργασιών διαχωρισμού και την κατασκευή αξιόπιστων μοντέλων στη μηχανική διεργασιών. Υπάρχει φυσικά όμως μία σωρεία προβλημάτων και δυσκολιών που δυσχεραίνουν τον ακριβή υπολογισμό των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα πρόβλεψης ισορροπίας ατμού-υγρού. Κάποια από αυτά είναι : η σύγκλιση σε τοπικά ελάχιστα, επίπεδες αντικειμενικές συναρτήσεις στην γειτονιά της βέλτιστης λύσης, κακή κλιμάκωση της εξίσωσης του μοντέλου και ύπαρξη μη διαφορίσιμων όρων. Επιπλέον, σ' ένα περίπλοκο πρόβλημα ο αριθμός των υπό βελτιστοποίηση παραμέτρων μπορεί να τόσο μεγάλος έτσι ώστε να κάνει την προσπάθεια για την εκτίμηση τους υπολογιστικά ασύμφορη.

Αρκετοί ερευνητές έχουν τονίσει τη δυσκολία υπολογισμών σε μοντέλα εκτίμησης ισορροπίας ατμού υγρού και έχουν τονίσει την ανάγκη για νέες αριθμητικές μεθόδους με σκοπό την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων [1]–[4]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αποτυχία εύρεσης της βέλτιστης λύσης και η χρήση τοπικών ελαχίστων στα θερμοδυναμικά μοντέλα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά αρνητικές συνέπειες σε αλληλένδετους υπολογισμούς, λάθη και ανακρίβειες στον σχεδιασμό του εξοπλισμού και εσφαλμένα συμπεράσματα για την αξιοπιστία και τις επιδόσεις του μοντέλου [2].

Ακόμη και οι πιο σύγχρονες ντετερμινιστικές μεθοδολογίες μπορεί να έχουν τεράστιο υπολογιστικό κόστος για υπολογισμούς πολυσυστατικών συστημάτων, σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται η μαθηματική επαναδιατύπωση εξαρτώμενη πάντα από τα χαρακτηριστικά του υπό μελέτη προβλήματος και του θερμοδυναμικού μοντέλου για να επιτευχθεί μια αποδεκτή λύση σε λογικά χρονικά πλαίσια. Εν αντιθέσει, οι στοχαστικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις κατηγορίες προβλημάτων μπορούν να εντοπίσουν καλές λύσεις σε μικρό υπολογιστικό χρόνο, είναι εύκολες στη χρήση και κατανόηση και ανεξάρτητες του μοντέλου που επιδιώκεται να βελτιστοποιηθεί, παρόλα αυτά δεν μπορούν να εγγυηθούν την εύρεση του ολικού ελαχίστου. Οι μεθοδολογίες αυτές συνήθως συγκλίνουν πολύ γρήγορα στην περιοχή της βέλτιστης λύσης ενώ μπορούν να δώσουν πολύ καλά αποτελέσματα σε πολύπαραμετρικά προβλήματα. Επομένως, οι στοχαστικές μεθοδολογίες πετυχαίνουν ένα ικανοποιητικό συμβιβασμό, μεταξύ της ποιότητας της λύσης και των επιδόσεων των τεχνικών αυτών σε περίπλοκα προβλήματα όπως αυτά της πολυπαραμετρικής βελτιστοποίησης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται μια πρότυπη μεθοδολογία εκτίμησης παραμέτρων θερμοδυναμικών μοντέλων με βασική δομή εμπνευσμένη από τους εξελικτικούς και ειδικότερα γενετικούς αλγόριθμους. Κατασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικοί αλγόριθμοι με σκοπό την δημιουργία ενός ισχυρού και αξιόπιστου εργαλείου μη γραμμικής βελτιστοποίησης θερμοδυναμικών μοντέλων. Οι προτεινόμενοι αλγόριθμοι κατασκευάστηκαν έτσι ώστε: να είναι απαλλαγμένοι από την ανάγκη αρχικής εκτίμησης, να παρέχουν υψηλής πιθανότητα σύγκλισης στο ολικό ελάχιστο ενώ παράλληλα να χαρακτηρίζονται από ευρωστία και ευκολία χρήσης.

Σε πρώτη φάση κατασκευάστηκε ένας γενετικός αλγόριθμος με ενσωματωμένες προσαρμοστικές τεχνικές μηχανικής μάθησης. Σε δεύτερη φάση κατασκευάστηκε ένα υβριδικό σχήμα του προαναφερθέντα αλγορίθμου μαζί με τον αλγόριθμο `fminsearch` του εμπορικού υπολογιστικού πακέτου MATLAB.

Οι δύο προτεινόμενοι αυτοί αλγόριθμοι εφαρμόστηκαν σε εννέα διαφορετικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού. Έξη δυαδικά, δύο τριαδικά και ένα τετραδικό σύστημα. Τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά αφού σε όλες τις δοκιμές οι αλγόριθμοι κατάφεραν να προσεγγίσουν το ολικό ακρότατο με επιτυχία. Σε μερικές περιπτώσεις εντοπίστηκαν καινούριες βέλτιστες λύσεις από τις προτεινόμενες λύσεις της βιβλιογραφίας. Πέραν από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις προτεινόμενες τιμές της βιβλιογραφίας έγινε και σύγκριση με ντετερμινιστικούς εμπορικούς αλγορίθμους μη γραμμικής βελτιστοποίησης. Στις δοκιμές αυτές οι προτεινόμενοι αλγόριθμοι παρείχαν στις πλείστες περιπτώσεις πολύ καλά αποτελέσματα ενώ οι αλγόριθμοι του εμπορικού πακέτου MATLAB δεν κατάφεραν να συγκλίνουν σε αρκετές περιπτώσεις στο ολικό ακρότατο.

2 Μοντελοποίηση και υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων

Η μαθηματική μοντελοποίηση των φυσικών φαινομένων είναι μια βασική πτυχή των εργαλείων προσομοίωσης και βελτιστοποίησης που χρησιμοποιούνται στην τομέα της χημικής μηχανικής. Η αποδοτικότητα και η ακρίβεια των μοντέλων που χρησιμοποιούνται καθορίζουν τον ρεαλισμό με τον οποίο η πραγματική διαδικασία προσομοιώνεται.

Η χρήση των κατάλληλων μοντέλων είναι απαραίτητη όχι μόνο στη βελτίωση της ανάλυσης της διεργασίας και στην βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας της, αλλά και στον σχεδιασμό στρατηγικών ελέγχου των υπό μελέτη διεργασιών. Εξάριση δεν αποτελεί η μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων που είναι αδιάσπαστο κομμάτι του σχεδιασμού, λειτουργίας, βελτιστοποίησης και ελέγχου των διεργασιών διαχωρισμού.

Οι σύγχρονες διεργασίες διαχωρισμού διαχειρίζονται περίπλοκα συστήματα, λειτουργούν σε ποικίλες συνθήκες ή ακόμη ενσωματώνουν λειτουργίες πολλαπλών λειτουργικών μονάδων (π.χ. απόσταξη και εκχυλιστική απόσταξη). Ως εκ τούτου, η συμπεριφορά των διάφορων φάσεων αυτών των πολυσυστατικών συστημάτων έχει σημαντικό αντίκτυπο στο σχεδιασμό των διεργασιών, συμπεριλαμβανομένου του κόστους εξοπλισμού και ενέργειας. Οι υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων εκτελούνται συνήθως χιλιάδες φορές στην μοντελοποίηση μιας διεργασίας και είναι ιδιαίτερα σημαντικοί σε χημικές, πετρελαϊκές, πετροχημικές, φαρμακευτικές βιομηχανίες, όπου οι μονάδες διαχωρισμού αποτελούν τον πυρήνα της παραγωγικής διαδικασίας. Ως εκ τούτου, οι υπολογισμοί αυτοί πρέπει να εκτελούνται αξιόπιστα και αποτελεσματικά, για να αποφευχθούν οι αβεβαιότητες και τα σφάλματα στο σχεδιασμό της διαδικασίας.

Ωστόσο ένα βασικό πρόβλημα στην κατασκευή μοντέλων διεργασιών είτε στατικών είτε δυναμικών αποτελεί η εκτίμηση παραμέτρων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι συχνά τα μοντέλα που κατασκευάζονται για φυσικές ή χημικές διεργασίες εμπεριέχουν άγνωστες παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές χρειάζονται αξιόπιστες αλγοριθμικές και μαθηματικές τεχνικές για την εκτίμησή τους, μέσω πειραματικών εργαστηριακών δεδομένων ή δεδομένων από την πραγματική διεργασία.

2.1 Ισορροπία φάσεων

Οι διεργασίες διαχωρισμού όπως απόσταξη, εκχύλιση και απορρόφηση αερίων, αποτελούν τις κύριες φυσικές διεργασίες στη χημική και πετρελαϊκή βιομηχανία, φτάνοντας συχνά το 50% του συνολικού κόστους μίας μονάδας. Για τον επιτυχημένο σχεδιασμό και την λειτουργία τέτοιων μονάδων απαιτείται η γνώση των σχέσεων μεταξύ των συστάσεων των φάσεων που υπάρχουν στην θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας. Η κύρια ιδιότητα που χρησιμοποιείται κατά την περιγραφή της ισορροπίας ατμού-υγρού είναι ο συντελεστής ενεργότητας (γ), που αποτελεί το «μέτρο» της μη ιδανικότητας της υγρής φάσης.

2.1.1 Εισαγωγή στην ισορροπία φάσεων

Όταν ένα διφασικό σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, η ολική ενέργεια Gibbs λαμβάνει τη μικρότερη τιμή της. Αυτό οδηγεί στην ισορροπία των τάσεων διαφυγής για κάθε συστατικό i στις δύο φάσεις. Έτσι, στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού ισχύει η βασική εξίσωση για όλους τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές πιέσεις είναι η ισότητα των τάσεων διαφυγής για όλα τα συστατικά του μείγματος:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.1)$$

όπου οι εκθέτες (v) και (l) αναφέρονται στην ατμώδη και στην υγρή φάση αντίστοιχα.

Δηλαδή ισχύει :

$$\begin{aligned} \hat{f}_1^v &= \hat{f}_1^l \\ \hat{f}_2^v &= \hat{f}_2^l \end{aligned} \quad (2.2)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι εάν είναι διαθέσιμη μία καταστατική εξίσωση που μπορεί να περιγράψει την ογκομετρική συμπεριφορά και των δύο φάσεων τότε τα \hat{f}_1^v και \hat{f}_2^v μπορούν να εκφραστούν ως συνάρτηση των P, T και y_1 , ενώ τα \hat{f}_1^l και \hat{f}_2^l ως συναρτήσεις των P, T, x_1 . Υπάρχει, λοιπόν, ένα σύστημα δύο εξισώσεων που μπορεί να λυθεί για τους δύο αγνώστους (y_1, P). Η ίδια μεθοδολογία χρησιμοποιείται και για πολυσυστατικά συστήματα.

Στην πράξη, υπολογισμοί ισορροπίας ατμού-υγρού γίνονται με επαρκή ακρίβεια χρησιμοποιώντας μία καταστατική εξίσωση που ισχύει και για τις δύο φάσεις μόνο για συστήματα που είναι έως και μετρίως μη ιδανικά. Επιπλέον, επειδή ο διαχωρισμός τέτοιων συστημάτων με απόσταξη γίνεται συνήθως σε υψηλές πιέσεις εξαιτίας των χαμηλών σημείων

βρασμού των συστατικών τους σε χαμηλή πίεση η μεθοδολογία αυτή αναφέρεται παραδοσιακά ως προσέγγιση υψηλών πιέσεων ή καταστατικής εξίσωσης στους υπολογισμούς ισορροπίας ατμού -υγρού [5].

Στον πιο κάτω πίνακα συνοψίζονται οι διαφορετικές περιπτώσεις προβλημάτων ισορροπίας φάσεων και η μεθοδολογίες επίλυσης τους.

Πίνακας 2.1: Τυπικά προβλήματα ισορροπίας ατμού υγρού

| Δεδομένα | Ζητούμενα | Μέθοδος |
|---------------|---------------|--------------------------------|
| x_i και T | y_i και P | Πίεση σημείου φουσαλίδας |
| x_i και P | y_i και T | Θερμοκρασία σημείου φουσαλίδας |
| y_i και T | x_i και P | Πίεση σημείου δρόσου |
| y_i και P | x_i και T | Θερμοκρασία σημείου δρόσου |

Για μη ιδανικά συστήματα, και ειδικότερα για πολυσυστατικά, η πιο πάνω προσέγγιση δεν παρέχει ικανοποιητική ακρίβεια, εξαιτίας των περιορισμών των διαθέσιμων καταστατικών εξισώσεων. Τα συστήματα αυτά έχουν τυπικά υψηλότερα σημεία βρασμού σε ατμοσφαιρική πίεση και ο διαχωρισμός τους σε απόσταξη γίνεται σε χαμηλές πιέσεις. Η περιγραφή τέτοιων συστημάτων γίνεται συνήθως με την ακόλουθη μεθοδολογία:

Η τάση διαφυγής των ατμών εκφράζεται από την:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2.3)$$

και ο συντελεστής τάσης διαφυγής $\hat{\phi}_i$ για τους ατμούς μπορεί να υπολογισθεί με ικανοποιητική ακρίβεια με χρήση μίας καταστατικής εξίσωσης, ενώ η τάση διαφυγής της υγρής φάσης μπορεί να εκφραστεί μέσω της τάσης διαφυγής πρότυπης κατάστασης:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^\circ = x_i \gamma_i P_i^S \phi_i^S \exp\left(\frac{V_i (P - P_i^S)}{RT}\right) \quad (2.4)$$

όπου :

γ_i : Ο συντελεστής ενεργότητας.

P_i^S : Η τάση ατμών του καθαρού i στην θερμοκρασία T του συστήματος,

φ_i^S : Ο συντελεστής τάσης διαφυγής του κορεσμένου καθαρού υγρού i στην ίδια θερμοκρασία, που επίσης υπολογίζεται με μία καταστατική εξίσωση.

V_i : Ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του καθαρού υγρού i στην θερμοκρασία και εύρος πιέσεων από P_i^S : ως P , και ο εκθετικός όρος απεικονίζει την επίδραση Poynting (Pe) _{i} .

Αυτή η μεθοδολογία παραδοσιακά αναφέρεται ως προσέγγιση χαμηλών πιέσεων ή γάμμα-φι (γ - ϕ) στην ισορροπία ατμών-υγρού.

Γενικά, ποσοτική περιγραφή της ισορροπίας ατμού-υγρού εκφράζεται συνήθως με τους λόγους ισορροπίας $K_i = \frac{y_i}{x_i}$, ενώ η σχετική πτητικότητα, $\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$, είναι η βασική ιδιότητα που προσδιορίζει την ευκολία ενός διαχωρισμού και χρησιμοποιείται στις απλοποιημένες μεθόδους σχεδιασμού [5].

Ανάλογα με τη φύση των συστατικών του μείγματος (ή της ολικής πίεσης του συστήματος) οι τάσεις διαφυγής υπολογίζονται όπως φαίνεται στο Πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.2 : Υπολογισμός τάσης διαφυγής

| Για μη πολικά συστατικά - Υψηλές πιέσεις: | Πολικά συστατικά- Χαμηλές πιέσεις: | Ιδανικά Διαλύματα (Νόμος Raoult) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\widehat{f}_i^v = y_i \widehat{\Phi}_i^v P$ $\widehat{f}_i^L = x_i \widehat{\Phi}_i^L P$ $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\widehat{\Phi}_i^L}{\widehat{\Phi}_i^v}$ | $\widehat{f}_i^v = y_i \widehat{\Phi}_i^v P$ $\widehat{f}_i^L = x_i \gamma_i \widehat{\Phi}_i^S P_i^S (Pe)_i$ $K_i = \frac{x_i \gamma_i \widehat{\Phi}_i^S P_i^S (Pe)_i}{\widehat{\Phi}_i^v P}$ | $K_i = \frac{P_i^S}{P}$ $a_{ij} = \frac{P_i^S}{P_j^S}$ |

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε ένα ιδανικό μείγμα η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι μηδέν, συνεπώς όλοι οι συντελεστές ενεργότητας σε ένα τέτοιο μείγμα είναι ίσοι με τη μονάδα.

Η εξίσωση:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{NG^E}{RT} \right)}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (2.5)$$

αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη αναλυτικών εκφράσεων για τους συντελεστές ενεργότητας, όπως αυτές των van Laar, Margules, Wilson που θα σχολιαστούν αργότερα. Για

το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ποιοτικές και ποσοτικές παραδοχές για την ερμηνεία της απόκλισης ενός διαλύματος από την ιδανικότητα στις ίδιες συνθήκες, ώστε να αναπτυχθούν αναλυτικές εκφράσεις για το G^E ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της συγκέντρωσης. Με κατάλληλη παραγωγή τους λαμβάνονται οι αναλυτικές εκφράσεις για το συντελεστή ενεργότητας κάθε συστατικού του μείγματος [5].

2.2 Εκτίμηση συντελεστών ενεργότητας

Για την ανάπτυξη της κατάλληλης θερμοδυναμικής έκφρασης για τον υπολογισμό του γ_i από πειραματικά δεδομένα συνδυάζονται οι εξισώσεις (2.3) και (2.4) και προκύπτει :

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\varphi}_i P}{x_i P_i^s \varphi_i^s (Pe)_i} \quad (2.6)$$

Η τάση ατμών του καθαρού υγρού i , P_i^s , μπορεί να υπολογισθεί από κάποια κατάλληλη σχέση όπως η εξίσωση Antoine. Για τον προσδιορισμό, λοιπόν, του συντελεστή ενεργότητας αρκεί να υπολογισθούν οι δύο συντελεστές τάσης διαφυγής και η επίδραση Poynting. Για το σκοπό αυτό ισχύει:

- i. Οι συντελεστές τάσης διαφυγής των καθαρών κορεσμένων υγρών και των συστατικών της φάσης των ατμών μπορούν να εκτιμηθούν με επιτυχία από την αποκομμένη μετά το B όρο εξίσωση Virial:

$$\ln \varphi_i^s = \frac{B_{ii} P_i^s}{RT} \quad (2.7)$$

$$\ln \hat{\varphi}_i = (2 \sum y_j B_{ij} - B) \frac{P}{RT}$$

όπου τα B_{ii} , B_{ij} και B είναι οι δεύτεροι συντελεστές Virial για τα ζεύγη i - i , i - j και το μείγμα αντίστοιχα.

- ii. Όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές τιμές για τους δεύτερους συντελεστές Virial, υπολογίζεται με τις συσχετίσεις των Tsonopoulos ή Hayden-O'Connell, οι οποίες δίνουν αξιόπιστες εκτιμήσεις των συντελεστών τάσης διαφυγής .
- iii. Η επίδραση Poynting μπορεί να προσδιοριστεί από την παρακάτω εξίσωση :

$$f_i = \varphi^s P^s \exp \left[\frac{V_i(\text{avg})(P - P^s)}{RT} \right] \quad (2.8)$$

Έτσι, ο προσδιορισμός των συντελεστών τάσης διαφυγής με την εξίσωση Virial επιτρέπει την εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας από πειραματικά δεδομένα.

Είναι προφανές ότι οι μετρήσεις ισορροπίας ατμού-υγρού δεν παρέχουν όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας όπου η μη ιδανικότητα της αέριας φάσης πρέπει να υπολογισθεί με μία καταστατική εξίσωση. Επειδή όμως, οι καταστατικές εξισώσεις ιδιαίτερα η Virial παρέχουν αξιόπιστες εκτιμήσεις των τάσεων διαφυγής της φάσης των ατμών σε χαμηλές πιέσεις, οι συντελεστές ενεργότητας που υπολογίζονται από την εξίσωση (2.9) ονομάζονται πειραματικοί:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^S} \quad (2.9)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη συνεπτυγμένη μορφή:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^S} F_i \quad (2.10)$$

Όπου: $F_i = \frac{\widehat{\varphi}_i}{\varphi_i^S(Pe)_i}$

Το F_i λοιπόν αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά στο γ_i , της μη ιδανικότητας της φάσης των ατμών, $\widehat{\varphi}_i$ και φ_i^S , και της επίδρασης της πίεσης στην τάση διαφυγής της υγρής φάσης, $(Pe)_i$. Η τελευταία είναι πρακτικά ίση με τη μονάδα για χαμηλές πιέσεις.

Για χαμηλές πιέσεις έως 2-3 bar, οι τιμές του F_i είναι πρακτικά στην περιοχή 0,9-1,1. Όμως, αυτό δεν ισχύει σε συστήματα που περιέχουν οργανικά οξέα και, συνεπώς, παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, ακόμη και σε υποατμοσφαιρικές πιέσεις.

Οι τιμές των συντελεστών ενεργότητας αποκλίνουν από τη μονάδα πολύ περισσότερο από τους συντελεστές τάσης διαφυγής των ατμών. Έτσι, σε χαμηλές πιέσεις τυπικά κάτω από 10 atm η σημαντικότερη ποσότητα στους υπολογισμούς ισορροπίας είναι ο συντελεστής ενεργότητας.

Εάν η πίεση είναι χαμηλή τυπικά 1 atm ή μικρότερη και τα συστατικά του μείγματος που ισορροπεί είναι παρόμοιας χημικής δομής, τότε μπορεί με ασφάλεια να υποθεθεί ότι ο ατμός συμπεριφέρεται ιδανικά. Υπό αυτές τις συνθήκες, το σφάλμα που προκύπτει είναι πολύ μικρό, γιατί το F_i είναι πολύ κοντά στη μονάδα [5].

2.3 Ιδανικά διαλύματα

2.3.1 Ο νόμος του Raoult

Στην προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε ότι για ένα ιδανικό διάλυμα όλοι οι συντελεστές ενεργότητας είναι ίσοι με την μονάδα, οπότε:

$$\bar{P}_i = y_i P = x_i P_i^S \quad (2.11)$$

Η έκφραση αυτή αποτελεί το νόμο του Raoult και υποδηλώνει ότι η μερική πίεση \bar{P}_i του συστατικού i είναι απλώς ανάλογη με το γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση και ο συντελεστής αναλογίας είναι η τάση ατμών του καθαρού i , ανεξάρτητα από την φύση των άλλων συστατικών του μείγματος. Η τάση του συστατικού i να εγκαταλείψει την υγρή κατάσταση, δηλαδή η τάση διαφυγής της υγρής φάσης, δεν επηρεάζεται από τα άλλα συστατικά του μείγματος, παρά μόνο από την τάση ατμών του σε καθαρή κατάσταση και το γραμμομοριακό κλάσμα του στο υγρό. Με βάση τα γραμμομοριακά χαρακτηριστικά, αυτό θα απαιτούσε οι δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων να είναι ίσες, και τα μόρια να έχουν το ίδιο σχήμα και μέγεθος.

Είναι φανερό, λοιπόν, ότι το ιδανικό διάλυμα είναι μία υποθετική περίπτωση. Όμως, επειδή οι διαφορές μεγέθους και σχήματος είναι σημαντικές μόνο σε ακραίες περιπτώσεις, όπως σε συστήματα διαλύτη-πολυμερούς, ο νόμος του Raoult αποτελεί μία αποδεκτή προσέγγιση για μείγματα παρόμοιων συστατικών [5].

2.3.2 Συντελεστές ενεργότητας: Συγκέντρωση, Μοριακή φύση, Πίεση και Θερμοκρασία

Λαμβάνοντας υπόψη τη σημασία των συντελεστών ενεργότητας στους υπολογισμούς ισορροπίας υγρού-ατμού καθώς και το υψηλό κόστος των πειραματικών μετρήσεων, που απαιτούνται για την εκτίμησή τους, γίνεται φανερό ότι μπορεί να αποφευχθεί περιττή εργασία, εάν υπάρξει μία ποιοτική αντίληψη των παραγόντων που επηρεάζουν τις τιμές τους.

2.3.2.1 Συγκέντρωση

Έστω ένα δυαδικό σύστημα με υψηλή σύσταση στο ένα συστατικό (x_1), κοντά στην μονάδα. Τα μόρια του συστατικού 1 περιβάλλονται κυρίως από όμοιά τους, αγνοώντας την ύπαρξη των

μορίων του συστατικού 2. Αναμένεται λοιπόν, ότι ο συντελεστής ενεργότητάς του θα είναι πρακτικά ίσος με τη μονάδα, δηλαδή θα ακολουθείται ο νόμος του Raoult.

Από την άλλη πλευρά, τα μόρια του συστατικού 2 περιβάλλονται από μόρια του 1, δηλαδή βρίσκονται σε ένα ξένο - διαφορετικό περιβάλλον. Αναμένεται λοιπόν ότι το γ_2 θα είναι πολύ διαφορετικό της μονάδας και χρησιμοποιώντας το ίδιο επιχείρημα γίνεται κατανοητό ότι όσο μεγαλύτερο είναι το x_2 τόσο μικρότερη είναι η απόκλιση του γ_2 από τη μονάδα.

2.3.2.2 Μοριακή φύση

Όσο αυξάνεται η ανομοιότητα στην μοριακή φύση μεταξύ των συστατικών του μείγματος, τόσο αυξάνεται η απόκλιση από την ιδανικότητα επομένως και ο συντελεστής ενεργότητας απομακρύνεται από την μονάδα. Η ανομοιότητα μεταξύ των φυσικοχημικών δυνάμεων έχει τις πιο έντονες επιδράσεις στις τιμές των γ , ακολουθούμενη από την ανομοιότητα των ελευθέρων όγκων, η οποία κυριαρχεί στα συστήματα διαλύτη-πολυμερούς.

Τα περισσότερα συστήματα παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Τυπικές τιμές των θετικών αποκλίσεων των γ :

- Τελείως αναμείξιμα συστήματα 1.1-10
- Μερικώς αναμείξιμα συστήματα 20-200
- Μη αναμείξιμα συστήματα 200

Για αρνητικές αποκλίσεις, τα γ είναι τυπικά μεταξύ 0.5-0.9. Ακόμα μικρότερες τιμές εμφανίζονται για το συντελεστή ενεργότητας του διαλύτη σε συστήματα διαλύτη πολυμερούς [5].

2.3.2.3 Πίεση

Η επίδραση της πίεσης στο συντελεστή ενεργότητας σε σταθερή θερμοκρασία και σύσταση δίνεται από τον τύπο:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (2.12)$$

όπου το \bar{V}_i^E είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος περίσσειας του συστατικού i στην υγρή φάση. Σε χαμηλές πίεσης το \bar{V}_i^E είναι μία μικρή ποσότητα και επομένως η επίδραση της πίεσης στο γ είναι πολύ μικρή [5].

2.3.2.4 Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή ενεργότητας σε σταθερή πίεση και σύσταση δίνεται από τον τύπο:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{T,x} = \frac{-\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (2.13)$$

Η μεταβολή λοιπόν, του συντελεστή ενεργότητας με την θερμοκρασία εξαρτάται από την περίσσεια ενθαλπίας ανάμειξης, που αντανakλά τη διαφορά των δυνάμεων μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων. Ως αποτέλεσμα, οι συντελεστές ενεργότητας των συστατικών ενός μείγματος μπορεί να είναι ισχυρή συνάρτηση της θερμοκρασίας, της οποίας η επίδραση καθορίζεται από την παρουσία άλλων συστατικών του μείγματος. Αυτό εξηγεί, για παράδειγμα τις μεταβολές του γ^∞ με την θερμοκρασία για το σύστημα ακετόνης σε κ-επτάνιο, σε σύγκριση με το αντίστοιχο σε μεθανόλη.

Συνεπώς για ένα τυπικό μη ιδανικό διάλυμα, ο συντελεστής ενεργότητας είναι ισχυρή συνάρτηση της σύστασης μπορεί να είναι ισχυρή συνάρτηση της θερμοκρασίας και είναι ασθενής συνάρτηση της πίεσης [5].

2.4 Συντελεστές ενεργότητας - Αναλυτικές εκφράσεις

Στην προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε ότι ο συντελεστής ενεργότητας γ είναι ισχυρή συνάρτηση της σύστασης. Παρακάτω θα εξεταστεί η μέθοδος που ακολουθείται για την ανάπτυξη αναλυτικών εκφράσεων (ή μοντέλων) του συντελεστή ενεργότητας της σύστασης. Αρκετές τέτοιες εκφράσεις, είναι ιδιαίτερης σημασίας για την προσομοίωση διεργασιών διαχωρισμού [5].

Η διαδικασία κατασκευής τέτοιων μοντέλων αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η χρήση φαινομενολογικών επιχειρημάτων, από καθαρά εμπειρικά έως βασισμένα στη στατιστική μηχανική, αναπτύσσεται μία έκφραση για την γραμμομοριακή περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, G^E , συναρτήσει της σύστασης. Ενώ ως δεύτερο στάδιο η εξίσωση 1.4 χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη μίας έκφρασης για το συντελεστή ενεργότητας [5].

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial (NG^E)}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} \quad (2.14)$$

Για την ανάπτυξη ενός μοντέλου GE πρέπει να γίνουν κατανοητά τα διάφορα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάμειξη των μορίων και φυσικά να είναι διαθέσιμη μία αναλυτική απεικόνιση των φαινομένων αυτών. Σημειώνεται ότι εφόσον ισχύει:

$$G^E = H^E - TS^E = U^E + PV^E - TS^E \quad (2.15)$$

όπου H^E , S^E , U^E και V^E είναι αντίστοιχα οι γραμμομοριακές περιπτώσεις της ενθαλπίας, της εντροπίας, της εσωτερικής ενέργειας και του όγκου της ανάμειξης, η διεργασία ανάμειξης σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία προσδιορίζεται από τρεις παράγοντες:

- i. Έναν ενεργειακό, εξαιτίας των διαφορών στις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων.
- ii. Έναν εντροπικό, καθώς δεν υπάρχει τελείως τυχαία κατανομή των μορίων στο μείγμα εξαιτίας των διαφορών στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων.
- iii. Έναν που προκαλείται από την αύξηση ή μείωση του όγκου ως αποτέλεσμα της διεργασίας ανάμειξης και οφείλεται στις διαφορές των διαμοριακών δυνάμεων και του μεγέθους και σχήματος των μορίων.

Ο πρώτος παράγοντας H^E τείνει να γίνει ο κυρίαρχος σε μείγματα μορίων που δεν διαφέρουν πολύ στο μέγεθος. Οι πρώτοι ερευνητές στο πεδίο αυτό (Van Laar, Hildebrand, Scatchard, Wohl κ.α.) υπέθεσαν ότι $S^E = V^E = 0$. Αυτό οδήγησε στην έννοια του κανονικού διαλύματος, που πρώτος εισήγαγε ο Hildebrand [6]. Από την άλλη πλευρά, σε μείγματά όπου περιέχουν μόρια πολύ διαφορετικού μεγέθους, π.χ. διαλύτη-πολυμερούς, η H^E μπορεί να είναι πολύ μικρότερη της S^E . Η υπόθεση ότι $H^E = 0$ οδηγεί στην έννοια του άθερμου διαλύματος, στην οποία βασίστηκε η έκφραση των Flory-Huggins για διαλύματα πολυμερών [7], [8], στα οποία γίνεται επίσης η υπόθεση ότι $V^E = 0$. Τα μοντέλα για την G^E άρα και το γ κατατάσσονται λοιπόν σε δύο τύπους:

- i. Τα τύπου Wohl, που περιλαμβάνουν τις παραδοσιακές εκφράσεις των van Laar, Margules και Redlich-Kister, οι οποίες θεωρούνται καθαρά εμπειρικές και
- ii. Τα μοντέλα τοπικής σύστασης, που περιλαμβάνουν τις εκφράσεις Wilson, NRTL και UNIQUAC, οι οποίες θεωρούνται ημιεμπειρικές.

Τα μοντέλα τύπου Wohl βρίσκουν περιορισμένες εφαρμογές σήμερα. Παρουσιάζονται, όμως, γιατί αποτελούν ένα απλό παράδειγμα για τον τρόπο ανάπτυξης εκφράσεων για την G^E . Οι εκφράσεις που προκύπτουν για τον συντελεστή ενεργότητας χρησιμοποιούνται επίσης ευκολότερα από αυτές που προκύπτουν από τα μοντέλα τοπικής σύστασης. Καμία από αυτές

τις εκφράσεις δε λαμβάνει υπόψη τις διαφορές του ελεύθερου όγκου, που μπορεί να είναι πολύ σημαντικές για μείγματα πολύ διαφορετικών στο μέγεθος μορίων. Έχουν, ωστόσο, συμπεριληφθεί για τα συστήματα διαλύτη-πολυμερούς ή αερίου-διαλύτη [5].

2.5 Οι εκφράσεις τύπου Wohl

2.5.1 Γενική έκφραση για δυαδικά διαλύματα

Ο Wohl εξέφρασε την γραμμομοριακή περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs σε ένα διάλυμα δύο συστατικών με μία δυναμοσειρά των ενεργών κλασμάτων όγκου των δύο συστατικών z_1 και z_2 [9].

$$\frac{G^E}{RT(q_1x_1 + q_2x_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 \quad (2.16)$$

$$\text{όπου, } z_1 = \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2}, z_2 = \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2}$$

q_i : Μέτρο του μεγέθους του μορίου i ή της σφαίρας επιρροής του στο διάλυμα.

a : Παράμετρος αλληλεπίδρασης με φυσική σημασία παρόμοια με εκείνη των συντελεστών Virial.

Οι επόμενες δύο εξισώσεις μπορούν να θεωρηθούν ειδικές περιπτώσεις της (2.15).

2.5.1.1 Εξίσωση van Laar

Για ένα δυαδικό σύστημα, του οποίου τα συστατικά δεν είναι ιδιαίτερα ανόμοια χημικά, αλλά έχουν διαφορετικούς γραμμομοριακούς όγκους, μπορεί να υποτεθεί ότι οι συντελεστές αλληλεπίδρασης περισσοτέρων των δύο μορίων είναι αμελητέοι. Τότε η έκφραση του Wohl γίνεται:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (2.17)$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτουν οι παρακάτω εκφράσεις για τους συντελεστές ενεργότητας:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{[1 + (Ax_1)/(Bx_2)]^2} \quad (2.18)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{[1 + (Bx_2)/(Ax_1)]^2} \quad (2.19)$$

όπου $A = 2q_1a_{12}$ και $B = 2q_2a_{12}$

2.5.1.2 Εξίσωση Margules

Εάν τα μεγέθη των μορίων των συστατικών ενός δυαδικού μείγματος δεν είναι πολύ διαφορετικά, μπορεί να υποθεθεί ότι $q_1=q_2=q$ και, αγνοώντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ περισσοτέρων των τριών μορίων, προκύπτουν οι παρακάτω εκφράσεις για τους συντελεστές ενεργότητας:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A'x_2^2 + B'x_2^3 \\ \ln \gamma_2 &= \left(A' + \frac{3}{2}B'\right)x_1^2 - B'x_1^3 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Όπου: $A' = q(2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$ και $B' = q(6a_{122} - 6a_{112})$.

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις (2.20) αναφέρονται ως διπαραμετρική εξίσωση Margules [9].

2.5.2 Εκτίμηση των παραμέτρων

Η εκτίμηση των τιμών των παραμέτρων στις εξισώσεις van Laar και Margules απαιτεί φυσικά, πειραματικούς συντελεστές ενεργότητας για το δεδομένο δυαδικό σύστημα. Για το σκοπό αυτό, γίνεται συνήθως ανάλυση παλινδρόμησης όλων των δεδομένων ώστε να προκύψουν οι τιμές των παραμέτρων που δίνουν την καλύτερη προσαρμογή. Είναι δυνατόν οι τιμές των παραμέτρων να προκύψουν από ένα ζεύγος πειραματικών συντελεστών ενεργότητας, λύνοντας ένα σύστημα δύο εξισώσεων με δύο αγνώστους. Έτσι, εάν για δεδομένη συγκέντρωση x_1 είναι γνωστοί οι αντίστοιχοι συντελεστές ενεργότητας γ_1 και γ_2 , προκύπτουν οι παρακάτω εκφράσεις για τις παραμέτρους της εξίσωσης van Laar [5], [9].

$$\begin{aligned} A &= \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1}\right)^2 \ln \gamma_1 \\ B &= \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2}\right)^2 \ln \gamma_2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

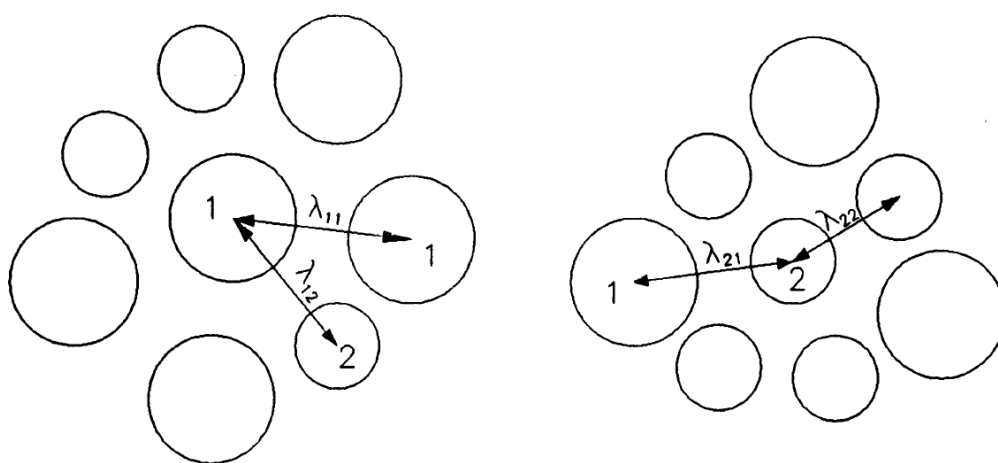
Με παρόμοιο τρόπο μπορούν να αναπτυχθούν οι εκφράσεις για την εξίσωση Margules. Οι δύο εξισώσεις, παρότι προέρχονται από την εξίσωση Wohl με διαφορετικές υποθέσεις, δίνουν πολύ

κοντινά αποτελέσματα, εξαιτίας του καθαρά εμπειρικού τους χαρακτήρα και του γεγονότος ότι περιέχουν τον ίδιο αριθμό προσαρμόσιμων παραμέτρων.

2.6 Εκφράσεις τοπικής σύστασης

Η έννοια της τοπικής σύστασης εισάχθηκε αρχικά από τον Wilson το 1964 ο οποίος πρότεινε ότι για δεδομένο διάλυμα έστω δυαδικό σε μοριακό επίπεδο υπάρχουν δύο είδη «κυττάρων». Ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1, και ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2 [10].

Ακόμη, εξαιτίας των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανομοίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας λ_{11} , λ_{22} και $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις, που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση. Εάν, για παράδειγμα, οι 1-1 και 2-2 αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες από τις 1-2, τα μόρια θα προτιμούν να περιβάλλονται από όμοιά τους. Έτσι, τα γραμμομοριακά κλάσματα x_{ij} των «κυττάρων», που αναφέρονται ως τοπικά (local) γραμμομοριακά κλάσματα με το i να αντιπροσωπεύει το μόριο στο κέντρο του κυττάρου, διαφέρουν από τα ολικά [10].



Σχήμα 2.1 : Δομή ρευστού σε τοπικό επίπεδο

Η έννοια των τοπικών συστάσεων έφερε επανάσταση στην όλη διαδικασία ανάπτυξης εκφράσεων για την περίπτωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και συνεπώς για τον συντελεστή ενεργότητας. Ο Wilson τη χρησιμοποίησε για την ανάπτυξη της εξίσωσης που φέρει το όνομά του, ενώ ο Prausnitz και οι συνεργάτες του για την ανάπτυξη των εξισώσεων NRTL και UNIQUAC [10].

2.6.1 Εξίσωση Wilson

Ο Wilson υποθέτει ότι ο λόγος των τοπικών συνθέσεων σχετίζεται με τα συνολικά γραμμομοριακά κλάσματα μέσω εκφράσεως τύπου Boltzmann:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\lambda_{ij}/RT)}{x_i \exp(-\lambda_{ii}/RT)} \quad (2.22)$$

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση, έφτασε σε εκφράσεις για τα τοπικά κλάσματα όγκου, τα οποία συνδύασε με την εξίσωση Flory-Huggins για διαλύματα πολυμερών και ανέπτυξε μία έκφραση για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Από την προηγούμενη εξίσωση μπορεί να προκύψει η ακόλουθη έκφραση για το γ_i ενός συστατικού i σε ένα πολυσυστατικό μείγμα:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.23)$$

Ακολούθως η άθροιση γίνεται για όλα τα συστατικά του μείγματος και προκύπτει :

$$\Lambda_{mn} = \frac{V_n}{V_m} \exp \left(\frac{-(\lambda_{mn} - \lambda_{mm})}{RT} \right) = \frac{V_n}{V_m} \exp \left(\frac{-\Delta \lambda_{mn}}{RT} \right) \quad (2.24)$$

όπου V_k είναι ο υγρός γραμμομοριακός όγκος του καθαρού k .

Για ένα διάδικό μείγμα η εξίσωση 1.8 γίνεται:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} \right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.6.2 Εξίσωση NRTL

Την εξίσωση Wilson τροποποίησαν στην συνέχεια οι Renon και Prausnitz (1968 και 1969). Για τα τοπικά γραμμομοριακά κλάσματα εισάγοντας την παράμετρο a για να περιγράψει τη μη τυχαία κατανομή στα υγρά διαλύματα [7]. Προέκυψε έτσι η εξίσωση :

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp \left(\frac{-a_{ij}(g_{ij} - g_{ii})}{RT} \right) \quad (2.26)$$

Όπου:

g_{ij} : υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

$a_{ij} = a_{ji}$: η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω έκφραση και την θεωρία των δύο υγρών, ανέπτυξαν την έκφραση Non-Random Two-Liquid (NRTL), από την οποία για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μείγματος-υπολογίζεται το γ_i :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_i G_{ij}}{\sum x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum x_m G_{mj} \tau_{mj}}{\sum x_k G_{kj}} \right) \quad (2.27)$$

όπου: $\tau_{ij} = \frac{g_{ij}-g_{jj}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$, $G_{ij} = \exp(-a_{ij}\tau_{ij})$

Για ένα δυαδικό σύστημα η εξίσωση 1.12 δίνει:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \quad (2.28)$$

Εναλλάσσοντας κυκλικά τους δείκτες προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση για το $\ln \gamma_2$.

2.6.3 Εξίσωση UNIQUAC

Οι Abrams και Prausnitz συνδύασαν την quasi-chemical θεωρία του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων και ανέπτυξαν την έκφραση UNiVersal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs [11]. Έκτος από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, η εξίσωση που προκύπτει λαμβάνει υπόψη της προσεγγιστικά και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων, που λαμβάνονται από τα δεδομένα των καθαρών ουσιών. Για ένα πολυσυστατικό μείγμα ο συντελεστής ενεργότητας, γ_i , δίνεται από την:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.29)$$

όπου γ_i^C είναι το συνδιαστικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μείγματος και δίνεται από την:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (2.30)$$

ενώ το γ_i^R είναι το υπολειμματικό τμήμα, που αντανακλά τις διαφορές ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μείγματος και δίνεται από την:

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln \left(\sum \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum \theta_k \tau_{kj}} \quad (2.31)$$

όπου θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφανείας και όγκου αντίστοιχα και υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}, \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ij} - u_{jj})}{RT} = \exp \frac{-\Delta u_{ij}}{RT} \quad (2.32)$$

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

Όπου :

z : ο αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

q και r : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi.

Οι τιμές που χρησιμοποιούνται στις παραπάνω σχέσεις, είναι κανονικοποιημένες και μπορούν να υπολογιστούν για κάθε ένωση ως άθροισμα των τιμών παραμέτρων όγκου (R_i) και επιφανείας (Q_i) των δομικών ομάδων από τις οποίες αποτελείται. Για ένα δυαδικό μείγμα, η εξίσωση γίνεται :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + \Phi_2 \left[l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right] - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + q_1 \theta_2 \left[\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \quad (2.33)$$

Με κυκλική αλλαγή των δεικτών προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση για το $\ln \gamma_2$.

2.6.4 Πλεονεκτήματα μοντέλων τοπικής σύστασης

Τα μοντέλα για την πρόρρηση των συντελεστών ενεργότητας μπορούν να αξιολογηθούν ως προς την ποιότητα περιγραφής των δεδομένων ισορροπίας ατμού υγρού, την ευαισθησία των παραμέτρων στην θερμοκρασία και την δυνατότητα πρόρρησης της πολυσυστατικής συμπεριφοράς μόνο από τα δυαδικά δεδομένα ισορροπίας.

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης παρέχουν καλή περιγραφή των δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού υγρού, παρόμοια ή ελαφρώς καλύτερη από αυτήν των μοντέλων τύπου Wohl. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, οι παράμετροι στα μοντέλα τοπικής σύστασης μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες της θερμοκρασίας για διαστήματα θερμοκρασιών μέτριου εύρους (30-40°C), χωρίς σημαντική απώλεια ακρίβειας των τιμών των

γ που προκύπτουν. Δεν ισχύει παρόλα αυτά το ίδιο και για τα μοντέλα τύπου Wohl. Το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό για υπολογισμούς αποστακτικών στηλών, όπου ένα μόνο σύνολο παραμέτρων μπορεί να περιγράψει επιτυχώς την ισορροπία φάσεων σε όλη τη θερμοκρασιακή κλίμακα, από την κορυφή έως τον πυθμένα της στήλης [5].

Τέλος για την πρόρρηση πολυσυστατικής ισορροπίας φάσεων, Τα μοντέλα τοπικής σύστασης, όπως δείχνουν οι εκφράσεις για τους συντελεστές ενεργότητας πολυσυστατικών συστημάτων, περιγράφουν την ισορροπία υγρού ατμού χρησιμοποιώντας μόνο δυαδικές παραμέτρους. Αυτές οι παράμετροι, με τη σειρά τους, εκτιμώνται από τα αντίστοιχα δυαδικά δεδομένα και συνεπώς είναι δυνατή η πρόρρηση της πολυσυστατικής ισορροπία υγρού ατμού, για την οποία πολύ σπάνια υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία. Από την άλλη πλευρά τα μοντέλα τύπου Wohl απαιτούν το λιγότερο τριαδικές παραμέτρους. Αυτή η ικανότητα πρόρρησης των μοντέλων τοπικής σύστασης, λαμβάνοντας υπόψη τον μεγάλο αριθμό δυαδικών δεδομένων, είναι εξαιρετικά σημαντική, γιατί στις τυπικές βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούνται πολυσυστατικά δεδομένα [12].

2.6.5 Εκτίμηση σύστασης ατμών

Σε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία εάν μετρηθούν η θερμοκρασία, η πίεση και η σύσταση της υγρής φάσης του συστήματος [5], από αυτές τις μετρήσεις είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι συστάσεις της αέριας φάσης. Η εξίσωση (2.34), δεν είναι ικανή να δώσει την απάντηση ακόμα και αν υποθεθεί ιδανική συμπεριφορά των ατμών. Εξακολουθούν να υπάρχουν δύο εξισώσεις (για τα συστατικά 1 και 2) και τρεις άγνωστοι (γ_1, γ_2, y_1).

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\Phi}_i P}{x_i P_i^S \Phi_i^S(Pe)_i} \quad (2.34)$$

Όμως οι συντελεστές ενεργότητας αλληλοσυσχετίζονται με την εξίσωση Gibbs-Duhem. Επίσης εάν θεωρηθεί ότι ο ατμός συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο τότε η ολική πίεση P υπολογίζεται από την:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^S + x_2 \gamma_2 P_2^S \quad (2.35)$$

Επομένως στην περίπτωση που για παράδειγμα οι συντελεστές ενεργότητας εκφραστούν με την εξίσωση Wilson, θα προκύψει και πάλι μία εξίσωση με δύο αγνώστους τις παραμέτρους $\Delta\lambda_{12}$ και $\Delta\lambda_{21}$. Οι ίδιες όμως παράμετροι πρέπει να ικανοποιούν και τα άλλα δεδομένα T-P- x_i . Έτσι εάν χρησιμοποιηθούν δύο πειραματικά σημεία, προκύπτει ένα σύστημα δύο εξισώσεων

με δύο αγνώστους. Μπορούν, φυσικά, να χρησιμοποιηθούν όλα τα δεδομένα, έτσι ώστε με μια ανάλυση παλινδρόμησης να βρεθούν οι καλύτερες τιμές των παραμέτρων.

2.7 Πρόρρηση της πολυσυστατικής Ισορροπίας Ατμού-Υγρού - Επίδραση αντικειμενικής συνάρτησης

Ενώ οι τυπικές βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούν πολυσυστατικά δεδομένα ισορροπία υγρού-ατμού, η βιβλιογραφία δίνει κατά το 90% δεδομένα για δυαδικά συστήματα. Από την άλλη πλευρά ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των μοντέλων τοπικής σύστασης είναι ακριβώς η ικανότητα τους να προβλέπουν την πολυσυστατική ισορροπία ατμού-υγρού μόνο από δυαδικά δεδομένα. Αυτή είναι η συνήθης προσέγγιση, που εφαρμόζεται στις βιομηχανικές εφαρμογές.

Μερικούς από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια της πρόρρησης σε πολυσυστατικά συστήματα είναι, η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση των απαραίτητων δυαδικών παραμέτρων, η ποιότητα των δυαδικών δεδομένων που χρησιμοποιούνται, η θερμοκρασία στην οποία υπολογίστηκαν σε σχέση με αυτήν του πολυσυστατικού συστήματος καθώς και ο τύπος του συστήματος, σε ότι αφορά τον αριθμό και τη μοριακή φύση των συστατικών του.

Οι δυαδικές παράμετροι στις εκφράσεις για τους συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται με διάφορες μεθόδους (συνήθως με ανάλυση παλινδρόμησης των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων της ισορροπίας φάσεων). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μία υπορουτίνα, η οποία μεταβάλλει τις τιμές των παραμέτρων, έως ότου ελαχιστοποιηθεί η τιμή μίας αντικειμενικής συνάρτησης Q , όπως:

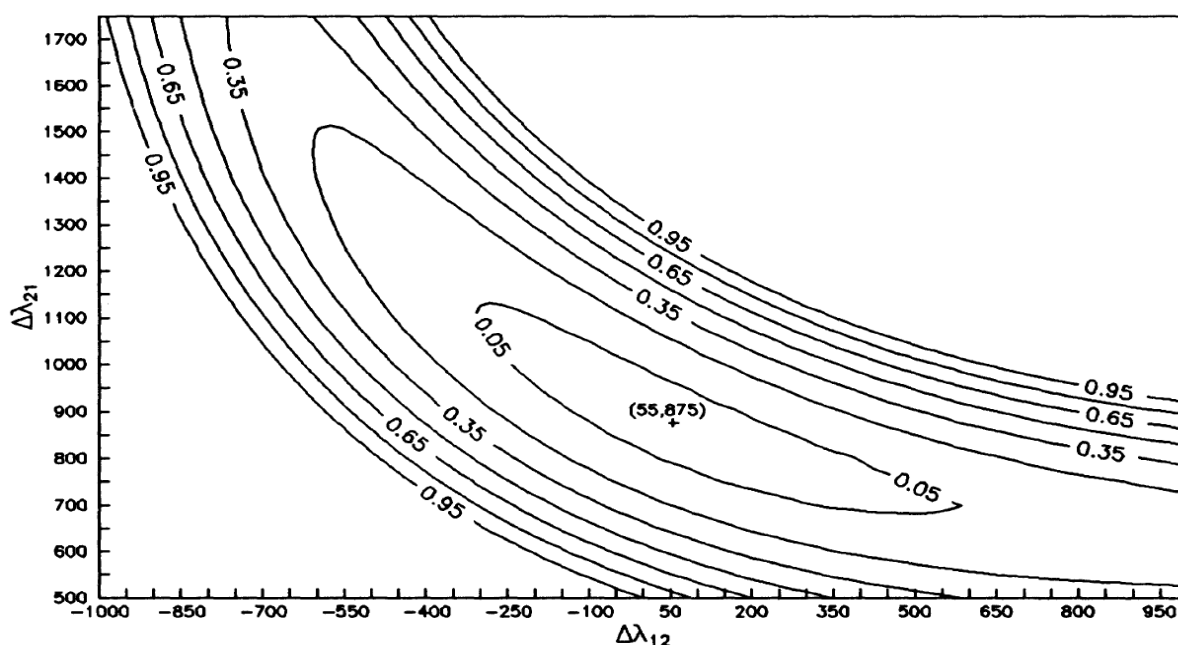
$$Q = \sum_i \left(\left(\frac{Y_{1,calc} - Y_{1,exp}}{Y_{1,exp}} \right)^2 + \left(\frac{Y_{2,calc} - Y_{2,exp}}{Y_{2,exp}} \right)^2 \right) \quad (2.36)$$

ή

$$Q = \sum_i \left((y_{1,calc} - y_{1,exp})^2 + (y_{2,calc} - y_{2,exp})^2 + \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right)^2 \right) \quad (2.37)$$

Όπου τα exp και τα calc αναφέρονται αντίστοιχα στις πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές. Η άθροιση γίνεται για όλα τα πειραματικά σημεία και οι τιμές των συντελεστών ενεργότητας υπολογίζονται από τις κατάλληλες εκφράσεις. Οι παραπάνω συναρτήσεις καλούνται συναρτήσεις ελαχιστοποίησης ή αντικειμενικές συναρτήσεις.

Αξίζει να αναφερθεί στην παρούσα διπλωματική, οι μαθηματικοί πειραματισμοί του Silverman (1984) σε ότι αφορά τις αντικειμενικές συναρτήσεις για θερμοδυναμικά μοντέλα [13]. Ο Silverman εξέτασε για την εξίσωση Wilson και για τέσσερα διαφορετικά συστήματα 10 τέτοιες συναρτήσεις, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οι πιο συνήθεις στη βιβλιογραφία.



Σχήμα 2.2 : Καμπύλες σταθερής τιμής Q για το σύστημα αιθανόλης -νερού στους 25°C από την εξίσωση Wilson

Ο χάρτης με τις ισοϋψείς καμπύλες του πιο πάνω σχήματος (Σχήμα 2.2) παρουσιάζει το συνολικό σφάλμα Q των γ_1 και γ_2 , όπως ορίζεται από την εξίσωση (2.36) για ένα δυαδικό σύστημα ως συνάρτηση των τιμών των παραμέτρων της εξίσωσης Wilson. Οι καμπύλες αντιπροσωπεύουν το γεωμετρικό τόπο των σημείων σταθερής τιμής της Q . Μπορεί να παρατηρηθεί ότι δύο τελείως διαφορετικά ζεύγη παραμέτρων, δίνουν την ίδια τιμή Q . Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική όλων των εξισώσεων που περιγράφουν ενεργειακές διαφορές μεταξύ ομοίων και ανόμοιων ζευγών μορίων, γιατί όπως μπορούν να δείξουν και οι μονοπαραμετρικές εκφράσεις, οι παράμετροι είναι αλληλοσυσχετισμένες.

Ο Silverman, εξέτασε επίσης την επίδραση των αποκλίσεων των παραμέτρων στην ποιότητα της πρόρρησης σε πολυσυστατικά συστήματα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποίησε δεδομένα από 247 δυαδικά συστήματα για την πρόρρηση της ισορροπίας ατμού - υγρού 73 πολυσυστατικών συστημάτων με την εξίσωση Wilson. Καλύτερα αποτελέσματα από τις 10 αυτές αντικειμενικές συναρτήσεις έδωσε η εξίσωση (2.36) και βάση αυτής της μελέτης επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί αργότερα στην παρούσα εργασία. Παρόλα αυτά ο απαιτούμενος υπολογισμός του σημείου φυσαλίδας είναι χρονοβόρος και μπορεί να παρακαμφθεί εάν

χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (2.37), η οποία ελαχιστοποιεί τη σχετική διαφορά μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών ενεργότητας και παρέχει πρακτικά τα ίδια αποτελέσματα [5].

3 Βελτιστοποίηση και Εκτίμηση Παραμέτρων στην Χημική Μηχανική

Τα προβλήματα βελτιστοποίησης είναι πολύ σημαντικά και συναντιούνται πάρα πολύ συχνά σε όλους τους τομείς της επιστήμης, της μηχανικής και της τεχνολογίας. Σε πολλά από αυτά τα προβλήματα είναι απαραίτητο να υπολογιστεί η καλύτερη λύση (παγκόσμιο άριστο, ολικό ακρότατο) ή μία αρκετά καλή προσέγγιση αυτής. Οι μεταβλητές που ορίζουν την συνάρτηση που προορίζεται για βελτιστοποίηση μπορεί να είναι συνεχείς ή διακριτές και πολλές φορές να υπόκεινται σε συγκεκριμένους περιορισμούς. Τα παγκόσμια προβλήματα βελτιστοποίησης ανήκουν στην τάξη πολυπλοκότητας NP-hard. Τέτοια προβλήματα είναι πολύ δύσκολο να επιλυθούν, επομένως οι παραδοσιακοί αλγόριθμοι βελτιστοποίησης (descent optimization algorithms) που βασίζονται σε τοπικές πληροφορίες πολλές φορές δεν επαρκούν για την επίλυση αυτών των προβλημάτων.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τέτοιων προβλημάτων βελτιστοποίησης και ιδιαίτερα στην χημική μηχανική γίνεται λόγος για μη γραμμικές, μη κυρτές, μη ομαλές γεωμετρικές προβλημάτων και φυσικά την ύπαρξη πολλαπλών τοπικών ελαχίστων. Συγκεκριμένα, συνήθως υπάρχει εκθετική συσχέτιση των τοπικών ελαχίστων με το μέγεθος του προβλήματος, δηλαδή τον αριθμό των μεταβλητών που προορίζονται για βελτιστοποίηση. Οι κλασικές μέθοδοι βελτιστοποίησης αποτυγχάνουν συνήθως να ξεφύγουν από αυτά τα τοπικά ελάχιστα. Στην ενότητα αυτή γίνεται μια αναφορά βασικών αρχών και διαφορετικών κατηγοριών βελτιστοποίησης καθώς και μια συνοπτική παρουσίαση κλασικών μεθόδων βελτιστοποίησης που χρησιμοποιούνται στην χημική μηχανική.

3.1 Βασικές αρχές βελτιστοποίησης

Η γενική μορφή ενός προβλήματος βελτιστοποίησης, το οποίο χαρακτηρίζεται από μία αντικειμενική συνάρτηση [14], είναι η ακόλουθη:

$$\begin{aligned} f: \mathbb{R}^n &\rightarrow \mathbb{R}: \\ \min f(\mathbf{X}) & \\ g_i(\mathbf{X}) &\leq a_i, i = 1, 2, 3, \dots, m \end{aligned} \tag{3.1}$$

Όπου $\mathbf{X} = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$ είναι το διάνυσμα παραμέτρων βελτιστοποίησης πλήθους n , ενώ $g_i(\mathbf{X})$ και $\alpha_i, i = 1, 2, 3 \dots, m$ είναι αλγεβρικές συναρτήσεις περιορισμών και σταθερές αντίστοιχα. Αυτά τα προβλήματα διακρίνονται, πρώτον, σε προβλήματα βελτιστοποίησης χωρίς περιορισμούς (unconstrained) και, δεύτερον, σε προβλήματα βελτιστοποίησης με περιορισμούς (constrained), ανάλογα με το εάν οι μεταβλητές βελτιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης οφείλουν να ικανοποιούν κάποιους περιορισμούς ή όχι όπως για παράδειγμα περιορισμούς ανισοτήτων και ισοτήτων. Παρατηρώντας την Εξ.(2.1) μπορούν να διακριθούν τα προβλήματα αυτά σε προβλήματα γραμμικής και μη γραμμικής βελτιστοποίησης, ανάλογα με το αν οι συναρτήσεις $f(\mathbf{X})$ και $g_i(\mathbf{X})$ είναι γραμμικές ή μη-γραμμικές αντίστοιχα [15].

Μια διαδικασία βελτιστοποίησης αναζητεί λύσεις των μεταβλητών X μέσα στο χώρο αναζήτησης λύσεων (solution search space) που να ελαχιστοποιούν την αντικειμενική συνάρτηση και ταυτόχρονα να ικανοποιούν τους περιορισμούς του προβλήματος. Φυσικά, κάθε πρόβλημα βελτιστοποίησης μπορεί να αντιμετωπιστεί ως πρόβλημα ελαχιστοποίησης, αφού ένα πρόβλημα μεγιστοποίησης μετασχηματίζεται στη μορφή της Εξ.(3.1) είτε αντιστρέφοντας την αντικειμενική συνάρτηση είτε αλλάζοντας το πρόσημό της.

Μια ξεχωριστή κατηγορία προβλημάτων βελτιστοποίησης με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι τα προβλήματα με κυρτές (convex) συναρτήσεις $f(\mathbf{X})$ και $g_i(\mathbf{X})$, δηλαδή συναρτήσεις που ικανοποιούν την ανισότητα:

$$f(\lambda \mathbf{X}_1 + (1 - \lambda)\mathbf{X}_2) \leq \lambda f(\mathbf{X}_1) + (1 - \lambda)f(\mathbf{X}_2), 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (3.2)$$

Οι συναρτήσεις που δεν ικανοποιούν την Εξ.(2.2) ονομάζονται μη κυρτές (non-convex). Η κυρτότητα αποτελεί σημαντική ιδιότητα μιας αντικειμενικής συνάρτησης προς βελτιστοποίηση διότι το ελάχιστο μιας κυρτής συνάρτησης στο πεδίο ορισμού της είναι το ολικό ελάχιστο (global minimum) και όχι το τοπικό ελάχιστο. Αυτό σημαίνει ότι η λύση του προβλήματος είναι και η βέλτιστη λύση. Στη χημική μηχανική, τα προβλήματα που αντιμετωπίζονται και οι συναρτήσεις που προορίζονται για βελτιστοποίηση τις πλείστες φορές δεν είναι κυρτές αλλά αρκετά non-convex καθώς η πολυπλοκότητα των φυσικών και χημικών φαινομένων πολλές φορές δυσχεραίνει τη μαθηματική μοντελοποίηση ενός συστήματος, μιας διεργασίας ή φυσικής κατάστασης (πχ ισορροπία υγρού-ατμού) [14].

Ο ορισμός ενός προβλήματος βελτιστοποίησης που δίνεται στην Εξ.(3.2) μπορεί να επεκταθεί και σε περισσότερες από μία αντικειμενικές συναρτήσεις. Σε αυτή την περίπτωση μιλάμε για

βελτιστοποίηση πολλαπλών στόχων (multi-objective optimization), η οποία συνήθως είναι σημαντικά πολυπλοκότερη ειδικά όταν οι πολλαπλές αντικειμενικές συναρτήσεις βρίσκονται σε αντίφαση μεταξύ τους, δηλαδή όταν η βελτίωση μιας αντικειμενικής συνάρτησης συνεπάγεται επιδείνωση μιας άλλης. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η βελτιστοποίηση πολυτροπικών (multi-modal) συναρτήσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από περισσότερα του ενός (ίσων μεταξύ τους) ολικών ακροτάτων σε διαφορετικά σημεία του χώρου των λύσεων. Η εύρεση όλων των ακροτάτων είναι δύσκολο πρόβλημα για κλασικούς αλγορίθμους βελτιστοποίησης [15].

Η βελτιστοποίηση μιας ή περισσότερων αντικειμενικών συναρτήσεων είναι ένα από τα σημαντικότερα και ραγδαία αναπτυσσόμενα πεδία ερευνάς τον τελευταίων δεκαετιών. Η εφαρμογή γρήγορων και αποδοτικών αλγορίθμων για τον εντοπισμό της βέλτιστης λύσης μιας πολύπλοκης αντικειμενικής συνάρτησης είναι καίριας σημασίας σε πολλά επιστημονικά πεδία. Επομένως υπάρχει η επαυξημένη ανάγκη για ανάπτυξη καινούριων και τροποποίηση κλασικών μεθοδολογιών βελτιστοποίησης.

3.1.1 Επιθυμητά χαρακτηριστικά αλγορίθμων μη γραμμικής βελτιστοποίησης

Ένας αλγόριθμος μη γραμμικής βελτιστοποίησης πρέπει αρχικά να χαρακτηρίζεται από ευρωστία. Πιο συγκεκριμένα, την ικανότητα προσαρμογής στις γεωμετρικές ιδιαιτερότητες της επιφάνειας απόκρισης όπως αυχένες, μακρόστενες χαράδρες, πλατιές κοιλάδες, ασυνέχειες ανάγλυφου, τοπικά ακρότατα μικρής και μεγάλης κλίμακας. Πρέπει να προσφέρει με ασφάλεια ικανοποιητική πιθανότητα σύγκλισης στο ολικό ελάχιστο, από όποια περιοχή εκκίνησης και αν τοποθετηθεί αρχικά η διαδικασία αναζήτησης. Ακόμη ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των μεθόδων αυτών είναι η απουσία προϋποθέσεων ως προς τα χαρακτηριστικά του προβλήματος, επομένως ένας αλγόριθμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλά διαφορετικά είδη προβλημάτων. Επιπλέον, η αποδοτικότητα ενός αλγορίθμου, δηλαδή ο ικανοποιητικός ρυθμός προόδου και ακολούθως η ταχύτητα στη διαδικασία αναζήτησης είναι σημαντική ιδιότητα για έναν αλγόριθμο μη γραμμικής βελτιστοποίησης. Τα πιο πάνω χαρακτηριστικά είναι πολλές φορές αντικρουόμενα και έτσι ως επί το πλείστον η επιλογή του κατάλληλου αλγορίθμου είναι αποτέλεσμα συμβιβασμών που εξαρτώνται από την φύση του προβλήματος ενώ η καταλληλότητα του για πρακτικές εφαρμογές αξιολογείται με βάση τη δυνατότητα εντοπισμού ικανοποιητικών λύσεων σε εύλογο αριθμό δοκιμών [16].

3.2 Βελτιστοποίηση χωρίς περιορισμούς

Σπάνια στη πράξη σε ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης οι μεταβλητές απόφασης είναι αδέσμευτες χωρίς περιορισμούς όμως σε αρκετές περιπτώσεις στην περιοχή του ακρότατου πολλά προβλήματα μπορεί να αντιμετωπιστούν χωρίς περιορισμούς όπως επίσης και πολλά προβλήματα με περιορισμούς μετασχηματίζονται σε άλλα χωρίς περιορισμούς. Επιπλέον κατανόηση των υπολογιστικών μεθόδων χωρίς περιορισμούς είναι απαραίτητη για τη γενίκευσή τους σε προβλήματα με περιορισμούς. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την κατηγορία είναι δύο, οι μέθοδοι άμεσης αναζήτησης και οι μέθοδοι καθόδου [17].

Έστω συνάρτηση $f(\mathbf{x})$ όπου $x \in R^n$, είναι συνεχής στο πεδίο ορισμού της με συνεχείς μερικές παραγώγους δευτέρας τάξεως. Κάθε σημείο \mathbf{x}^* για το οποίο ισχύει :

$$\nabla f(\mathbf{x}^*) = \text{grad } f(\mathbf{x}^*) = 0 \quad (3.3)$$

Ονομάζεται στάσιμο (stationary) και $H_i(\mathbf{x}^*)$ η i υπο-ορίζουσα του εσσιανού (Hessian $\nabla^2 f(\mathbf{x})$) μητρώου που προκύπτει με αφαίρεση των $n-i$ τελευταίων γραμμών και στηλών τότε:

- i. Αν για κάθε i $H_i(\mathbf{x}^*) > 0$ συνεπάγεται ότι το \mathbf{x}^* είναι τοπικό ελάχιστο
- ii. Αν για κάθε i $H_i(\mathbf{x}^*) \neq 0$ και $\text{sign}(H_i) = \text{sign}(-1)^i$ συνεπάγεται το \mathbf{x}^* είναι τοπικό μέγιστο.
- iii. Αν $H_n(\mathbf{x}^*) \neq 0$ και δεν ισχύει καμία από τις πιο πάνω περιπτώσεις, τότε το \mathbf{x}^* είναι σημείο σέλας.
- iv. Αν $H_n(\mathbf{x}^*) = 0$ δεν μπορεί να υπάρξει κάποιο συμπέρασμα.

Όταν η συνάρτηση $f(\mathbf{x})$ είναι κυρτή, υπάρχει ένα μοναδικό στάσιμο σημείο που αντιστοιχεί στο ολικό ακρότατο. Εάν μια συνάρτηση είναι μη κυρτή τότε θα έχει περισσότερα του ενός στάσιμα σημεία, καθένα από τα οποία μπορεί να είναι τοπικό ελάχιστο ή τοπικό μέγιστο ή σημείο σέλας. Μια τέτοια συνάρτηση ονομάζεται πολυσχηματική (multimodal) [18].

3.3 Βελτιστοποίηση με περιορισμούς

Στη γενική περίπτωση βελτιστοποίησης με περιορισμούς, θεωρούμε ότι το πεδίο λύσεων περιγράφεται από ένα πλήθος m μαθηματικών περιορισμών (constraints) της μορφής:

$$g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \leq, =, \geq 0 \text{ όπου } i = 1, \dots, k \quad (3.4)$$

Το σημείο \mathbf{x}^* θα είναι ολικά ελάχιστη λύση μίας $f(\mathbf{x})$ συνάρτησης εφόσον ικανοποιεί τους περιορισμούς και επιπλέον υπάρχει διάνυσμα μη αρνητικών συντελεστών (πολλαπλασιαστές Lagrange) $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_m)$ τέτοιο ώστε :

$$\begin{aligned} &\text{για κάθε } i \lambda_i g_i(\mathbf{x}^*) = 0 \\ &\frac{df(\mathbf{x}^*)}{d\mathbf{x}} + \boldsymbol{\lambda} \frac{d\mathbf{g}(\mathbf{x}^*)}{d\mathbf{x}} = \mathbf{0}^T \end{aligned} \quad (3.5)$$

Οι παραπάνω εκφράσεις είναι γνωστές ως Kuhn-Tucker και είναι αναγκαίες προϋποθέσεις ύπαρξης ακροτάτου ενός προβλήματος με περιορισμούς [19],

Ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης μπορεί να αναχθεί σε πρόβλημα χωρίς περιορισμού με θεώρηση της βοηθητικής συνάρτησης:

$$\varphi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}) = f(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\lambda} \mathbf{g}(\mathbf{x}), \mathbf{x} \in R^n \quad (3.6)$$

Αφού $\lambda_i g_i(\mathbf{x}^*) = 0$ θα ισχύει $\varphi(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*) = f(\mathbf{x}^*)$, δηλαδή το ολικό ακρότατο της φ θα ταυτίζεται με το ολικό ακρότατο της συνάρτησης f . Για να επιλυθεί το μετασχηματισμένο πρόβλημα πρέπει ως μεταβλητές ελέγχου πέραν των αρχικών \mathbf{x} να θεωρηθούν και οι συντελεστές $\boldsymbol{\lambda}$, αυξάνοντας έτσι την πολυπλοκότητα και το μέγεθος του προβλήματος.

Ένας άλλος τρόπος αντιμετώπισης τέτοιων προβλημάτων είναι η ενσωμάτωση των περιορισμών αυτών στην αντικειμενική συνάρτηση ως συναρτήσεις ποινής (penalty functions) [15].

Στα μαθηματικά μοντέλα, οι σχέσεις ισότητας αντιπροσωπεύουν, κατά κανόνα, εξισώσεις διατήρησης μάζας ή ενέργειας, πρόκειται δηλαδή για αυστηρά διατυπωμένους περιορισμούς που απορρέουν από φυσικούς νόμους. Η απλούστερη κατηγορία περιορισμών είναι σχέσεις της μορφής:

$$l_j \leq x_j \leq u_j \quad (3.7)$$

που εκφράζουν όρια διακύμανσης παραμέτρων ή περιορισμούς τύπου χωρητικότητας. Οι περιορισμοί ορίου αναφέρονται στην βιβλιογραφία και ως ρητοί (explicit) [20]. Όσον αφορά στους πιο πολύπλοκους ανισωτικούς περιορισμούς, αυτοί συνήθως δεν έχουν φυσική αντιστοίχιση, αλλά σχετίζονται με τους στόχους και λειτουργικές απαιτήσεις του υπό μελέτη συστήματος.

3.4 Κλασικοί Αλγόριθμοι Βελτιστοποίησης

Οι επαναληπτικοί αλγόριθμοι κατάβασης (descent) κυριάρχησαν την ερευνητική βιβλιογραφία για αρκετά χρόνια. Έχουν τη γενική μορφή:

$$Y_{k+1} = Y_k + \eta \Delta Y_k \quad (3.8)$$

Όπου $k=0,1,..$ είναι ο αριθμός επανάληψης του αλγορίθμου και Y_k, Y_{k+1} είναι οι τιμές της μεταβλητής της αντικειμενικής συνάρτησης $f(X)$ στην επανάληψη k και $k + 1$ αντίστοιχα. Η παράμετρος η ονομάζεται κατεύθυνση βήματος (search direction). Ένα χαρακτηριστικό των επαναληπτικών αυτών αλγορίθμων είναι ότι για κάθε επανάληψη ισχύει $f(Y_{k+1}) < f(Y_k)$ δηλαδή κάθε επανάληψη μειώνει την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης.

Στην περίπτωση την οποία η κατεύθυνση της αναζήτησης περιγράφεται από την παράγωγο της αντικειμενικής συνάρτησης δηλαδή $\Delta Y_k = -\nabla f(Y_k)$ τότε γίνεται λόγος για αλγόριθμο κατάβασης βαθμίδας (gradient descent). Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές της γενικής μορφής της Εξ.(1.3) όπως η μέθοδος του Νεύτωνα [21], και οι αλγόριθμοι συζυγούς κατάβασης [22].

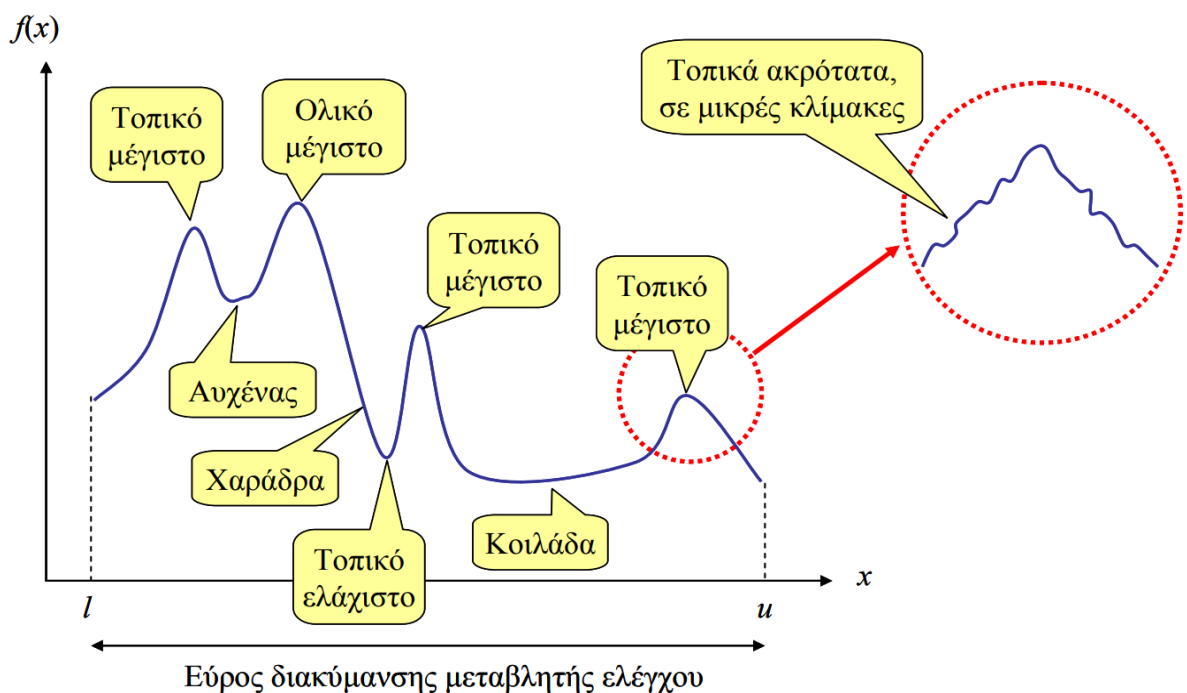
3.4.1 Προϋποθέσεις Κλασικών Αλγορίθμων Βελτιστοποίησης

Παρόλη την διαδεδομένη χρήση των κλασικών αλγορίθμων, δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε όλα τα προβλήματα βελτιστοποίησης καθώς υπάρχουν μερικές προϋποθέσεις και παραδοχές που πρέπει να ικανοποιούνται [17], [18], [23].

- i. Πρώτη βασική προϋπόθεση είναι η ύπαρξη αντικειμενικής συνάρτησης. Ωστόσο δεν είναι υπάρχει πάντοτε μία αντικειμενική συνάρτηση ειδικά σε περιπτώσεις πολύπλοκων προβλημάτων.
- ii. Κυριότητα αντικειμενικής συνάρτησης για την ύπαρξη μοναδικού ολικού ελαχίστου, ωστόσο μια αντικειμενική συνάρτηση όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω δεν είναι κυρτή ιδιαίτερα σε προβλήματα βελτιστοποίησης που συναντιούνται στην χημική μηχανική. Σε αλγόριθμο όπου γίνεται η χρήση παραγώγου της αντικειμενικής συνάρτησης είναι πιθανή η παίδευση σε τοπικό ελάχιστο όπου ο αλγόριθμος βελτιστοποίησης τερματίζει χωρίς να εγγυάται την εύρεση του ολικού ελάχιστου. Συνεπώς, ένας κλασικός αλγόριθμος βελτιστοποίησης μπορεί να συγκλίνει σε όχι βέλτιστες λύσεις.
- iii. Ακόμη μία παραδοχή για τους αλγορίθμους που χρησιμοποιούν την πρώτη παράγωγο της αντικειμενικής συνάρτησης είναι η ύπαρξη και η δυνατότητα υπολογισμού της δεύτερης

παραγώγου. Ο υπολογισμός όμως της δεύτερης παραγώγου δεν είναι πάντα δεδομένος ειδικά σε περιπτώσεις πολύπλοκων αντικειμενικών συναρτήσεων.

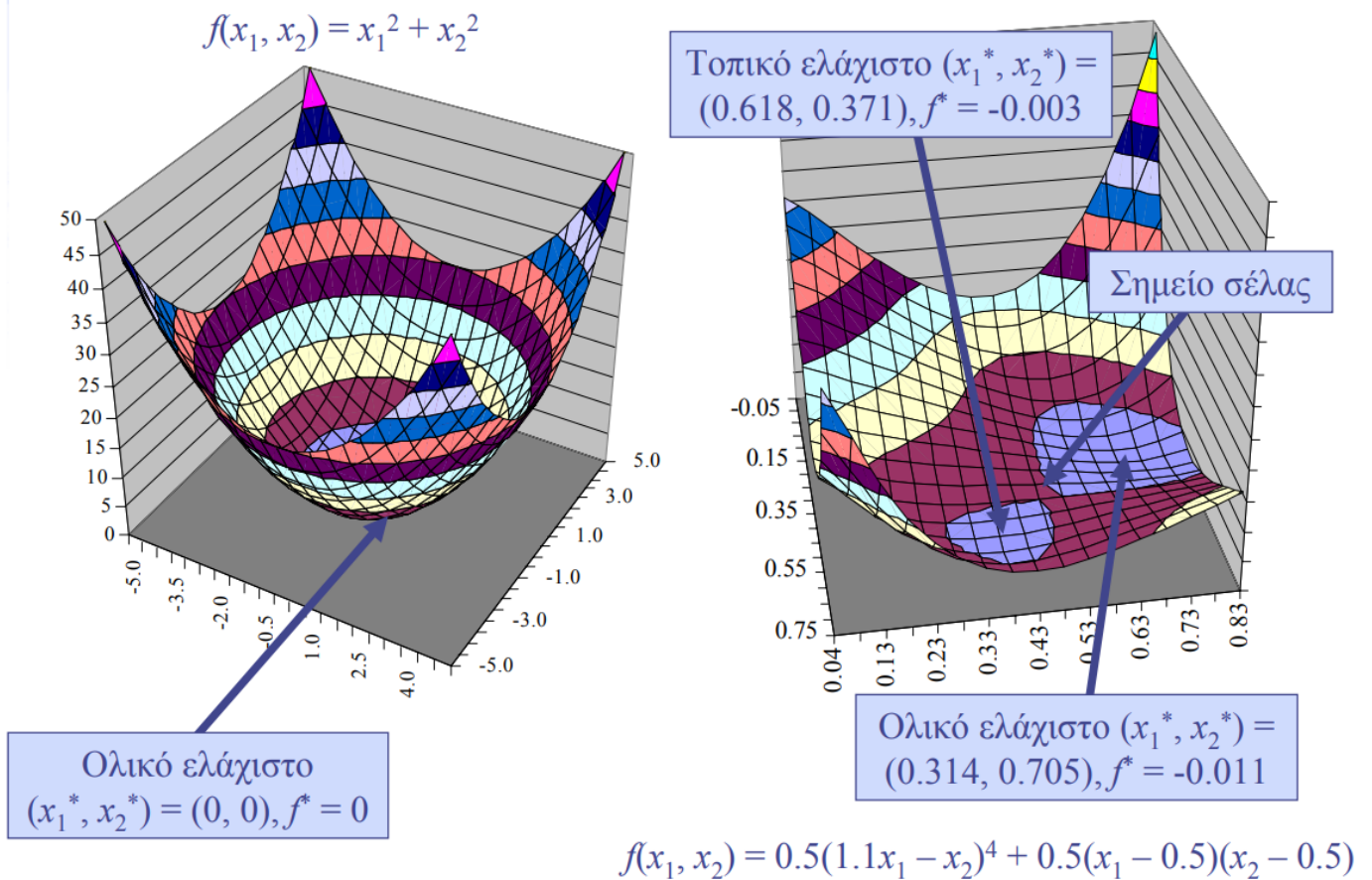
Οι πιο πάνω παραδοχές αποτελούν την αιτία για την οποία πολύ συχνά οι κλασικοί αλγόριθμοι βελτιστοποίησης αποτυγχάνουν σε πολύπλοκα προβλήματα. Σε μη κυρτές συναρτήσεις, οι τεχνικές αυτές τοπικής αναζήτησης εντοπίζουν το εγγύτερο ακρότατο που ανήκει στην περιοχή έλξης (region of attraction) του σημείου εκκίνησης, συνεπώς, η εύρεση του ολικού βέλτιστου εξαρτάται από την, κατά κανόνα τυχαία, διαδικασία εκκίνησης.



Σχήμα 3.1 : Χαρακτηριστικά επιφάνειας απόκρισης μιας μη κυρτής συνάρτησης, σε τομή

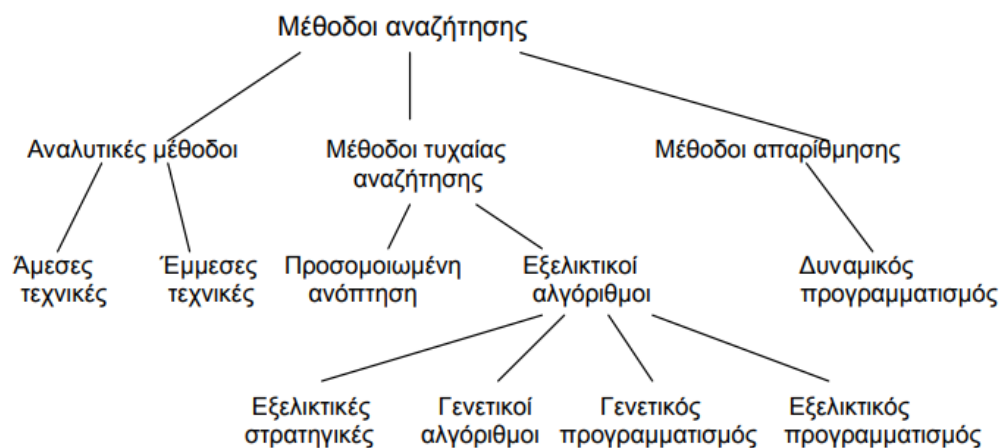
Αν και οι διαδικασίες τοπικής αναζήτησης εξελίσσονται γρήγορα στις κυρτές περιοχές, παρουσιάζουν πολύ κακή συμπεριφορά (εξαιρετικά αργή ή και μηδενική πρόοδο) στην περίπτωση μη ομαλής γεωμετρίας της επιφάνειας απόκρισης που οφείλεται στην ύπαρξη για παράδειγμα αυχένων, μακρόστενων κοιλάδων (Σχήμα 3.1 : Χαρακτηριστικά επιφάνειας απόκρισης μιας μη κυρτής συνάρτησης, σε τομή)

Πρέπει να σημειωθεί ότι καμία διαδικασία βελτιστοποίησης δεν μπορεί να εγγυηθεί τον εντοπισμό του ολικού ακρότατου μιας κυρτής συνάρτησης, εξαιτίας του κινδύνου εγκλωβισμού σε τοπικό ακρότατο. Η εφαρμογή στοχαστικών μεθοδολογιών εισάγει την έννοια της τυχειότητας με την οποία, όχι μόνο εμποδίζει τον εγκλωβισμό σε τοπικά ακρότατα, αλλά παρέχει την απαιτούμενη ευελιξία κινήσεων σε έντονα μη κυρτούς χώρους.



Σχήμα 3.2 : Τοπικό και ολικό ελάχιστο σε απλές και πολύπλοκες γεωμετρίες

Οι μεθοδολογίες ολικής βελτιστοποίησης (global optimization) μπορούν να διαχωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες, τις ντετερμινιστικές και στοχαστικές μεθοδολογίες. Οι ντετερμινιστικές μεθοδολογίες μπορούν να εντοπίσουν το ολικό ελάχιστο μόνο στην περίπτωση που η αντικειμενική τους συνάρτηση ικανοποιεί ορισμένους περιορισμούς και χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες (παράγραφος 3.4.1). Σε αρκετές περιπτώσεις πριν τη χρήση τέτοιων μεθοδολογιών υπάρχει η επιπλέον ανάγκη της μαθηματικής επαναδιατυπώσεις του προβλήματος. Οι στοχαστικές μεθοδολογίες συνήθως δεν απαιτούν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και προϋποθέσεις-παραδοχές στο πρόβλημα που προορίζεται για βελτιστοποίηση. Πέραν του ότι είναι αρκετά εύκολες στο να κατανοηθούν, κατασκευαστούν και χρησιμοποιηθούν παρέχουν επιπλέον υψηλή πιθανότητα σύγκλισης στο ολικό ελάχιστο με ένα λογικό υπολογιστικό κόστος [16], [24], [25].



Σχήμα 3.3 : Ενδεικτική ταξινόμηση μερικών μεθόδων αναζήτησης

Η επίλυση περίπλοκων προβλημάτων βελτιστοποίησης με χρήση αναλυτικών αριθμητικών μεθόδων απαιτεί πολύ μεγάλους υπολογιστικούς πόρους, κάτι το οποίο έχει σημαντικές επιπτώσεις στον χρόνο επίλυσης του προβλήματος, με αποτέλεσμα οι μέθοδοι αυτές να καθίστανται ακατάλληλες για προβλήματα μεγάλων διαστάσεων. Αντίθετα, οι μέθοδοι τοπικής αναζήτησης είναι ιδιαίτερα αποδοτικές σε ό,τι αφορά τον χρόνο επίλυσης, αλλά έχουν το μειονέκτημα, ότι μπορούν να αποκλίνουν από τη βέλτιστη λύση σε χώρους εξεύρεσης λύσεων που περιλαμβάνουν πολλά τοπικά ελάχιστα,. Οι στοχαστικοί αλγόριθμοι παρόλο που εμπεριέχουν συνήθως παραμέτρους ρύθμισης που σχετίζονται με τις ιδιαιτερότητες του προβλήματος κλονίζονται να προορίζονται σε συγκεκριμένο αριθμό προβλημάτων, διακρίνονται από ευχρηστία (εύκολη ρύθμιση των παραμέτρων) επομένως μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγαλύτερο εύρος προβλημάτων [23].

3.4.2 Κλασικές Μεθοδολογίες Βελτιστοποίησης στη Χημική Μηχανική

Ντετερμινιστικές μεθοδολογίες ονομάζονται αυτές που βασίζονται στις αναλυτικές ιδιότητες του προβλήματος για την παραγωγή μιας συγκεκριμένης σειράς σημείων (πεπερασμένα ή άπειρα) η οποία θα συγκλίνει στο ολικό ελάχιστο [16]. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι προσπαθούν να μοντελοποιήσουν τον άγνωστο αλλά συστηματικό χαρακτήρα ενός φαινομένου μέσω κάποιας αναλυτικής συνάρτησης. Τέτοιες μεθοδολογίες είναι για παράδειγμα η μέθοδος κλάδου και φραγής(branch and bound), homotopy continuation, βελτιστοποίηση Lipschitz και η διαστημιακή ανάλυση (interval analysis) [24]. Στη συνέχεια, θα αναλυθούν συνοπτικά μερικές μέθοδοι αυτής της κατηγορίας που χρησιμοποιούνται σε υπολογισμούς και προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων.

Οι στοχαστικές μεθοδολογίες από την άλλη εντάσσουν την έννοια της πιθανότητας και χρησιμοποιούν ακολουθίες τυχαίων αριθμών για την αναζήτηση του ολικού ελάχιστου [16]. Αυτές οι μεθοδολογίες αναπτύσσουν ευρετική συμπεριφορά για την εξερεύνηση (diversification) και εκμετάλλευση (intensification) του χώρου αναζήτησης λύσης, και χρησιμοποιούν στρατηγικές μάθησης για να εντοπίσουν γρήγορα την άριστη λύση [26].

Η ισορροπία μεταξύ της εξερεύνησης και της αξιοποίησης του χώρου αναζήτησης λύσης είναι πολύ σημαντική για την εξισορρόπηση της αξιοπιστίας και την υπολογιστική αποτελεσματικότητα στην εύρεση του ολικού ελαχίστου μέσω μιας στοχαστικής μεθοδολογίας [16]. Οι στοχαστικές μεθοδολογίες μπορούν να διαχειρίζονται μία μόνο μεταβλητή (μεθοδολογίες σημείο σε σημείο) ή μια συλλογή από μεταβλητές (μεθοδολογίες πληθυσμών) σε κάθε επανάληψη υπολογισμού της αντικειμενικής συνάρτησης. Σε αυτές τις μεθοδολογίες ανήκουν αλγόριθμοι όπως τυχαίας αναζήτησης (Random Search), προσομοιωμένης απόπτωσης (Simulated Annealing), σμήνους σωματιδίων (Particle Swarm Optimization), αναζήτηση με απαγορευμένες καταστάσεις (Tabu Search), γενετικοί αλγόριθμοι, διαφορικής εξέλιξης (Differential Evolution), βελτιστοποίηση με αποικίες μυρμηγκιών (Ant Colony Optimization) και αλγορίθμους αναζήτησης αρμονίας (Harmony Search). Μια υποκατηγορία των συγκεκριμένων μεθοδολογιών αποτελούν και οι εξελικτικοί αλγόριθμοι που θα αναπτυχθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

3.4.2.1 Μέθοδοι Γραμμικής Αναζήτησης (Line Search)

Τη βάση της βελτιστοποίησης πολλών μεταβλητών αποτελούν οι μέθοδοι γραμμικής αναζήτησης ή ερευνά γραμμής οι οποίες αναφέρονται στη βελτιστοποίηση μιας μονοδιάστατης συνάρτησης. Δοθέντος σημείου x_k δημιουργούν μια ακολουθία επαναλήψεων μέσω του σχήματος :

$$x_{k+1} = x_k + a_k d_k \quad (3.9)$$

Με τον υπολογισμό μιας κατεύθυνσης μείωσης d_k , σκοπός είναι να βρεθεί ένα κατάλληλο μήκος βήματος a_k , έτσι ώστε στη νέα επανάληψη η αντικειμενική συνάρτηση να έχει μικρότερη τιμή από ότι στην προηγούμενη επανάληψη [23], [27].

Θέτοντας :

$$\Phi(\alpha) = f(x_k + \alpha d_k) \quad (3.10)$$

Και αναζητούμε d_k έτσι ώστε:

$$\Phi(\alpha_k) < \Phi(0) \quad (3.11)$$

Η επιλογή που θα έδινε το βέλτιστο α_k είναι η λύση του ακόλουθου μονοδιάστατου προβλήματος ελαχιστοποίησης

$$\min_{\alpha > 0} \Phi(\alpha), \text{ όπου } \Phi(\alpha) = f(x_k + \alpha d_k) \quad (3.12)$$

Ως εκ τούτου η ακριβής ελαχιστοποίηση του πιο πάνω προβλήματος είναι υπολογιστικά ασύμφορη και μη απαραίτητη. Επομένως, αντί να λυθεί το πρόβλημα επακριβώς και να εκτελεστεί μία ακριβής γραμμική αναζήτηση, συνήθως προτιμάται η επίλυση του προβλήματος προσεγγιστικά, εκτελώντας μία μη-ακριβή γραμμική αναζήτηση (inexact), στην οποία επιβάλλονται κάποιες συνθήκες, ώστε να εξασφαλιστεί μια επαρκής μείωση της f .

Γενικά οι μεθοδολογίες αυτές ακολουθούν μια θεμελιώδη δομή. Ξεκινώντας από κάποιο αρχικό σημείο ορίζεται μια διεύθυνση κίνησης προς το βέλτιστο, πάνω στη διεύθυνση κίνησης εντοπίζεται το σημείο για το οποίο βελτιστοποιείται η αντικειμενική συνάρτηση. Από αυτό το σημείο ορίζεται νέα διεύθυνση κίνησης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται ώστε τελικά προκύπτει μια ακολουθία σημείων που προσεγγίζουν τη βέλτιστη λύση [28].

3.4.2.2 Μέθοδος Μέγιστης Καθόδου

Η μέθοδος μέγιστης καθόδου ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων κλίσης, δηλαδή των μεθόδων που απαιτούν την ακριβή πληροφορία της κλίσης του σημείου που είναι η προσωρινή λύση. Ο πρώτος που εισήγαγε την συγκεκριμένη μέθοδο είναι ο Γάλλος μαθηματικός Cauchy (1847) [29]. Ο αλγόριθμος βασίζεται στην λογική ότι για την μεταβολή Δx της μεταβλητής x η κλίση της αντικειμενικής συνάρτησης $f(x)$ θα είναι μέγιστη όταν το διάνυσμα Δx κείται στην αντίθετη διεύθυνση με το διάνυσμα της μερικής παραγώγου της $f(x) = \nabla f$. Δηλαδή πιο απλά το διάνυσμα κλίσης της $f(x)$ σε κάθε σημείο x είναι ένα διάνυσμα στη διεύθυνση της μεγαλύτερης τοπικής αύξησης της $f(x)$ [30].

Ισχύει ο αναδρομικός τύπος :

$$x_{k+1} = x_k + t_k \nabla f(x_k) \quad (3.13)$$

Το βήμα t_k προσδιορίζει το εύρος της μεταβολής Δx και δεν υπάρχει κάποιος κανόνας προσδιορισμού του και η τιμή του επιλέγεται εμπειρικά.

Γενικά η μέθοδος μέγιστης καθόδου συγκλίνει πολύ αργά. Αρκετές φορές γίνεται χρήση δεύτερων παραγώγων, έτσι ώστε οι να γίνεται προσέγγιση από την τετραγωνική προσέγγιση της $f(x)$.

3.4.2.3 Μέθοδος Levenberg – Marquardt (LM)

Ο αλγόριθμος Levenberg – Marquardt είναι μία επαναληπτική μεθοδολογία που ανήκει και αυτή στη μεγαλύτερη κατηγορία των μεθόδων κλίσης. Χρησιμοποιείται για άθροισμα τετραγώνων μη γραμμικών πραγματικών συναρτήσεων. Ο αλγόριθμος αυτός είναι ένας συνδυασμός της Μέγιστης Καθόδου που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο και της μεθόδου Gauss – Newton. Η Levenberg – Marquardt ξετάζει κατά πόσο η λύση διαφέρει από τη "σωστή" δηλαδή για παράδειγμα την πειραματική τιμή ενός προβλήματος. Αν η διαφορά είναι μεγάλη τότε ο αλγόριθμος συμπεριφέρεται όπως η μέθοδος Μέγιστης Καθόδου, διαφορετικά, όταν η λύση είναι κοντά στη σωστή, ο αλγόριθμος αλλάζει σε μέθοδο Gauss – Newton [31], [32].

Η μέθοδος Levenberg – Marquardt σχεδιάστηκε με σκοπό να ελαχιστοποιεί την αντικειμενική συνάρτηση και να επιτυγχάνει μεγάλες ταχύτητες σύγκλισης, χωρίς να χρειάζεται να υπολογιστεί ο πίνακας Hessian.

Έστω ότι θέλουμε να βελτιστοποιήσουμε την συνάρτηση $f(x, \beta)$ ως προς την παράμετρο β και γνωρίζουμε τα εμπειρικά ή πειραματικά σημεία (x_i, y_i) έτσι ώστε το άθροισμα των τετραγώνων:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, \beta))^2 \quad (3.14)$$

να ελαχιστοποιηθεί.

Ο χρήστης πρέπει να παρέχει αρχικές εκτιμήσεις για τις παραμέτρους β , σε κάθε επανάληψη οι παράμετροι αυτοί αντικαθίστανται από τις παραμέτρους $\beta + \delta$, για τον υπολογισμό του βήματος δ , προσεγγίζεται η συνάρτηση $f(x_i, \beta + \delta)$ μέσω της γραμμικοποίησης της:

$$f(x_i, \beta + \delta) \approx f(x_i, \beta) + J_i \delta \quad (3.15)$$

Όπου : $J_i = \frac{\partial f(x_i, \beta)}{\partial \beta}$

Στο ολικό ελάχιστο της $S(\beta)$, η κλίση της S ως προς β θα είναι ίση με μηδέν. Επομένως η πιο πάνω προσέγγιση για την S γίνεται:



$$(3.16)$$

Αντίστοιχα παράγωγος στο ακρότατο ως προς β συνάρτηση του δ γίνεται:



$$(3.17)$$

Όπου J η Ιακομβιανή μήτρα της συνάρτησης S . Προκύπτει τελικά ένα σύνολο από γραμμικές εξισώσεις η οποίες μπορούν να λυθούν ως προς δ .

Ο Levenberg κατάφερε να αντικαταστήσει την προηγούμενη εξίσωση από μια πιο ευέλικτη μορφή:



$$(3.18)$$

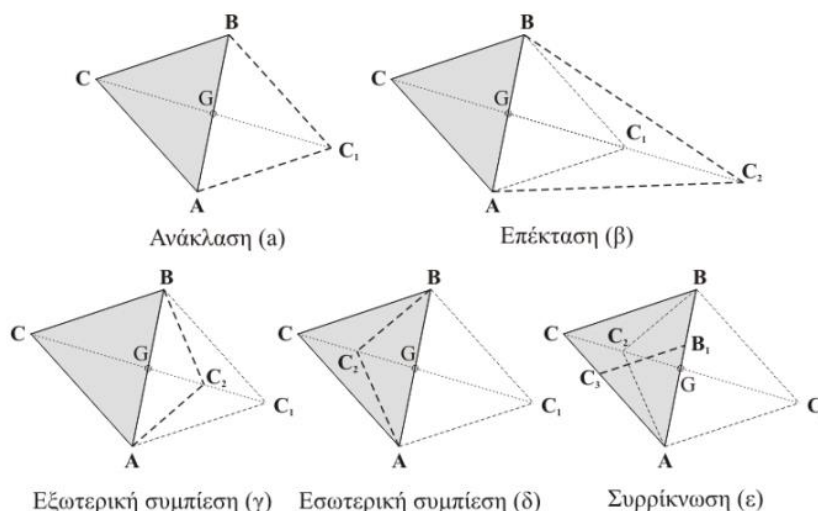
Όπου I είναι ο πίνακας ταυτότητας. Η παράμετρος λ είναι μία μη αρνητική τιμή η οποία προσαρμόζεται σε κάθε επανάληψη της διαδικασίας. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται γρήγορη μείωση του S , η παράμετρο λ παίρνει μικρότερες τιμές οδηγώντας μας σε μια μεθοδολογία παρόμοια με την Gauss–Newton ενώ εάν η μείωση του S γίνεται σχετικά αργά η παράμετρος λ παίρνει μεγαλύτερες τιμές και συμπεριφέρεται περισσότερο σαν ένα αλγόριθμο gradient-descent [31].

3.4.2.4 Μέθοδος κατερχόμενου απλόκου (Nedler and Mead)

Η μέθοδος Nelder-Mead είναι ένας τοπικός αλγόριθμος καθόδου σχεδιασμένος για μη περιορισμένη βελτιστοποίηση χωρίς τη χρήση στοιχείων κλίσης. Το άπλοκον είναι το γεωμετρικό σχήμα που αποτελείται, στις D διαστάσεις, από $D + 1$ σημεία (ή κορυφές). Στις δύο διαστάσεις είναι τρίγωνο. Στις τρεις είναι ένα τετράεδρο, όχι απαραίτητα το συνηθισμένο τετράεδρο. Αν ένα οποιοδήποτε σημείο ενός μη-παρηκμασμένου απλόκου θεωρηθεί ως αφετηρία, τότε τα υπόλοιπα D σημεία καθορίζουν τις κατευθύνσεις ανύσματος που ανοίγουν τον D -διάστατο χώρο ανύσματος [33], [34]. Οι λειτουργίες αυτής της μεθόδου γίνονται για να επανακλιμακώσουν το άπλοκο βασισμένες στην τοπική συμπεριφορά της συνάρτησης χρησιμοποιώντας τέσσερις βασικές διαδικασίες: ανάκλαση, επέκταση, συμπίεση και συρρίκνωση. Μέσα από αυτές τις διαδικασίες, το άπλοκο μπορεί να βελτιωθεί επιτυχώς και να φτάσει πιο κοντά στο βέλτιστο.

Εστω ότι τα σημεία A, B και C είναι η αρχικές κορυφές του απλόκου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4 Τελεστές κατερχόμενου απλόκου και $f(A) < f(B) < f(C)$, όπου f τιμή της αντικειμενικής

συνάρτησης. Στην περίπτωση της ελαχιστοποίησης η κορυφή A είναι η καλύτερη ενώ η κορυφή C είναι η χειρότερη.



Σχήμα 3.4 Τελεστές κατερχόμενου απλόκου

Σύμφωνα με τον τελεστή ανάκλασης, η χειρότερη κορυφή ανακλάται σε σχέση με το κεντροειδές του απλόκου G, το οποίο υπολογίζεται, χωρίς να λαμβάνεται υπ' όψιν η χειρότερη κορυφή, σε ένα νέο σημείο του χώρου αναζήτησης C_1 (Σχ. 3.4α). Το νέο σημείο αξιολογείται με βάση την αντικειμενική συνάρτηση, και εάν η νέα τιμή είναι καλύτερη από την τιμή του ανακλώμενου σημείου τότε η θέση C αντικαθίσταται από την θέση C_1 . Εφόσον η νέα θέση είναι καλύτερη και από την καλύτερη κορυφή του άπλοκου, τότε αυτό επεκτείνεται προς την ίδια κατεύθυνση με την βοήθεια του τελεστή επέκτασης προς ένα νέο σημείο C_2 (Σχ. 3.4β). Το βήμα της επέκτασης καθορίζεται από τον τελεστή επέκτασης και μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τον τελεστή που επιλέγεται, π.χ. η επέκταση είναι ίση με το μισό της ανάκλασης. Εάν το νέο σημείο είναι καλύτερο, τότε συνεχίζεται η επέκταση του απλόκου μέχρι να βρεθεί κάποιο νέο σημείο, έτσι ώστε $f(C_n) > f(C_{n-1})$, οπότε τερματίζεται η επέκταση και το σημείο C_1 αντικαθίσταται από το C_{n-1} .

Εάν το σημείο C_1 είναι καλύτερο από το C αλλά χειρότερο από το A, $f(A) < f(C_1) < f(C)$, τότε πραγματοποιείται εξωτερική συμπίεση προς ένα νέο σημείο C_2 (Σχ. 3.4γ). και το νέο σημείο αντικαθιστά το C_1 εάν η τιμή του μέτρου επίδοσης είναι καλύτερη από την τιμή του C_1 .

Εάν το σημείο ανάκλασης C_1 είναι χειρότερο από το αρχικό σημείο C, τότε πραγματοποιείται εσωτερική συμπίεση προς ένα σημείο C_2 στο εσωτερικό του απλόκου (Σχ. 3.4δ). Το σημείο

αυτό αντικαθιστά το αρχικό σημείο C εάν η τιμή του βελτιώνει την αντικειμενική συνάρτηση σε σχέση με το αρχικό.

Εάν μετά την εσωτερική συμπίεση η τιμή $f(C_2)$ είναι χειρότερη από κάθε κορυφή του απλόκου, τότε πραγματοποιείται συρρίκνωση του απλόκου γύρω από την καλύτερη κορυφή (Σχ. 3.4ε).

3.4.2.5 Ακολουθιακός Τετραγωνικός Προγραμματισμός (Sequential Quadratic Programming)

Ο Ακολουθιακός Τετραγωνικός Προγραμματισμός (ΑΤΠ) ανήκει στην κατηγορία των μη γραμμικών μεθόδων βελτιστοποίησης υπό περιορισμούς. Η κύρια ιδέα του αλγορίθμου είναι η μετατροπή ενός μη γραμμικού σύνθετου προβλήματος υπό περιορισμούς σε απλούστερο υποπρόβλημα το οποίο θα λυθεί με βάση μια επαναληπτική διαδικασία. Στο παρελθόν μια συνήθης πρακτική ήταν το υπό περιορισμούς πρόβλημα να μετατρέπεται σε πρόβλημα χωρίς περιορισμούς με την χρήση συναρτήσεων ποινής. Τέτοιες μέθοδοι έχουν αντικατασταθεί από μεθόδους οι οποίες εστιάζουν στην επίλυση των εξισώσεων Kuhn-Tucker (Παράγραφος 3.3). Οι εξισώσεις Kuhn-Tucker αποτελούν αναγκαίες συνθήκες για την ύπαρξη βέλτιστης λύσης σε προβλήματα βελτιστοποίησης υπό περιορισμούς.

Η μέθοδος ΑΤΠ δεν βασίζεται σε αντίθεση με τις κυριότερες μεθόδους βελτιστοποίησης με περιορισμούς, στις εξισώσεις Kuhn-Tucker. Βασίζεται σε μια τροποποιημένη μέθοδο Newton (quasi-Newton) η οποία προσπαθεί να δημιουργήσει μια ικανοποιητική προσέγγιση του εσσιανού (Hessian) μητρώου χρησιμοποιώντας μόνο τις παραγώγους πρώτης τάξης.

Αρχικά, σε κάθε κύρια επανάληψη υπολογίζεται μια προσέγγιση του εσσιανού μητρώου της εξίσωσης Lagrange με τη μέθοδο BFGS (Broyden - Fletcher - Goldfarb – Shanno) [35]–[38].

$$H_{k+1} = H_k + \frac{q_k q_k^T}{q_k^T s_k} - \frac{H_k H_k^T}{s_k^T H_k s_k} \quad (3.19)$$

Όπου:

$$s_k = x_{k+1} - x_k$$

$$q_k = \nabla f(x_{k+1}) + \sum_{i=1}^n \lambda_i \nabla q_i(x_{k+1}) - \left(\nabla f(x_k) + \sum_{i=1}^n \lambda_i \nabla q_i(x_k) \right) \quad (3.20)$$

ενώ $\lambda_i, i = 1, \dots, m$ μια εκτίμηση των πολλαπλασιαστών Lagrange.

Σε κάθε επανάληψη επιλύεται ένα πρόβλημα τετραγωνικού προγραμματισμού:

$$\begin{aligned} \max_{d \in \mathbb{R}^n} \quad & q(d) = \frac{1}{2} d^T H d + c^T d \\ A_i d &= b_i, \quad i = 1, \dots, m_e \\ A_i &\leq b_i, \quad i = m_e + 1, \dots, m \end{aligned} \quad (3.21)$$

Σε πρώτη φάση υπολογίζεται ένα εφικτό σημείο ενώ στη συνέχεια δημιουργείτε μια ακολουθία εφικτών σημείων που συγκλίνουν στην λύση του υποπροβλήματος.

Η μεθοδολογία τερματίζεται όταν ικανοποιηθεί ένα κριτήριο τερματισμού. Συνήθως κριτήριο τερματισμού είναι ο μέγιστος αριθμός αξιολογήσεων της αντικειμενικής συνάρτησης ή ο μέγιστος αριθμός των κύριων επαναλήψεων.

Γενικά η μέθοδος αυτή είναι μια σχετικά γρήγορη διαδικασία βελτιστοποίησης. Έχει όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα ότι η πορεία της βελτιστοποίησης καθορίζεται από το σημείο εκκίνησης και την καμπυλότητα της αντικειμενικής συνάρτησης. Όταν όλες οι μερικές παράγωγοι πρακτικά μηδενιστούν, τότε η βελτιστοποίηση τερματίζεται. Η τελική λύση μπορεί είτε να είναι ολικά βέλτιστη αλλά μπορεί να είναι και τοπικά βέλτιστη.

3.4.2.6 Μέθοδος Κλάδου και Φραγής (Branch and Bound)

Η μέθοδος κλάδου και φραγής είναι μια πολύ διαδεδομένη μέθοδος που βασίζεται σε μια πληθώρα προσαρμοστικών μηχανισμών τμηματοποίησης του χώρου εξεύρεσης λύσης [39]. Λειτουργεί σε δύο φάσεις στην πρώτη γίνεται τμηματοποίησης αυτή του χώρου των υποψήφιων λύσεων ενώ στη δεύτερη γίνεται υπολογισμός των ακροτάτων σε αυτά τα τμήματα. Βασικός σκοπός είναι η έξυπνη απαλοιφή (κλάδεμα) τμημάτων του χώρου αναζήτησης στα οποία ξέρουμε ότι δεν μπορεί να υπάρχει λύση του προβλήματος. Η επίλυση αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι αν το κατώτερο όριο ενός συνόλου είναι μεγαλύτερο από το ανώτερο όριο του άλλου τότε μπορεί κανείς με ασφάλεια να αγνοήσει το πρώτο σύνολο. Βασικό χαρακτηριστικό αυτού του αλγορίθμου είναι ότι ο χώρος αναζήτησης έχει την μορφή δέντρου το οποίο χαρακτηρίζεται από τα εξής [16]:

Διακλάδωση (branching). Όπου κάθε τμήμα αντιπροσωπεύει ένα σύνολο από λύσεις που μπορούν να χωριστούν σε αμοιβαίως αποκλεισμένα σύνολα. Κάθε υποσύνολο στη διαμέριση εκπροσωπείται από ένα παιδί του αντίστοιχου τμήματος.

Ορισμό κάτω ορίου (lower bounding). Ύπαρξη ενός αλγόριθμου για τον καθορισμό ενός κάτω ορίου στην τιμή κάθε λύσης σε ένα συγκεκριμένο υποσύνολο (το οποίο είναι παιδί ενός προηγούμενου τμήματος).

Το δέντρο αυτό μπορεί να εξερευνηθεί με διάφορους τρόπους για παράδειγμα με αναζήτηση πρώτα σε βάθος (DFS) ή αναζήτηση πρώτα σε πλάτος (BFS). Μεγάλο μειονέκτημα του αλγορίθμου αυτού είναι ότι προορίζεται για προβλήματα μικρού μεγέθους και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύπλοκα προβλήματα με μεγάλους χώρους λύσεων καθώς είναι σε γενικές γραμμές αργή μεθοδολογία και το υπολογιστικό κόστος συνήθως αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση του μεγέθους του προβλήματος [40], [41].

4 Εξελικτικοί και γενετικοί Αλγόριθμοι

4.1 Βασικές Έννοιες Εξελικτικού Υπολογισμού

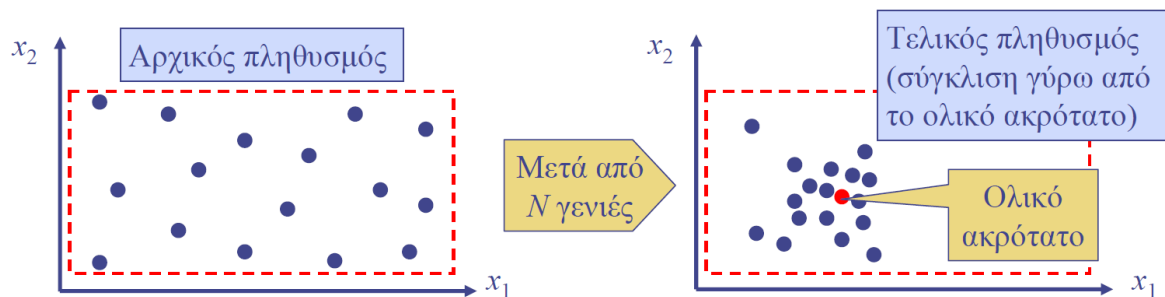
Οι εξελικτικοί αλγόριθμοι (Evolutionary Algorithms - EAs) αποτελούνται από ένα σύνολο μεθόδων που έχουν ως βάση την προσομοίωση της εξέλιξης ενός πληθυσμού (population) εφικτών σημείων μέσω υπολογιστικών διαδικασιών εμπνευσμένο από τη φυσική επιλογή και την αναπαραγωγή. Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές κατηγορίες εξελικτικών αλγορίθμων, ωστόσο όλες έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό την ύπαρξη πληθυσμών που αποτελούνται από άτομα (Individual) τα οποία αναπαριστούν τις πιθανές λύσεις ενός συγκεκριμένου προβλήματος βελτιστοποίησης. Πρόκειται για ένα σύνολο μεθόδων που είναι ιδιαίτερα εύχρηστες και δημοφιλείς για την επίλυση τέτοιου είδους προβλημάτων. Έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε ένα μεγάλο εύρος προβλημάτων βελτιστοποίησης διαφόρων επιστημονικών τομέων, ενώ επίσης χρησιμοποιούνται ως πολλά υποσχόμενα μοντέλα της βιολογικής εξέλιξης και των φυσικών φαινομένων στα συστήματα της τεχνητής ζωής (artificial life) [42], [43].

Βασικό γνώρισμα των εξελικτικών αλγορίθμων είναι ότι χειρίζονται πληθυσμούς και όχι μια υποψήφια λύση ανά επανάληψη. Σε αυτό άλλωστε οφείλονται κατά μεγάλο ποσοστό τόσο τα πλεονεκτήματά τους όπως η ικανότητα εύρεσης υλικού ακρότατου, αλλά και το μεγαλύτερο τους μειονέκτημα, δηλαδή η απαίτηση μεγάλου αριθμού υποψήφιων λύσεων για αξιολόγηση μέχρι τον εντοπισμό του ακρότατου.

Θεμελιώδης αρχή των εξελικτικών αλγορίθμων είναι ότι η πιθανότητα επιβίωσης ενός ατόμου (πιθανή λύση) εξαρτάται από το βαθμό προσαρμογής του στο περιβάλλον (δηλαδή στο προς επίλυση πρόβλημα). Μέτρο της ποιότητας κάθε ατόμου είναι ο βαθμός καταλληλότητας (fitness rate), που αποτιμάται με βάση την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης και ορίζει μια αντίστοιχη πιθανότητα επιβίωσης. Επιδίωξη ενός εξελικτικού αλγορίθμου είναι η μεγιστοποίηση της προσαρμογής του πληθυσμού του στο περιβάλλον του. Η εξέλιξη του πληθυσμού πραγματοποιείται σε στάδια, που καλούνται γενιές (generations). Κάθε νέα λύση καλείται απόγονος (offspring), και γεννάται είτε με διασταύρωση (crossover) δύο ή περισσότερων γονέων του είτε μέσω μετάλλαξης (mutation). Η διαδικασία εξασφαλίζει

βελτίωση της μέσης ποιότητας του πληθυσμού σε κάθε γενιά, άρα και ασυμπτωτική σύγκλιση στο ολικό ακρότατο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η επίλυση ενός προβλήματος πιθανότατα είναι ταχύτερη με τη χρήση συμβατικών ντετερμινιστικών μεθόδων δεδομένου του αναλυτικού τρόπου λειτουργίας του που για απλά προβλήματα οδηγεί γρήγορα στη λύση επίσης και λόγω της ύπαρξης εξειδικευμένων μεθόδων για την επίλυση μιας κατηγορίας προβλημάτων. Ωστόσο οι περισσότερες από τις συμβατικές μεθόδους εφαρμόζονται σε μια ορισμένη κατηγορία προβλημάτων (π.χ. γραμμικά, κυρτά). Αντίθετα οι εξελικτικοί αλγόριθμοι, έχουν νόημα μόνο σε προβλήματα υψηλής πολυπλοκότητας και επιπρόσθετα η ταχύτητα σύγκλισης τους δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του προβλήματος.



Σχήμα 4.1 : Σχηματική απεικόνιση εξέλιξης πληθυσμού ενός ΕΑ

Βασικό πλεονέκτημα των εξελικτικών αλγορίθμων σε σχέση με άλλες μεθοδολογίες είναι η δυνατότητα εφαρμογής τους σε ένα μεγάλο εύρος προβλημάτων βελτιστοποίησης. Η μόνη γνώση που χρειάζονται οι εξελικτικοί αλγόριθμοι είναι η αντικειμενική συνάρτηση του προβλήματος, οποιαδήποτε άλλη πληροφορία υπάρχει για το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί στον αλγόριθμο για να βελτιώσει την απόδοσή του. Το γεγονός αυτό καθιστά κατάλληλη την εφαρμογή τους σε προβλήματα για τα οποία υπάρχει περιορισμένη ή και καθόλου γνώση.

Οι εξελικτικοί αλγόριθμοι έχουν πολύ μικρές απαιτήσεις σε ό,τι αφορά τον χώρο εξεύρεσης λύσης του προβλήματος και μπορούν να εφαρμοστούν ακόμα και σε σύνθετα προβλήματα, που περιγράφονται από ασυνεχείς και μη διαφορίσιμες συναρτήσεις, για τις οποίες δεν είναι γνωστή η κλίση (gradient) ή ο εσσιανός πίνακας (Hessian matrix).

Οι εξελικτικοί αλγόριθμοι μπορούν να διαχωριστούν σε πέντε διαφορετικές κατηγορίες, τους γενετικούς αλγόριθμους με τους οποίους ασχολείται και η παρούσα εργασία, στις εξελικτικές

στρατηγικές, στο γενετικό προγραμματισμό, στον εξελικτικό προγραμματισμό και τέλος στα μανθάνοντα συστήματα ταξινομητών.

Οι εξελικτικοί αλγόριθμοι μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον τρόπο που οι εξελίσσονται λύσεις του πληθυσμού:

- i. Γενεαλογικούς EA (generational EA): ο αριθμός των δημιουργούμενων απογόνων ισούται με τον αριθμό των γονέων και οι απόγονοι αντικαθιστούν πλήρως τους γονείς. Επομένως ο αριθμός των ατόμων στο πληθυσμό παραμένει σταθερός.
- ii. Επιλεκτικούς ή ελιτιστικούς EA (elitist EA): ένας αριθμός βέλτιστων λύσεων διατηρείται από γενιά σε γενιά. Σε αντίθεση με τους γενεαλογικούς ο αριθμός των λύσεων του πληθυσμού μπορεί να παραμένει σταθερός είτε να μεταβάλετε.
- iii. Μόνιμης κατάστασης EA (steady-state EA) : είναι ο συνδυασμός των δύο πιο πάνω κατηγοριών. Οι λύσεις κάθε γενιάς αποτελούνται από γονείς και απογόνους της προηγούμενης γενιάς. Οι οποίοι επιλέγονται βάσει της καταλληλότητας τους

4.1.1 Χαρακτηριστικά εξελικτικών αλγορίθμων

Είναι εξαιρετικά σταθεροί όσο αφορά τα καλό συνδυασμό αποδοτικότητας και αποτελεσματικότητας. Μπορούν εύκολα να επεκταθούν στο πεδίο της πολυκριτηριακής βελτιστοποίησης, η οποία παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον για πολλά είδη προβλημάτων βελτιστοποίησης, των οποίων η μαθηματική διατύπωση περιλαμβάνει περισσότερες από μια αντικειμενικές συναρτήσεις. Μπορούν να συνδυαστούν εύκολα με άλλες τεχνικές βελτιστοποίησης, δημιουργώντας υβριδικούς αλγορίθμους που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα διαφορετικών μεθοδολογιών. Τέλος μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε συνεχή όσο και σε διακριτά προβλήματα, καθώς και σε προβλήματα που δεν χαρακτηρίζονται από ενιαίο χώρο λύσεων.

4.2 Γενετικοί αλγόριθμοι

Μια ενδιαφέρουσα κατηγορία εξελικτικών αλγορίθμων αποτελούν οι γενετικοί αλγόριθμοι, (Genetic Algorithms), των οποίων ο βασικός μηχανισμός είναι εμπνευσμένος από τη Δαρβινική θεωρία της εξέλιξης (Evolution Theorem) των ζωντανών οργανισμών [44]. Οι γενετικοί αλγόριθμοι, εκτελούν μία αναζήτηση στο χώρο των υποψήφιων λύσεων με στόχο την εύρεση αποδεκτών, σύμφωνα με κάποιο κριτήριο, λύσεων. Έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς σε πολλά προβλήματα βελτιστοποίησης, όπως χρονοπρογραμματισμό (scheduling), παίγνια (game

playing), γνωστική μοντελοποίηση (cognitive modelling), προσαρμοστικό έλεγχο (adaptive control), προβλήματα εφοδιαστικής (logistics), δρομολόγηση καλωδίων (wire routing), προβλήματα βέλτιστου ελέγχου, βελτιστοποίηση ερωτήσεων σε βάσεις δεδομένων, κτλ.

Ο γενετικός αλγόριθμος (GA), ο οποίος πρωτοαναφέρθηκε από τον Holland (1975), είναι μια κατευθυνόμενη στοχαστική τεχνική αναζήτησης που μπορεί να βρει τη συνολική βέλτιστη λύση σε πολυσύνθετους χώρους αναζήτησης με πολλές διαστάσεις. Ένας γενετικός αλγόριθμος μοντελοποιείται πάνω στη φυσική εξέλιξη δεδομένου ότι οι τελεστές που χρησιμοποιεί επηρεάζονται από την διαδικασία εξέλιξης. Αυτοί οι τελεστές, γνωστοί σαν γενετικοί τελεστές, εφαρμόζονται σε άτομα ενός πληθυσμού μέσω μερικών γενεών για να βελτιώσουν σταδιακά την καταλληλότητά τους [45].

Η εισαγωγή όμως στους γενετικούς αλγορίθμους έγινε από τον Friedberg το 1958 ο οποίος επιχείρησε την αυτόματη παραγωγή σύνθετων προγραμμάτων Fortran με τον συνδυασμό μικρότερων προγραμμάτων ωστόσο, τα προγράμματα που προέκυπταν τις περισσότερες φορές δεν ήταν εκτελέσιμα [46]. Η διαδικασία αυτή είναι μια ειδική περίπτωση των γενετικών αλγορίθμων και αναφέρεται ως γενετικός προγραμματισμός (Genetic Programming). Ο Holland στην συνέχεια εισάγοντας την κωδικοποίηση των λύσεων σε σειρές δυαδικών ψηφίων έδωσε μια νέα ώθηση στο χώρο.

4.2.1 Λειτουργία και Βασικές Αρχές των γενετικών αλγορίθμων

Η φύση έχει έναν πολύ ισχυρό μηχανισμό εξέλιξης των οργανισμών, που βασίζεται στο ακόλουθο κανόνα της φυσικής επιλογής: οι οργανισμοί που δεν μπορούν να επιβιώσουν στο περιβάλλον πεθαίνουν, ενώ οι υπόλοιποι πολλαπλασιάζονται μέσω της αναπαραγωγής. Οι απόγονοι παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις από τους προγόνους τους ενώ συνήθως υπερισχύουν αυτοί που παρουσιάζουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά ως προς το περιβάλλον τους.

Στην περίπτωση που το περιβάλλον μεταβάλλεται με αργούς ρυθμούς, τα διάφορα είδη μπορούν να εξελίσσονται σταδιακά ώστε να προσαρμόζονται σε αυτό. Αν όμως συμβούν ραγδαίες μεταβολές αρκετά είδη οργανισμών θα εξαφανιστούν. Σποραδικά συμβαίνουν τυχαίες μεταλλάξεις από τις οποίες οι περισσότερες οδηγούν σε μεταλλαγμένα άτομα στο θάνατο, αν και είναι πιθανό, πολύ σπάνια όμως, να οδηγήσουν στη δημιουργία καλύτερων και πιο ανθεκτικών οργανισμών.

Ένας γενετικός αλγόριθμος χρησιμοποιεί ένα πληθυσμό υποψήφια λύσεων (ατόμων) που αναπαριστά το σύνολο των μεταβλητών του προβλήματος, συχνά ονομάζονται και χρωμοσώματα. Σε κάθε υποψήφια λύση αποδίδεται ένας βαθμός καταλληλότητας (fitness), ο οποίος ποσοτικοποιεί την ποιότητα της λύσης, η οποία αναπαριστάνεται από το συγκεκριμένο χρωμόσωμα. Ο βαθμός καταλληλότητας ενός χρωμοσώματος τελικά προσδιορίζει την πιθανότητα να επιλεγεί αυτό το χρωμόσωμα προς διασταύρωση. Συγκεκριμένα, από τη μια μεριά, οι υποψήφια λύσεις με μεγαλύτερο βαθμό καταλληλότητας δίνουν περισσότερες ευκαιρίες αναπαραγωγής μέσω διασταύρωσης με άλλα χρωμοσώματα του πληθυσμού, οπότε παράγονται ως απόγονοι νέα χρωμοσώματα τα οποία μοιράζονται χαρακτηριστικά του κάθε γονέα. Από την άλλη, άτομα του πληθυσμού με μικρότερο βαθμό καταλληλότητας είναι λιγότερο πιθανό να επιλεγούν για αναπαραγωγή και έτσι τα χαρακτηριστικά τους τείνουν να εξαφανιστούν από τον πληθυσμό [47].

Η μίμηση της φυσικής εξελικτικής διαδικασίας στους γενετικούς αλγορίθμους πραγματοποιείται με την εφαρμογή τριών τελεστών: Του τελεστή επιλογής, του τελεστή διασταύρωσης και του τελεστή μετάλλαξης, οι οποίοι παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Συνολικά ένας γενετικός αλγόριθμος πρέπει να αποτελείται από τα παρακάτω πέντε βήματα :

1. Μια γενετική αναπαράσταση των πιθανών λύσεων του προβλήματος.
2. Έναν τρόπο δημιουργίας ενός αρχικού πληθυσμού των πιθανών λύσεων.
3. Μια αντικειμενική συνάρτηση αξιολόγησης που παίζει το ρόλο του περιβάλλοντος, κατατάσσοντας τις λύσεις με βάση την καταλληλότητά τους.
4. Γενετικούς τελεστές που μετατρέπουν τη σύνθεση των παιδιών.
5. Τιμές για διάφορες παραμέτρους που χρησιμοποιεί ο γενετικός αλγόριθμος (μέγεθος πληθυσμού, πιθανότητες εφαρμογής των γενετικών τελεστών, κ.λπ.).

4.2.2 Αναπαράσταση Πληθυσμού

Οι γενετικοί αλγόριθμοι δεν χρησιμοποιούν πολλές γνώσεις από το πρόβλημα που βελτιστοποιείται και δεν χειρίζονται άμεσα τις παραμέτρους του προβλήματος. Συνήθως χρησιμοποιούν κάποιο είδος κωδικοποίησης για την αναπαράσταση των παραμέτρων του προβλήματος. Επομένως πριν τη δημιουργία του αρχικού πληθυσμού αποφασίζεται ο τρόπος αναπαράστασης (ή κωδικοποίησης) των ατόμων του πληθυσμού. Η αναπαράσταση των λύσεων εξαρτάται από τη φύση του προς επίλυση προβλήματος και τη μορφή των μεταβλητών παραμέτρων οι οποίες αποτελούν τους αγνώστους που αναζητούνται. Η αναπαράσταση αυτή

πρέπει να γίνει με ένα μαθηματικό, φορμαλιστικό τρόπο, ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία από τον υπολογιστή. Εξάλλου, κωδικοποίηση υπάρχει και στο φυσικό μοντέλο με τη μορφή των χρωμοσωμάτων και μάλιστα όλες οι αλλαγές που παρατηρούνται στους οργανισμούς γίνονται πάνω στα κωδικοποιημένα χαρακτηριστικά των χρωμοσωμάτων. Κύριος στόχος της κωδικοποίησης είναι να αναπαριστά με ικανοποιητικό τρόπο τα επιμέρους χαρακτηριστικά των λύσεων, ώστε να διευκολύνει τις επόμενες λειτουργίες του αλγορίθμου. Αποτέλεσμα της κωδικοποίησης πρέπει να είναι η ύπαρξη ομοιοτήτων ανάμεσα στα άτομα με σκοπό την κατάλληλη εκμετάλλευσή τους, διότι οι ομοιότητες βοηθούν την κατεύθυνση του ψαξίματος [47], [48].

Δυαδική κωδικοποίηση (binary encoding)

Υπάρχουν διάφορα είδη κωδικοποίησης που μπορούν να γίνουν από πρόβλημα σε πρόβλημα. Η πιο απλή και πιο διαδομένη μορφή κωδικοποίησης είναι η κωδικοποίηση με δυαδική συμβολοσειρά (binary string) καθορισμένου μήκους, οπότε κάθε γονίδιο είναι μια δυαδική μεταβλητή που λαμβάνει τιμή 0 ή 1. Ο συνολικός αριθμός των bits με τα οποία αναπαρίσταται κάθε λύση καθορίζεται από το πλήθος των αγνώστων μεταβλητών και από την ακρίβεια αναπαράστασης κάθε μεταβλητής [47]–[49]. Για παράδειγμα, αν το μήκος αναπαράστασης της i μεταβλητής είναι l_i , $i=1, \dots, M$, τότε το συνολικό μήκος (L) του κάθε χρωμοσώματος, το οποίο αποτελείται από M μεταβλητές, είναι:

$$L = \sum_{i=1}^M l_i \quad (4.1)$$

Σε περίπτωση που οι άγνωστες μεταβλητές λαμβάνουν πραγματικές τιμές, τότε απαιτείται μια γραμμική απεικόνιση των πραγματικών τιμών σε δυαδικές και αντίστροφα. Για παράδειγμα, μία τέτοια απεικόνιση [48] είναι η εξής:

$$r = \frac{r_{max} - r_{min}}{2^l - 1} z + r_{min} \quad (4.2)$$

Όπου $[r_{max}, r_{min}]$ είναι το πεδίο ορισμού της μεταβλητής, z και l η δεκαδική αναπαράσταση και το μήκος της δυαδικής μεταβλητής, αντίστοιχα.

Η δυαδική απεικόνιση εξασφαλίζει τεράστια ευελιξία, καθώς επιτρέπει το χειρισμό τόσο πραγματικών όσο και ακέραιων μεταβλητών, καθώς και μεταβλητών που δεν περιγράφονται αριθμητικά, όπως λογικές εκφράσεις. Ακόμη, σε αυτή βασίζονται οι θεμελιώδεις ιδιότητες στατιστικής σύγκλισης των γενετικών αλγορίθμων, βάσει της λεγόμενης θεωρίας σχήματος

(schema theory), που τεκμηριώνεται από τον Goldberg [43]. Παρόλα αυτά υπάρχουν μειονεκτήματα αυτού του είδους κωδικοποίησης. Στην περίπτωση όπου οι μεταβλητές ελέγχου είναι συνεχείς η δυαδική απεικόνιση υποδηλώνει μια διακριτοποίηση του συνεχούς πεδίου αναζήτησης, οπότε απαιτείται η διαμόρφωση εξαιρετικά μεγάλων συμβολοσειρών, το μήκος των οποίων εξαρτάται από το πλήθος των μεταβλητών, το εύρος του πεδίου αναζήτησης και την απαιτούμενη ακρίβεια [47]–[49].

Κωδικοποίηση μετάθεσης (permutation encoding)

Ο συμβολισμός του χρωμοσώματος (δηλαδή των υποψήφιων λύσεων) στην κωδικοποίηση μετάθεσης αποτελείται από αριθμούς που παριστάνουν τη θέση σε μια ακολουθία. Η κωδικοποίηση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυαστικά προβλήματα όπως, για παράδειγμα στο πρόβλημα του πλανόδιου πωλητή [47]–[49].

Κωδικοποίηση δένδρου (tree encoding)

Το χρωμόσωμα (υποψήφια λύση) σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να παραλληλιστεί με ένα δένδρο κατάλληλα κωδικοποιημένων αντικειμένων, όπου τα τελευταία (αντικείμενα) περιλαμβάνουν συναρτήσεις ή εντολές σε γλώσσα προγραμματισμού. Αυτό το είδος κωδικοποίησης είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για εξελισσόμενα προγράμματα (evolving programs) [47]–[49].

Κωδικοποίηση τιμών (value encoding)

Σε αυτό τον τρόπο κωδικοποίησης χρησιμοποιείται μία ακολουθία τιμών άμεσα συσχετιζόμενων με το προς βελτιστοποίηση πρόβλημα, όπως πραγματικοί αριθμοί, χαρακτήρες, κ.ά. Η χρήση των γονιδίων με πραγματικές τιμές στους GA θεωρείται ότι προσφέρει διάφορα πλεονεκτήματα στην αριθμητική συνάρτηση βελτιστοποίησης σε σχέση με τις δυαδικές κωδικοποιήσεις. Η αποδοτικότητα των GA αυξάνεται δεδομένου ότι δεν υπάρχει καμία ανάγκη να μετατραπούν τα χρωμοσώματα στους φαινοτύπους πριν από κάθε αξιολόγηση της συνάρτησης, επίσης απαιτείται λιγότερη μνήμη αφού αποδοτικές floating-point εσωτερικές αναπαραστάσεις στον υπολογιστή μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα, δεν υπάρχει καμία απώλεια στην ακρίβεια εξαιτίας της κωδικοποίησης σε δυαδικές ή άλλες τιμές, και υπάρχει μεγαλύτερη ελευθερία να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί γενετικοί τελεστές [50]. Η κωδικοποίηση τιμών χρησιμοποιείται σε προβλήματα όπου η λύση περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό μεταβλητών διότι, λόγω της αξιοποίησης του εύρους των λύσεων, μπορεί να καλύπτει μεγαλύτερες περιοχές του πεδίου αναζήτησης.

4.2.3 Συνάρτηση καταλληλότητας

Η συνάρτηση καταλληλότητας ή η αντικειμενική συνάρτηση αποτελεί το κριτήριο για την αξιολόγηση των χρωμοσωμάτων, δηλαδή των υποψηφίων λύσεων. Η αξιολόγηση αυτή χρησιμοποιείται είτε από τη συνθήκη τερματισμού ή από τη διαδικασία της πιθανοκρατικής επιλογής τους για να συμπεριληφθούν (ή όχι) στον πληθυσμό της επόμενης γενιάς. Η συνάρτηση δέχεται ως είσοδο ένα χρωμόσωμα και επιστρέφει έναν αριθμό που υποδηλώνει το βαθμό καταλληλότητας του. Η αντικειμενική συνάρτηση παίζει το ρόλο του περιβάλλοντος στο τεχνικό μοντέλο. Ουσιαστικά, είναι η μόνη πληροφορία που δέχεται ο αλγόριθμος για το πρόβλημα που λύνει. Σε κάποια προβλήματα οι τιμές της συνάρτησης καταλληλότητας των χρωμοσωμάτων κυμαίνονται σε πολύ μεγάλο εύρος. Η υπολογιστική εμπειρία έχει δείξει ότι όταν η τιμή της συνάρτησης καταλληλότητας ενός χρωμοσώματος είναι σε μεγάλη απόσταση από τις αντίστοιχες τιμές άλλων χρωμοσωμάτων, τότε το προαναφερθέν χρωμόσωμα συχνά λειτουργεί ως υπεράτομο μέσα στον πληθυσμό και οδηγεί σε πρόωρη σύγκλιση [47]–[49].

Ο τρόπος υλοποίησης της συνάρτησης εξαρτάται από το εκάστοτε πρόβλημα και μπορεί να είναι από απλός έως εξαιρετικά πολύπλοκος. Η ιδανική συνάρτηση καταλληλότητας θα πρέπει να είναι συνεχής και μονότονη. Στην περίπτωση αυτή θα αρκούσε μια απλή αναζήτηση αναρρίχησης λόφου για να βρεθεί η βέλτιστη λύση. Ωστόσο αυτό σπάνια συμβαίνει, οπότε αυτό που επιζητείται είναι μια συνάρτηση καταλληλότητας που δεν έχει πολλά τοπικά μέγιστα ή ένα απομονωμένο ολικό μέγιστο [51].

Ο γενικός κανόνας στην κατασκευή της συνάρτησης καταλληλότητας είναι ότι αυτή πρέπει να αντικατοπτρίζει ρεαλιστικά την αξία του χρωμοσώματος, δηλαδή την ποιότητα της υποψήφιας λύσης. Ωστόσο η έννοια της αξίας ενός χρωμοσώματος σε ορισμένα προβλήματα ορίζεται διαφορετικά. Για παράδειγμα, σε προβλήματα βελτιστοποίησης με περιορισμούς υπάρχουν πολλά χρωμοσώματα, δηλαδή πολλές υποψήφιες λύσεις, που παραβιάζουν περιορισμούς, έχουν δηλαδή μηδενική αξία [47]–[49].

4.2.4 Δημιουργία αρχικού πληθυσμού

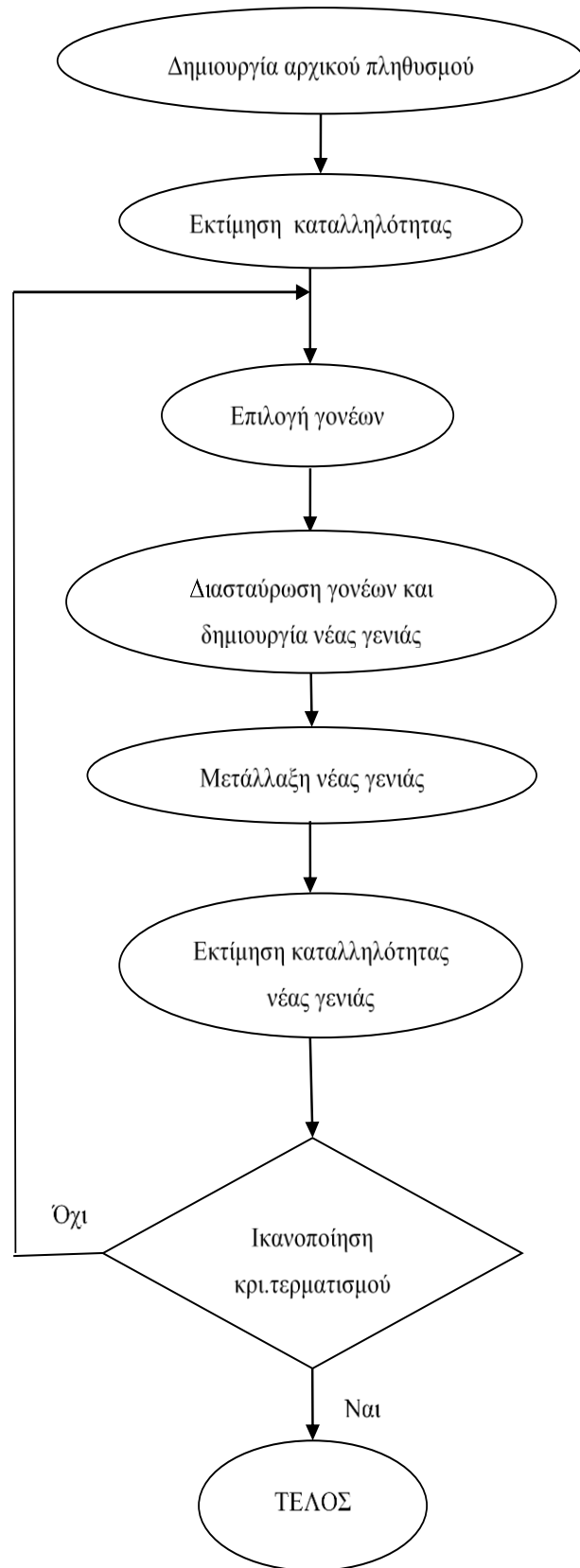
Αφού έχει αποφασιστεί ο τρόπος κωδικοποίησης και αναπαράστασης των υποψήφιας λύσεων πρέπει να επιλεγεί ο αρχικός πληθυσμός. Δυο είναι οι βασικοί τρόποι δημιουργίας της αρχικής γενιάς. Ο πρώτος είναι η παραγωγή τυχαίων λύσεων από μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών, η οποία προτιμάται για προβλήματα για τα οποία δεν υπάρχει γνώση από πριν ή για την αξιολόγηση της επίδοσης ενός αλγορίθμου. Η δεύτερη μέθοδος αξιοποιεί γνώση σχετικά με το

δοθέν πρόβλημα, δηλαδή ορίζεται ένα σύνολο προδιαγραφών και οι λύσεις οι οποίες ικανοποιούν αυτές τις προδιαγραφές επιλέγονται για να σχηματίσουν έναν αρχικό πληθυσμό. Σε αυτή την περίπτωση, ο GA αρχίζει με ένα σύνολο κατά προσέγγιση γνωστών λύσεων και άρα συγκλίνει στην βέλτιστη λύση σε λιγότερο χρόνο σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο. Το μέγεθος του αρχικού πληθυσμού ορίζεται από το χρήστη και ως επί το πλείστον διατηρείται σταθερό[47], [49].

4.2.5 Γενετικοί τελεστές

Για να επιτευχθεί αλγοριθμικά η μίμηση της φυσικής εξελικτικής διαδικασίας εφαρμόζονται τρεις γενετικοί τελεστές. Ο τελεστής επιλογής, ο τελεστής διασταύρωσης και ο τελεστής μετάλλαξης. Ένας πρόσθετος τελεστής αναπαραγωγής, η αντιστροφή, εφαρμόζεται μερικές φορές. Δεν είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν όλοι αυτοί οι τελεστές σε έναν γενετικό αλγόριθμο. Η επιλογή ή ο σχεδιασμός των τελεστών εξαρτάται από το πρόβλημα και το σχήμα αναπαράστασης που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, οι τελεστές που προορίζονται για δυαδικές ακολουθίες δεν μπορούν άμεσα να κωδικοποιηθούν με ακέραιους ή πραγματικούς αριθμούς.

Στην συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα ροής ενός απλού γενετικού αλγορίθμου (Σχήμα 4.2). όπου παρουσιάζονται οι βασικές λειτουργίες του γενετικού αλγορίθμου καθώς και η χρήση των γενετικών τελεστών.



Σχήμα 4.2 : Διάγραμμα ροής ενός απλού γενετικού αλγορίθμου

4.2.5.1 Επιλογή (Selection)

Με τον τελεστή της επιλογής ουσιαστικά υλοποιείται η επιβίωση του πιο ισχυρού ατόμου (καλύτερης λύσεις), με την επιλογή γονέων προς αναπαραγωγή καινούριων λύσεων με βάση την απόδοση τους ως προς την αντικειμενική συνάρτηση. Κατά τη διαδικασία αυτή κάποια χρωμοσώματα με υψηλή τιμή στη αντικειμενική συνάρτηση ενδέχεται να επιλεγούν προς αναπαραγωγή περισσότερες από μία φορές, ενώ κάποια άλλα με χαμηλή καταλληλότητα (fitness) ενδέχεται να μην επιλεγούν καθόλου [43].

Κατά τη διαδικασία επιλογής, αρχικά τα χρωμοσώματα αντιγράφονται σε μια δεξαμενή ζευγαρώματος (mating pool). Η δεξαμενή αυτή έχει μέγεθος ίσο με τον αρχικό πληθυσμό εκτός από τις περιπτώσεις μερικής ανανέωσης, όπου είναι μικρότερη. Σε αυτήν αντιγράφονται μέλη του αρχικού πληθυσμού, με πιθανότητα ανάλογη της καταλληλότητας τους [43], [52].

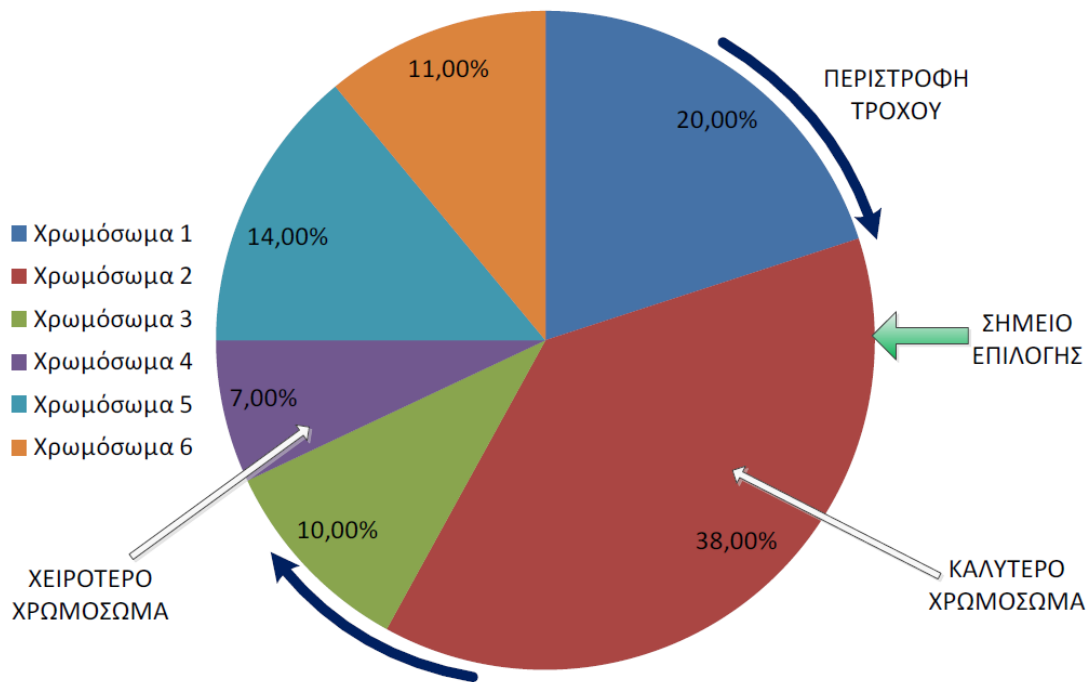
Υπολογιστικοί πειραματισμοί έδειξαν ότι η επιλογή γονέων δεν πρέπει να βασίζεται αποκλειστικά στις καλύτερες λύσεις (χρωμοσώματα) κάθε γενιάς, επειδή υπάρχει η πιθανότητα παγίδευσης σε τοπικά ελάχιστα και μείωσης της ευελιξίας του αλγορίθμου. Οι περισσότερες μέθοδοι έχουν κατασκευαστεί με τη λογική της επιβίωσης και αναπαραγωγής πρώτιστος των κάλων λύσεων της γενιάς αλλά και την επιβίωση μια μικρής μερίδας λύσεων (χρωμοσωμάτων) όχι τόσο καλής καταλληλότητας [43].

Επιλογή ρουλέτας (Roulette Wheel Selection)

Για την επιλογή των υποψήφιων λύσεων που θα αντιγραφούν στη δεξαμενή ζευγαρώματος υπάρχουν αρκετές τεχνικές. Μια από τις πιο διαδεδομένες είναι η επιλογή ρουλέτας (roulette wheel selection). Η οποία αναθέτει κομμάτια ενός τροχού σε κάθε άτομο. Το μέγεθος κάθε κομματιού είναι ανάλογο με την καταλληλότητα του ατόμου. Μετά από μια τυχαία περιστροφή του τροχού για την επιλογή ενός ατόμου για την επόμενη γενιά, τα άτομα στα οποία ανήκουν μεγάλα κομμάτια τα οποία συμβολίζουν υψηλές τιμές καταλληλότητας θα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να επιλεγούν. Ωστόσο είναι δυνατόν ο τροχός να σταματήσει και στα άτομα με την μικρότερη καταλληλότητα λόγω της στοχαστικής φύσης της επιλογής μέσω ρουλέτας [47], [53].

Προκύπτουν δύο κύρια μειονεκτήματα με την χρήση της συγκεκριμένης μεθοδολογίας. Πρώτον, υπάρχει αυξημένη πιθανότητα πρόωρης σύγκλισης του αλγορίθμου, που προκύπτει από την κατ' επανάληψη επιλογή μιας καλής λύσης που όμως δεν είναι η βέλτιστη. Δεύτερο μειονέκτημα μπορεί να θεωρηθεί η δημιουργία μιας στασιμότητας στον πληθυσμό που και

πάλι δημιουργείται από την εύνοια που δίνεται στα χρωμοσώματα με καλή τιμή καταλληλότητας και τη συχνή επιλογή τους για γονιμοποίηση. Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται γραφικά η χρήση του αλγορίθμου ρουλέτας για την επιλογή γονέων ανάμεσα σε 6 χρωμοσώματα.



Σχήμα 4.3 : Επιλογή με χρήση τροχού ρουλέτας

Επιλογή του καλύτερου συζύγου (Top Mate Selection)

Η μέθοδος αυτή είναι μια αιτιοκρατική μέθοδος και είναι η απλούστερη μέθοδος επιλογής γονέων. Σε αυτήν τη μέθοδο ο πληθυσμός ταξινομείται σύμφωνα με τις τιμές καταλληλότητας των χρωμοσωμάτων του, από τα πιο κατάλληλα στα λιγότερο κατάλληλα. Στη συνέχεια, ένα ποσοστό (συνήθως το 50%) του πληθυσμού με τα λιγότερο κατάλληλα χρωμοσώματα αγνοείται, ενώ τα υπόλοιπα χρωμοσώματα χρησιμοποιούνται για να παραχθεί η επόμενη γενεά. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η απλότητα της αφού το μόνο που απαιτείται είναι η επιλογή των καλύτερων λύσεων στην υπάρχουσα γενιά με βάση ένα προκαθορισμένο ποσοστό και στη συνέχεια τυχαίο ζευγάρι. Μειονέκτημα της μπορεί να θεωρηθεί η απώλεια γενετικής πληροφορίας από μερικά αδύναμα χρωμοσώματα (φαινομενικά ακατάλληλες λύσεις). Η μέθοδος αυτή συχνά οδηγεί σε πρόωρη σύγκλιση λόγω της απώλειας χαρακτηριστικών σε πρώιμο στάδιο και των εγκλωβισμό σε τοπικό ακρότατο [47], [53].

Επιλογή με διαγωνισμό (Tournament Selection)

Η επιλογή με διαγωνισμό είναι ακόμη μία ευρέως διαδεδομένη στοχαστική μέθοδος επιλογής. Σε αυτή τη μεθοδολογία ένας τυχαίος συνήθως αριθμός χρωμοσωμάτων (υποψήφιων λύσεων) επιλέγεται τυχαία από τον αρχικό πληθυσμό και από αυτόν επιλέγονται τα χρωμοσώματα με την μεγαλύτερη τιμή καταλληλότητας. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να επιλεγθεί όλος ο απαιτούμενος αριθμός γονέων για αναπαραγωγή. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι ελέγχεται παραμετρικά η πιθανότητα επιλογής που έχουν τα άτομα του πληθυσμού, μέσω του καθορισμού του μεγέθους του εκάστοτε διαγωνισμού. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των υποψήφιων λύσεων που συμμετέχουν στον διαγωνισμό, τόσο ελαττώνεται η πιθανότητα επιλογής των ατόμων του πληθυσμού με χαμηλή τιμή καταλληλότητας και αντίστροφα. Η τεχνική αυτή οδηγεί γενικά σε πληθυσμούς με μεγαλύτερη ποικιλία απ' ό τι οι άλλες μεθόδους [47], [53].

Γραμμική Ταξινόμηση (Linear Ranking Selection)

Μία άλλη μέθοδος επιλογής γονέων είναι η επιλογή με βάση μία γραμμική ταξινόμηση (Linear Ranking Selection). Στη συγκεκριμένη διαδικασία επιλογής, όλα τα άτομα ταξινομούνται με βάση την τιμή της αντικειμενικής τους συνάρτησης και στο κάθε άτομο ανατίθεται μία πιθανότητα επιλογής ως γονέας με βάση τη θέση του στη λίστα που δημιουργήθηκε [47]. Η πιθανότητα δίνεται από την εξίσωση:

$$p_i = \frac{2(n - j)}{n(n - 1)} \quad (4.3)$$

όπου n είναι το μέγεθος του πληθυσμού και j η θέση στην κατάταξη για το άτομο i . Κατά την επιλογή των γονέων υπάρχει η πιθανότητα να επιλεγεί για το ρόλο των δύο γονέων το ίδιο άτομο. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα ο απόγονος να είναι ένα ακριβές αντίγραφο του γονέα, που δεν βοηθάει στην εξέλιξη του αλγορίθμου. Επομένως, θα πρέπει να υπάρχει έλεγχος για το αν οι δύο γονείς που επιλέχθηκαν είναι οι ίδιοι και τότε ένας από τους δύο να απορρίπτεται και να επιλέγεται κάποιος άλλος στη θέση του. Επίσης, κάποιος γονέας μπορεί να κυριαρχήσει του πληθυσμού και να λάβει μέρος στο ρόλο του ενός γονέα σε πολλές διαδικασίες διασταύρωσης. Το πρόβλημα που ίσως προκληθεί στη συγκεκριμένη περίπτωση

είναι να κυριαρχήσουν και τα στοιχεία αυτού του γονέα και στους απογόνους οπότε να υπάρχει γρήγορη σύγκλιση του πληθυσμού [47].

Ελιτισμός (Elitism)

Ο ελιτισμός είναι μια μέθοδος που δεν είναι εμπνευσμένη από την φύση και πολλές φορές χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους. Η χρήση της εξασφαλίζει ότι τα άτομα του πληθυσμού με τις υψηλότερες τιμές καταλληλότητας δηλαδή την καλύτερη απόκριση στην αντικειμενική συνάρτηση θα περάσουν στην επόμενη γενιά χωρίς καμία αλλαγή στα χαρακτηριστικά τους που θα μπορούσε να προκληθεί από τους άλλους γενετικούς τελεστές. Η βασική ιδέα και σκοπός χρήσης της μεθοδολογίας του ελιτισμού είναι να αποτραπεί η απώλεια ή η αλλοίωση των καλύτερων λύσεων που έχουν βρεθεί σε μία γενιά λόγω της επίδρασης των τελεστών. Βασικό μειονέκτημα του ελιτισμού είναι η πιθανή παγίδευση σε τοπικά ακρότατα και αυτός είναι ο λόγος που προτιμάται η εφαρμογή του ελιτισμού σε συνδυασμό με κάποια άλλη μεθοδολογία [47], [49], [53].

4.2.5.2 Διασταύρωση (Crossover)

Αφού γίνει η επιλογή των γονέων η επόμενη διαδικασία που χρησιμοποιείται είναι η δημιουργία των απογόνων. Η δημιουργία των απογόνων (offspring) πραγματοποιείται είτε με τη διαδικασία της διασταύρωσης (crossover), είτε με τη διαδικασία της μετάλλαξης (mutation) είτε και με τις δύο. Διασταύρωση, είναι η δημιουργία δύο ή περισσότερων απογόνων χρησιμοποιώντας γενετικό υλικό από δύο ή περισσότερους γονείς. Υπάρχουν τριών ειδών τελεστές διασταύρωσης, ο τελεστής όπου ο απόγονος δημιουργείται από ένα μόνο γονέα (asexual), ο τελεστής όπου οι δύο γονείς χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία δύο ή περισσότερων απογόνων (sexual) και ο τελεστής όπου περισσότεροι από δύο γονείς χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία δύο ή περισσότερων απογόνων (multi-recombination). Το ποσοστό των ατόμων του πληθυσμού που υπόκεινται σε μία διαδικασία διασταύρωσης είναι συνήθως μεταξύ του 50% και του 90% με συνηθέστερη τιμή το 80% [47].

Οι τρεις πιο γνωστοί τελεστές διασταύρωσης που εμφανίζονται συνήθως όταν έχουμε δυαδική αναπαράσταση των λύσεων, χωρίς να αποκλείεται να χρησιμοποιούνται και στην περίπτωση που έχουμε αναπαράσταση πραγματικών τιμών, είναι ο τελεστής διασταύρωσης ενός σημείου (1-point crossover), δύο σημείων (2-point crossover) και ο τελεστής ομοιόμορφης διασταύρωσης (uniform crossover) [47].

Έχει αποδειχθεί ότι για την περίπτωση που υπάρχει αναπαράσταση με χρήση πραγματικών αριθμών, οι τρεις παραπάνω τελεστές και όσοι ακόμα λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο, δεν δίνουν και τόσο καλά αποτελέσματα γιατί δεν μπορούν να εξερευνήσουν αποτελεσματικά ολόκληρο το χώρο λύσεων. Σε αυτήν την περίπτωση, έχουν αναπτυχθεί και άλλοι τελεστές διασταύρωσης όπως ο γραμμικός τελεστής διασταύρωσης (linear crossover operator) και ο αριθμητικός τελεστής διασταύρωσης (arithmetic crossover operator). Κατά την αναπαράσταση μονοπατιού ή καλύτερα αναπαράσταση αντιμετάθεσης πρέπει πάντα να δίνεται προσοχή κατά τη διάρκεια του τελεστή διασταύρωσης. Είναι πολύ συνηθισμένο από δύο εφικτές λύσεις να εμφανιστούν δύο μη εφικτές λύσεις που θα πρέπει είτε να απορριφθούν είτε να διορθωθούν ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια. Εάν είναι προτιμητέο να απορριφθεί μία λύση εξαρτάται από το ποσοστό των απογόνων που θα είναι μη-εφικτοί. Δηλαδή αν το 10% των απογόνων έχουν μη-εφικτές λύσεις τότε δεν υπάρχει κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα στο να απορριφθούν αυτοί οι απόγονοι. Αν όμως το 80% των απογόνων έχουν μη εφικτές λύσεις τότε αν απορριφθούν οι απόγονοι στην ουσία οι γενιές δεν θα εξελίσσονται και θα παραμένουν πάντα οι αρχικές λύσεις στον πληθυσμό [43], [47].

4.2.5.3 Μετάλλαξη (Mutation)

Η δεύτερη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την επιλογή των απογόνων είναι η διαδικασία της μετάλλαξης (mutation). Η μετάλλαξη είναι η διαδικασία όπου ένα υποσύνολο από μεταβλητές (γονίδια) επιλέγονται τυχαία και οι τιμές τους αλλάζουν. Ο κύριος στόχος της μετάλλαξης είναι η εισαγωγή νέου γενετικού υλικού στον πληθυσμό. Ο συντελεστής μετάλλαξης πρέπει να εφαρμόζεται με προσοχή ώστε να μην καταστρέφει πολύ καλές λύσεις και γι' αυτό τον λόγο συνήθως εφαρμόζεται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό του πληθυσμού. Φυσικά αυτό δεν είναι δεδομένο για κάθε εφαρμογή. Έτσι, είναι εφικτή η εκκίνηση με ένα πολύ μεγάλο ποσοστό στον τελεστή μετάλλαξης ώστε να μπορέσει να καλύψει περισσότερα σημεία στο χώρο αναζήτησης και στη συνέχεια το ποσοστό να μικραίνει καθώς οι γενιές θα αυξάνονται. Επίσης, ένα πολύ σημαντικό στοιχείο είναι και το κατά πόσο θα μεταλλαχθεί το κάθε ένα από τα άτομα που θα επιλεγούν. Δηλαδή υπολογίζεται ή δίνεται, ανάλογα με την περίπτωση, και το ποσοστό των γονιδίων που θα μεταλλαχθούν από το κάθε άτομο [43], [47]. Γενικά, κατά τον σχεδιασμό ενός τελεστή μετάλλαξης θα πρέπει δίνεται προσοχή στα παρακάτω:

1. Ο τελεστής μετάλλαξης θα πρέπει να επιτρέπει στις λύσεις να κινηθούν σε όλο το χώρο λύσεων.

2. Να έχει τη δυνατότητα να παράγει εφικτές λύσεις.
3. Θα πρέπει, εκτός από ειδικές περιπτώσεις, να παράγει μία μικρή αλλαγή στη λύση και όχι να την αλλάζει εντελώς, άρα θα πρέπει να μπορεί να ελέγχεται το μέγεθος του τελεστή μετάλλαξης.

Το ποσοστό των ατόμων του πληθυσμού που υπόκεινται σε μία διαδικασία μετάλλαξης θα πρέπει να είναι πολύ μικρό, το πολύ μέχρι 20% γιατί αλλιώς οδηγεί σε τυχαιοποιημένη αναζήτηση.

Ο συντελεστής μετάλλαξης προσαρμόζεται συνήθως στο πρόβλημα προς επίλυση. Οι δύο πιο συνήθεις τελεστές μετάλλαξης είναι ο ομοιόμορφος τελεστής (uniform mutation), όπου ο αριθμός και οι θέσεις των γονιδίων που θα γίνει η μετάλλαξη επιλέγονται τυχαία και ο τελεστής κατά τον οποίο μόνο δύο γονίδια επιλέγονται και σε αυτά θα γίνει εντός σειράς μετάλλαξη (in order mutation). Σε αυτή την περίπτωση γίνεται η αναζήτηση μόνο των θέσεων των γονιδίων μέσα στο χρωμόσωμα [43], [47].

4.2.5.4 Επιλογή Καινούργιου πληθυσμού

Μετά την πραγματοποίηση των διαδικασιών μετάλλαξης και διασταύρωσης γίνεται η επιλογή του καινούργιου πληθυσμού που θα αποτελέσει τη νέα γενιά. Ένα βασικό στοιχείο είναι ότι θα πρέπει να μην υπάρχουν δύο οι περισσότεροι απόγονοι με τα ίδια ακριβώς χρωμοσώματα (στοιχεία) γιατί με αυτόν τον τρόπο υπάρχει η δυνατότητα να αρχίσουν σιγά σιγά να υπερισχύουν από τους άλλους απογόνους και στο τέλος να συγκλίνει ο αλγόριθμος σε κάποιο όχι τόσο καλό τοπικό ελάχιστο. Ένας από τους τρόπους επιλογής του νέου πληθυσμού είναι να μείνουν μόνο οι απόγονοι και να αντικατασταθούν όλοι οι γονείς (Replace oldest). Από άποψη βελτιστοποίησης αυτός ο τρόπος δεν είναι πολύ καλός, καθώς έχει αφιερωθεί πολύς χρόνος για να βρεθεί μία αρκετά καλή λύση μετά από ένα μεγάλο αριθμό επαναλήψεων και τελικά αυτή η λύση αποκλείεται από τη διαδικασία της αναπαραγωγής για τη μεθεπόμενη γενιά. Μία δυνατή λύση για να υπερνικηθεί το πρόβλημα είναι να χρησιμοποιηθεί μία κατάταξη λύσεων βάσει της συνάρτησης ποιότητας της λύσης (fitness), τόσο των γονέων όσο και των απογόνων, και από εκεί να επιλεγθεί ο νέος πληθυσμός. Αύτη η στρατηγική ονομάζεται επιβεβαίωση των καλύτερων (survival of the best individuals). Άλλες στρατηγικές που χρησιμοποιούνται είναι η στρατηγική αντικατάστασης των χειρότερων (Replace worst), όπου οι απόγονοι θα αντικαταστήσουν τα χειρότερα άτομα του τρέχοντος πληθυσμού και η στρατηγική της τυχαίας αντικατάστασης (Replace random), όπου κάθε απόγονος αντικαθιστά τυχαία ένα μέλος του τρέχοντος πληθυσμού. Μία άλλη στρατηγική, η οποία είναι αντίστοιχη

με το Tournament selection για την επιλογή των γονέων, είναι η εκείνη κατά την οποία ένα σύνολο από άτομα του πληθυσμού επιλέγονται τυχαία και τα χειρότερα από αυτά αντικαθίστανται από τους απογόνους (Kill tournament). Υπάρχουν στρατηγικές όπου δημιουργείται ένα σύνολο από εκλεκτές λύσεις (elite solutions) οι οποίες εξαιρούνται από την επιλογή και συνεχίζουν πάντα από γενιά σε γενιά (elite strategy). Φυσικά, σε τακτά χρονικά διαστήματα το σύνολο αυτό ενημερώνεται, με στόχο να μην αποκλείονται ποτέ οι πραγματικά καλές λύσεις. Τέλος, μία μεθοδολογία που χρησιμοποιείται είναι μία στρατηγική ανταγωνισμού ανάμεσα στους γονείς και στους απογόνους όπου οι καλύτεροι εξ αυτών επιβιώνουν [43], [47].

Ένας γενετικός αλγόριθμος μπορεί να τερματίζει όταν ισχύει ένα από τα παρακάτω ή και συνδυασμός αυτών:

- Επιτευχθεί ο μέγιστος αριθμός γενιών (επαναλήψεων),
- Για ένα συγκεκριμένο αριθμό γενιών δεν υπάρχει βελτίωση στην καλύτερη λύση του πληθυσμού.
- Δεν υπάρχει αλλαγή σε κανένα μέρος του πληθυσμού.
- Μία αποδεκτή λύση έχει βρεθεί.

Οι γενετικοί αλγόριθμοι δεν μπορούν να εφαρμοστούν χωρίς καμία τροποποίηση αν χρειαστεί να επιλύσουν ένα πρόβλημα που έχει περιορισμούς. Σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται μία αλλαγή στη συνάρτηση καταλληλότητας ή και στη συμπεριφορά του ίδιου του αλγορίθμου. Ο πιο συνήθης τρόπος για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα είναι η εισαγωγή μίας συνάρτησης τιμωρίας στη συνάρτηση καταλληλότητας.

4.3 Πλεονεκτήματα γενετικών αλγορίθμων

Τα πλεονεκτήματα ενός γενετικού αλγορίθμου προέρχονται από την εξελικτική φύση αυτού, καθώς μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε πρόβλημα και να υποστηρίξει πολύ-κριτηριακή βελτιστοποίηση. Προβλήματα με δύσκολες γεωμετρίες και πολλές λύσεις μπορούν να επιλυθούν με την εφαρμογή γενετικών αλγορίθμων [43], [47]. Πιο συγκεκριμένα οι γενετικοί αλγόριθμοι:

Αναζητούν λύσεις ταυτόχρονα σε πολλά σημεία. Λειτουργούν ταυτόχρονα πάνω σε ένα ευρύ σύνολο σημείων και ξεκινούν το ψάξιμό τους από ένα συνδυασμό συμβολοσειρών παράγοντας διαδοχικά καινούργιους.

Δεν έχουν ανάγκη προσδιορισμού περιορισμών οι οποίοι από τη φύση τους καθιστούν μία μέθοδο περίπλοκη. Αντιθέτως οι γενετικοί αλγόριθμοι είναι ανεξάρτητοι από τέτοιου είδους ιδιότητες και μπορούν εύκολα να λειτουργήσουν παράλληλα με υπάρχοντα μοντέλα και συστήματα.

Αποτελούν έναν αξιόπιστο και γρήγορο τρόπο επίλυσης. Περίπλοκα προβλήματα με πολλαπλές λύσεις αποδεδειγμένα επιλύονται αποτελεσματικότερα με τη χρήση γενετικών αλγορίθμων καθώς δεν αντιστέκονται σε επικείμενες επεκτάσεις και ρυθμίσεις του σχεδιαστή οι οποίες τις περισσότερες φορές είναι αναγκαίες.

Μπορούν να συμμετέχουν υπό τη μορφή υβριδίου σε διαφορετικές μεθόδους. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις προβλημάτων επιλέγεται υβριδική μορφή αλγορίθμων καθώς παρόλο που οι γενετικοί αλγόριθμοι παρουσιάζουν υψηλή αποτελεσματικότητα ο συνδυασμός τους με άλλες μεθόδους δημιουργεί συνήθως ένα πιο αποδοτικό υβρίδιο.

Εφαρμόζονται σε πολύ περισσότερα πεδία από κάθε άλλη μέθοδο. Η εφαρμογή τους καταλαμβάνει μέρος πολλών επιστημών όπως η οικονομία, σχεδιασμό μηχανών, εκπαίδευση νευρικών δικτύων και σε άλλους τομείς. Το χαρακτηριστικό των γενετικών αλγορίθμων που επιτρέπουν την ευελιξία αυτή είναι η ελευθερία των κριτηρίων που καθορίζουν την εξέλιξη μέσα στο τεχνητό περιβάλλον.

4.4 Αποτελεσματικότητα και Αποδοτικότητα

Ο Holland το 1975 ήταν ο πρώτος που έδωσε μία τεκμηριωμένη εξήγηση για το πώς οι γενετικοί αλγόριθμοι λειτουργούν, με το θεώρημα των σχημάτων (Schema Theorem). Θεωρώντας ότι το αλφάβητο στο οποίο παριστάνονται τα γονίδια είναι το δυαδικό $\{0,1\}$, τότε ένα σχήμα είναι ένα χρωμόσωμα που δημιουργείται από αλφάβητο $\{0,1,\#\}$, όπου το σύμβολο $\#$ υποδηλώνει οποιαδήποτε τιμή. Ένα χρωμόσωμα λέγεται ότι περιέχει ένα σχήμα, εάν οι δύο συμβολοσειρές ταυτίζονται για όλα τα διάφορα από το $\#$ στοιχεία του σχήματος. Για παράδειγμα το χρωμόσωμα 11001 περιέχει τα σχήματα #10##, 1#00#, ##001 και 1###1 [45].

Δύο χρήσιμα μεγέθη που αφορούν τα σχήματα είναι η τάξη και το μήκος. Τάξη (order) ενός σχήματος είναι το πλήθος των συμβόλων που είναι διάφορα από το $\#$. Μήκος (length) ενός σχήματος είναι η απόσταση των δύο πιο εξωτερικών συμβόλων που δεν είναι $\#$. Για τα προαναφερθέντα τέσσερα σχήματα, οι τάξεις τους είναι 2,3,3,2 και τα μήκη τους 2,4,3,5 αντίστοιχα [49].

Η υψηλή τιμή καταλληλότητας ενός χρωμοσώματος θεωρείται από τον Holland ότι οφείλεται στο γεγονός ότι αυτό περιέχει "καλά" σχήματα. Επιλέγοντας για αναπαραγωγή τα χρωμοσώματα με υψηλή τιμή καταλληλότητας αυξάνεται η πιθανότητα επικράτησης των καλών σχημάτων στον πληθυσμό. Το θεώρημα των σχημάτων καθορίζει ότι αποδίδοντας πιθανότητα αναπαραγωγής στα χρωμοσώματα ανάλογη προς την καταλληλότητά τους, τα "καλά" σχήματα τυγχάνουν εκθετικά αυξανόμενου αριθμού αναπαραγωγών στις επόμενες γενεές. Επίσης, καθορίζει ότι ο αριθμός των σχημάτων τα οποία μεταφέρονται από γενιά σε γενιά είναι της τάξης του N^3 , όπου N το μέγεθος του πληθυσμού. Η τελευταία ιδιότητα αναφέρεται και ως έμμεσος παραλληλισμός (Implicit Parallelism) και θεωρείται ως η εξήγηση για την αποτελεσματικότητα των γενετικών αλγορίθμων στην επίλυση προβλημάτων [45].

Το βασικότερο ερώτημα είναι το πώς πρέπει να κωδικοποιηθεί ένα πρόβλημα, ώστε η αντιμετώπιση του με γενετικούς αλγορίθμους να είναι αποδοτική. Μία τέτοια κωδικοποίηση πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Τα σχετικά γονίδια να είναι γειτονικά στα χρωμοσώματα.
- Να υπάρχει μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ των γονιδίων.

Τα γονίδια που συνδυασμένα μεταξύ τους επηρεάζουν τη συνάρτηση καταλληλότητας ονομάζονται σχετικά γονίδια. Αυτό σημαίνει ότι η συνάρτηση καταλληλότητας δεν εξαρτάται από κάθε ένα γονίδιο ξεχωριστά, αλλά από συνδυασμούς αυτών. Εάν όλα τα γονίδια ήταν ανεξάρτητα μεταξύ τους (η ιδανική περίπτωση), τότε η επίλυση ενός προβλήματος θα αναγόταν στην επίλυση N ανεξαρτήτων υποπροβλημάτων, όπου N ο αριθμός των γονιδίων. Στην πράξη, αυτό που συμβαίνει είναι ότι υπάρχει μερική αλληλεπίδραση μεταξύ των γονιδίων. Σε αυτή τη περίπτωση, μία αποδοτική κωδικοποίηση θα είχε τα σχετικά γονίδια κοντά, δημιουργώντας καλά σχήματα όσο το δυνατόν μικρότερης τάξης και μικρότερου μήκους. Η δημιουργία καλών σχημάτων μικρής τάξης και μήκους αυξάνει την πιθανότητα επιβίωσης τους κατά τη φάση της διασταύρωσης στη διαδικασία της αναπαραγωγής [45].

Σε περίπτωση που υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των γονιδίων μίας κωδικοποίησης, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η τοποθέτηση σχετικών γονιδίων σε κοντινές θέσεις και η δημιουργία μικρών σχημάτων, τότε η απόδοση του γενετικού αλγορίθμου είναι αμφίβολη. Σε αυτή τη περίπτωση πρέπει είτε να επιχειρηθεί εναλλακτική κωδικοποίηση, επιλέγοντας διαφορετικές μεταβλητές για την αναπαράσταση του φαινοτύπου ή να εγκαταλειφθεί η ιδέα της χρήσης γενετικών αλγορίθμων για την επίλυση του προβλήματος [45].

5 Προτεινόμενος αλγόριθμος

Ο αρχικός στόχος αυτής της εργασίας ήταν η εφαρμογή ενός γενετικού αλγορίθμου για τον υπολογισμό των απαιτούμενων ενεργειακών παραμέτρων του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC. Η εκτίμηση των παραμέτρων αυτών έχει ως σκοπό την αξιόπιστη και ακριβή προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων μέσω της πρόρρησης των συντελεστών ενεργότητας πολυσυστατικών μειγμάτων.

Το τελικό αποτέλεσμα, δηλαδή η προτεινόμενη μέθοδος-αλγόριθμος που κατασκευάστηκε, προέκυψε τελικά αρκετά πιο εξελιγμένη και σύνθετη από ένα απλό γενετικό αλγόριθμο. Ως εκ τούτου δεν είναι απολύτως σωστό να αναφέρεται ο προτεινόμενος αλγόριθμος ως γενετικός αλγόριθμος, αφού είναι ουσιαστικά ένα εξελικτικό υβριδικό σχήμα με αρκετές προσθήκες προσαρμοστικών τεχνικών μηχανικής μάθησης (adaptive heuristic search). Δεδομένου όμως ότι η βασική δομή είναι εμπνευσμένη από τους κλασικούς γενετικούς αλγορίθμους και διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά τους, όπως επίσης και για λόγους απλότητας και συντομίας, στην συνέχεια ο προτεινόμενος αλγόριθμος θα αναφέρεται ως γενετικός αλγόριθμος. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται αρχικά μια προσπάθεια περιγραφής όσο το δυνατό καλύτερα της δομής, των βασικών χαρακτηριστικών και της υπολογιστικής διαδικασίας του αλγορίθμου. Στην συνέχεια θα εξηγηθούν οι μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν για την επιλογή εσωτερικών ρυθμιστικών παραμέτρων και την ενσωμάτωση διάφορων υπολογιστικών τεχνικών.

5.1 Περιγραφή αλγορίθμου - Δομή και Χαρακτηριστικά

Για την κατασκευή του συγκεκριμένου αλγορίθμου χρησιμοποιήθηκε κυρίως το υπολογιστικό εργαλείο MATLAB. Ο προτεινόμενος αλγόριθμος στην παρούσα φάση μπορεί λειτουργήσει αποδοτικά και έχει δοκιμαστεί για δυαδικά, τριαδικά, και τετραδικά συστήματα, ενώ με μικρές τροποποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για συστήματα μεγαλύτερου μεγέθους. Δεν έχει χρησιμοποιηθεί κάποια κωδικοποίηση των λύσεων καθώς οι υποψήφιες λύσεις αναπαρίστανται με τις πραγματικές τους τιμές.

5.1.1 Δημιουργία αρχικού πληθυσμού

Το πρώτο βήμα της υπολογιστικής διαδικασίας είναι η κατασκευή του αρχικού πληθυσμού δηλαδή την πρώτη γενιά των υποψήφιων λύσεων. Ο Αριθμός των μελών της πρώτης γενιάς (`pop_size`) είτε εισάγεται από τον χρήστη είτε κρατείται η προτεινόμενη, για την οποία ο τρόπος επιλογής θα εξηγηθεί στην επόμενη παράγραφο. Ο αριθμός των μελών της γενεάς παραμένει σταθερός και δεν αλλάζει από γενιά σε γενιά. Η κατασκευή του αρχικού πληθυσμού γίνεται ως εξής:

Αρχικά δημιουργούνται τυχαίοι αριθμοί από την γεννήτρια τυχαίων αριθμών (εντολή `rand`) του MATLAB τόσοι όσοι το απαιτούμενο μέγεθος πληθυσμού (`pop_size`) πολλαπλασιασμένο κατά ένα συντελεστή (`multi_pop_size`) ο οποίος επίσης επιλέχθηκε μετά από αρκετές δοκιμές. Δημιουργείται έτσι μια δεξαμενή τυχαίων τιμών και στη συνέχεια υπολογίζεται η καταλληλότητα (τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης) όλων αυτών των υποψήφιων λύσεων και γίνεται ταξινόμηση με βάση αυτή. Στη συνέχεια, επιλέγονται οι μισές από τις υποψήφιες λύσεις - μέλη που απαιτούνται (`pop_size/2`) από την προηγούμενη δεξαμενή επιλέγοντας αυτές με την καλύτερη απόκριση στην αντικειμενική συνάρτηση ενώ οι υπόλοιπες παράγονται τυχαία από την γεννήτρια τυχαίων αριθμών (`rand`) του MATLAB.

5.1.2 Επιλογή γονέων

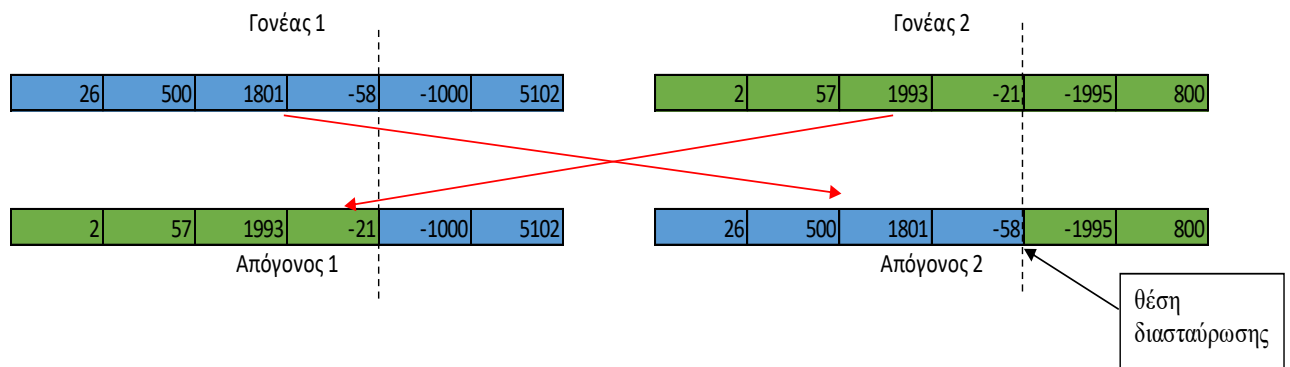
Η μεθοδολογία που επιλέχθηκε για την επιλογή γονέων για αναπαραγωγή είναι αυτή της ρουλέτας (`roulette selection`) που είναι ίσως και η πιο εξελιγμένη διαδικασία. Φυσικά, η επιλογή δεν είναι τυχαία αλλά όσο καλύτερη είναι η ποιότητα (τιμή αντικειμενικής συνάρτησης) κάποιου υποψήφιου γονέα τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα αυτός ο γονέας να επιλεγεί. Αρχικά, σε μια μεταβλητή προστίθενται οι τιμές όλων των συναρτήσεων ποιότητας των γονέων. Στη συνέχεια, με μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών επιλέγεται ένας αριθμός από το 1 ως το συνολικό άθροισμα της μεταβλητής. Ανάλογα με το νούμερο που θα έχει βγει από τη γεννήτρια επιλέγεται και ο ένας από τους δύο γονείς. Δηλαδή έστω ότι σε ένα πρόβλημα μεγιστοποίησης υπάρχουν τέσσερις υποψήφιους γονείς, όπου η συνάρτηση ποιότητας για τον κάθε γονέα έχει τιμή 95, 4, 28, 73, αντίστοιχα. Το συνολικό άθροισμα αυτών των αριθμών είναι 200. Άρα η γεννήτρια τυχαίων αριθμών θα δώσει μια τιμή από το ένα ως το 200. Αν η τιμή είναι από το 1 ως το 95 επιλέγεται ως γονέας ο πρώτος, αν είναι από το 96 ως το 99, επιλέγεται ο δεύτερος, από 100 ως 127 ο τρίτος και αν είναι από 128 ως 200 ο τέταρτος.

Έτσι, η πιθανότητα του να επιλεγεί το καλύτερο άτομο ως γονέας είναι πολύ μεγαλύτερη από το να επιλεγεί το χειρότερο άτομο.

Επιλέγονται τόσοι γονείς όσο το μέγεθος του πληθυσμού, και αυτοί αποθηκεύονται σε μια δεξαμενή γονέων για να χρησιμοποιηθούν αργότερα στο στάδιο της διασταύρωσης αναπαραγωγής.

5.1.3 Διασταύρωση - Αναπαραγωγή

Από τη δεξαμενή γονέων που δημιουργήθηκε στο πιο πάνω βήμα δεν θα αναπαραχθούν όλοι οι γονείς αλλά θα επιλεγθούν με βάση μια πιθανότητα (cross_prob). Για την επιλογή της συγκεκριμένης τιμής πιθανότητας θα γίνει εξήγηση στην επόμενη παράγραφο. Έστω τώρα ότι έχουν επιλεγθεί δύο γονείς από τη δεξαμενή, θα επιλεγθεί τυχαία ένα σημείο διασταύρωσης και οι δύο γονείς θα ανταλλάξουν λύσεις μέχρι αυτό το σημείο. Για παράδειγμα έστω ότι γίνεται προσπάθεια επίλυσης ενός τριαδικού συστήματος, στο οποίο η κάθε υποψήφια λύση εμπεριέχει 6 τιμές τότε η διασταύρωση θα γίνει όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 5.1. Οι γονείς που δεν επιλέχθηκαν για αναπαραγωγή (αλλά επιλέχθηκαν από τη ρουλέτα ως υποψήφιοι γονείς) μεταφέρονται χωρίς αλλαγές στην επόμενη γενιά ενώ γονείς που επιλέχθηκαν θα αντικατασταθούν από τους απογόνους τους. Έτσι δημιουργείται μία νέα γενιά ίσου πληθυσμού με την προηγούμενη.



Σχήμα 5.1 : Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας διασταύρωσης

5.1.4 Μετάλλαξη (Mutation)

Το επόμενο στάδιο μετά την δημιουργία του νέου πληθυσμού είναι το στάδιο της μετάλλαξης δηλαδή της αλλοίωσης των χαρακτηριστικών μιας πιθανής λύσης. Κάθε άτομο του πληθυσμού και αντίστοιχα κάθε χαρακτηριστικό του ατόμου αυτού, (στην περίπτωση αυτή οι πραγματικές

τιμές της λύσης) μπορούν να αφαιρεθούν και να αντικατασταθούν με μία άλλη τιμή όχι πάντα τυχαία αφού πρώτα εξεταστεί η πιθανότητα μετάλλαξης (*mutation_probability*). Έστω ότι επιλέγεται ένα τριαδικό σύστημα όπου κάθε υποψήφια λύση - άτομο εμπεριέχει 6 τιμές. Κάθε μέλος αυτής της εξάδας μπορεί να μεταλλαχθεί με βάση την πιθανότητα μετάλλαξης, εάν υποθεθεί τώρα ότι επιλέχθηκε μία τιμή από την εξάδα για να μεταλλαχθεί. Η τιμή που θα την αντικαταστήσει θα επιλεγεί ώστε να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από αυτήν με τυχαίο τρόπο αλλά ίση πιθανότητα. Το πόσο μεγαλύτερη ή πόσο μικρότερη από την προηγούμενη τιμή επιλέγεται με βάση την εξίσ. (5.1) που προτάθηκε από τους Alexandridis et al. [54] :

$$X_{new} = X_{old} + (L_U - X_{old}) * (1 - a^{1 - \frac{g_i}{G^0}})$$

ή

$$(5.1)$$

$$X_{new} = X_{old} - (X_{old} - L_l) * (1 - a^{1 - \frac{g_i}{G^0}})$$

Όπου:

X_{new}, X_{old} : Η καινούρια και προηγούμενη τιμή της λύσης αντίστοιχα.

L_U, L_l : Το ανώτατο και κατώτατο όριο της περιοχής εξεύρεσης λύσης αντίστοιχα.

a : Τυχαία τιμή από 0 έως 1 που παράγεται από την γεννήτρια τυχαίων αριθμών του MATLAB.

g_i : Ο αριθμός της τρέχουσας γενιάς.

G^0 : Ο μέγιστος αριθμός γενεών.

Το μαθηματικό αυτό σχήμα επιτρέπει καθώς προχωράνε οι γενιές να περιορίζουμε την περιοχή εξεύρεσης λύσης γύρω από την υπάρχουσα τιμή, αφού με το πέρας των γενεών θεωρητικά προσεγγίζεται η βέλτιστη λύση. Ο περιορισμός αυτός γίνεται με τυχαία μεταβαλλόμενη ισχύ χωρίς έτσι να αποκλείεται η εισαγωγή ενός εντελώς ξένου στοιχείου, κάτι που εξασφαλίζει η μεταβλητή a .

Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο σύστημα είναι δυαδικό, λόγω του μικρού μεγέθους των στοιχείων μιας πιθανής λύσης ισχύει επίσης και το πιο κάτω μαθητικό σχήμα, με το οποίο επιτρέπεται η συνεχής ομαλή αύξηση της πιθανότητας μετάλλαξης με το πέρας των γενεών.

$$P_m = P_{m,old}^{1 - \frac{g_i}{G^0}} \quad (5.2)$$

Όπου:

P_m : Η πιθανότητα μετάλλαξης της τρέχουσας γενιάς.

$P_{m,old}$: Η προκαθορισμένη πιθανότητα μετάλλαξης που ορίστηκε κατά την κατασκευή του κώδικα.

5.1.5 Ελιτισμός

Μετά το τέλος των πιο πάνω διαδικασιών και αφού έχουν υπολογιστεί και αποθηκευτεί οι τιμές καταλληλότητας (απόκριση αντικειμενικής συνάρτησης) όλων των πιθανών λύσεων, γίνεται σύγκριση τους και η λύση με την μεγαλύτερη τιμή καταλληλότητας αποθηκεύεται. Γίνεται σύγκριση με την καλύτερη λύση της προηγούμενης γενιάς και εάν η προηγούμενη αυτή λύση παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά εισάγεται εμβόλιμα στον πληθυσμό. Αυτό επιτρέπει τη διατήρηση της καλύτερης λύση όλων των μέχρι τώρα γενεών και αποτρέπει την αλλοίωση και υποβάθμιση της από τις γενετικές διαδικασίες.

5.1.6 Fminsearch

Μετά την κατασκευή του βασικού γενετικού αλγορίθμου, στον κώδικα ενσωματώθηκε ο αλγόριθμος Fminsearch. Ο Fminsearch είναι μια προ εγκατεστημένη συνάρτηση μη γραμμικής βελτιστοποίησης της MATLAB η οποία χρησιμοποιεί, αλγόριθμο Nelder-Mead simplex όπως περιγράφεται από τον Lagarias κ.ά. [55].

Η επιλογή του συγκεκριμένου αλγορίθμου έγινε μετά από αρκετούς υπολογιστικούς πειραματισμούς με διάφορες ντετερμινιστικές μεθοδολογίες. Η Fminsearch παρουσίασε την καλύτερη συμπεριφορά σε συνδυασμό με τον προτεινόμενο κώδικα επόμενως συγχωνευθήκαν ως εξής : αρχικά εφαρμόζεται ο γενετικός αλγόριθμος για ένα αριθμό γενεών, στην συνέχεια η μέχρι στιγμής καλύτερη λύση του γενετικού τροφοδοτείται στην Fminsearch και επιστρέφεται η λύση της, εάν η λύση αυτή είναι καλύτερη από το καλύτερο μέλος του γενετικού τοποθετείται εμβόλιμα στην τρέχουσα γενιά, εάν όχι αγνοείται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται ανά συγκεκριμένο αριθμό γενεών και δεν πραγματοποιείται σε κάθε γενιά έτσι ώστε να επιτραπεί στον γενετικό να ξεφύγει από τοπικά ελάχιστα που πιθανών να τον οδηγήσει η ντετερμινιστική μέθοδος όπως επίσης και να διατηρηθεί η ποικιλία μεταξύ των λύσεων-μελών της γενιάς.

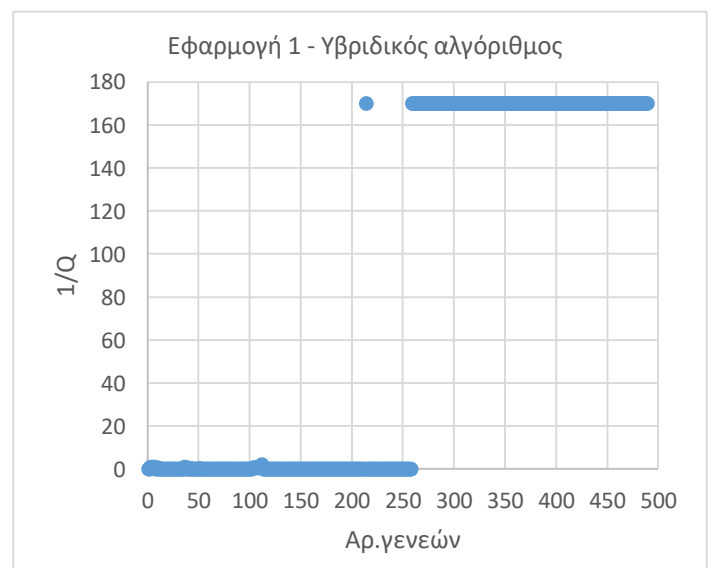
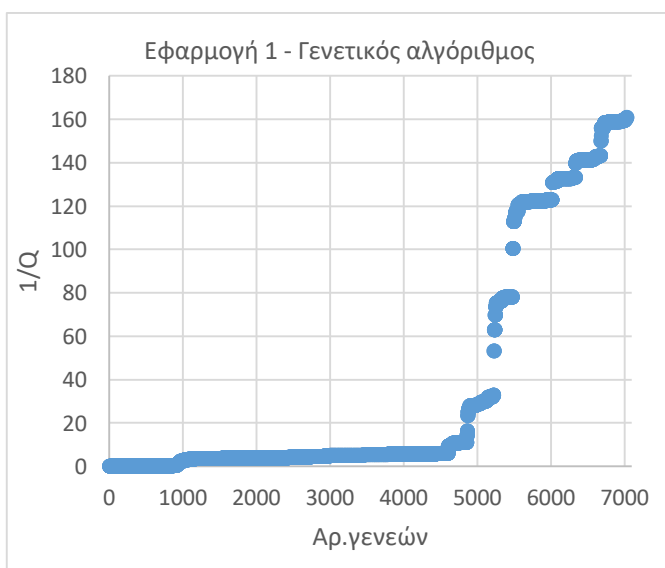
Ο αριθμός για τον οποίο η πιο πάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται είναι διαφορετικός για κάθε σύστημα, δυαδικό, τριαδικό και τετραδικό και επιλέχθηκε μετά από δοκιμές αρκετών διαφορετικών τιμών σε αρκετά διαφορετικά συστήματα. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τα μικρά

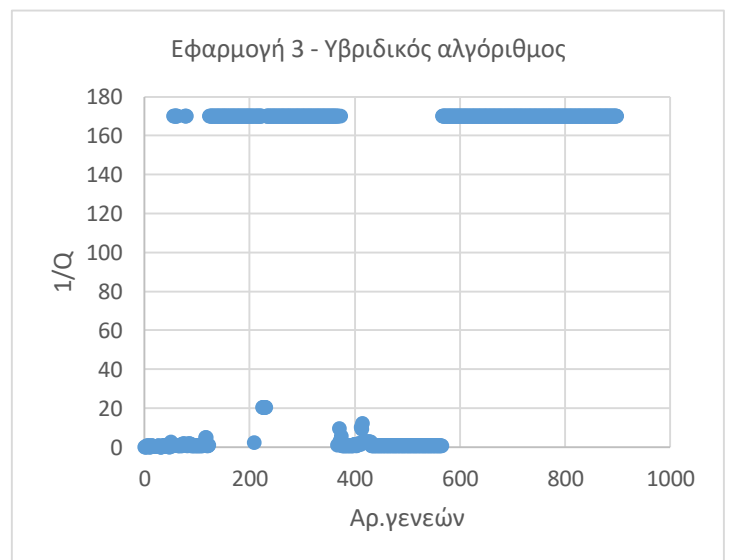
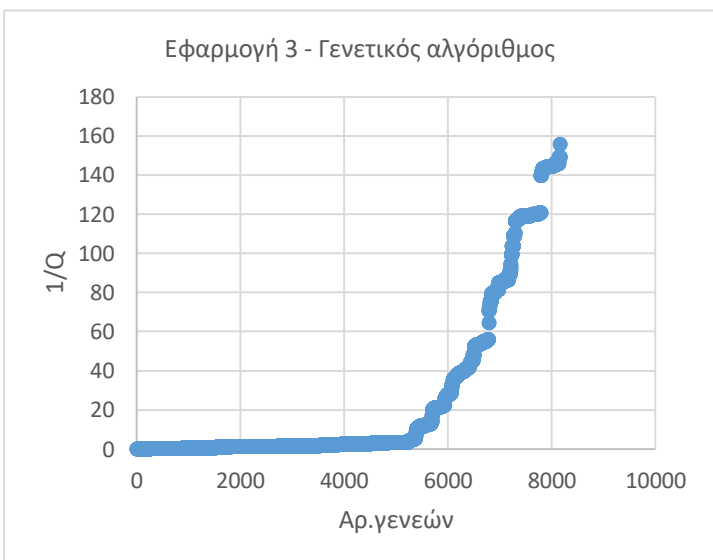
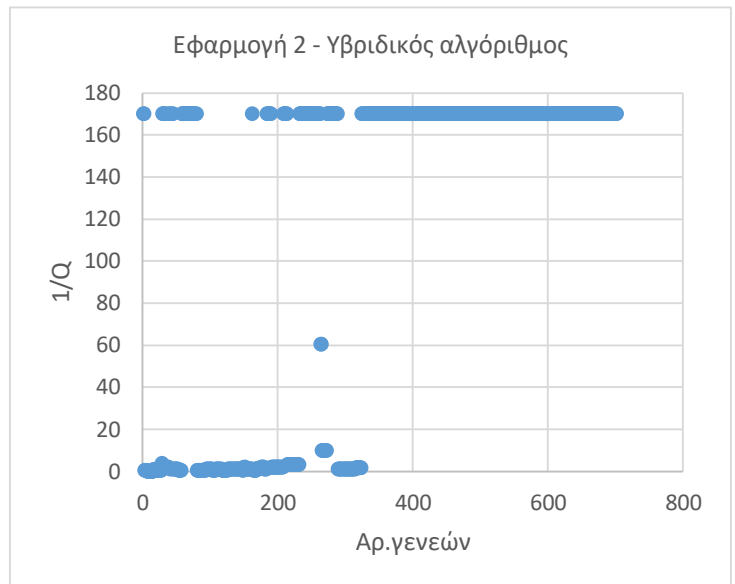
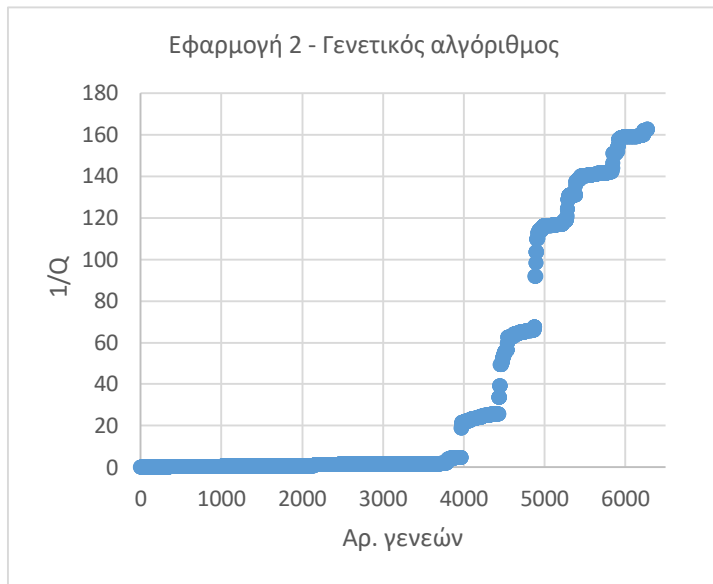
συστήματα χρειάζονται λιγότερο συχνή επανάληψη της διαδικασίας αυτής καθώς έχουν μικρότερο μέγεθος πληθυσμού και συγκλίνουν ευκολότερα σε τοπικά ακρότατα. Η Fminsearch όπως εφαρμόζεται στον προτεινόμενο αλγόριθμο δεν χρησιμοποιεί τις προεπιλεγμένες ρυθμίσεις της αλλά έχει επιλεγθεί ο μέγιστος αριθμός καλεσμάτων της αντικειμενικής συνάρτησης και εσωτερικών επαναλήψεων στις 2000.

Η κατασκευή του προτεινόμενου αλγορίθμου επιτρέπει στο χρήστη την εύκολη επιλογή ανάμεσα στο υβριδικό σχήμα και τον γενετικό αλγόριθμο. Παρόλα αυτά όπως θα παρουσιαστεί στην συνέχεια, μέσω των αποτελεσμάτων εφαρμογής των αλγορίθμων η αποτελεσματικότητα και ευρωστία του υβριδικού σχήματος δεν επηρεάζεται από την αδυναμία της ντετερμινιστικής μεθόδου σε περίπλοκα προβλήματα. Αυτό εξασφαλίζεται μέσω της περιοδικής χρήσης Fminsearch αλλά και μέσω χρήσης προσαρμοστικών συνθηκών τερματισμού.

5.1.6.1 Σύγκριση απλού γενετικού και υβριδικού γενετικού αλγορίθμου

Η προσθήκη της ντετερμινιστικής αυτής παράκαμψης επιτρέπει την επιτάχυνση σε μεγάλο βαθμό της όλης διαδικασίας, εξασφαλίζοντας παράλληλα την σύγκλιση στο ολικό βέλτιστο διατηρώντας την στοχαστική φύση του κύριου αλγορίθμου. Τρία ενδεικτικά παραδείγματα της επίδρασης του συνδυασμού των δύο αυτών αλγορίθμων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2. Να σημειωθεί ότι η βέλτιστη λύση του συγκεκριμένου προβλήματος έχει απόκριση στην αντικειμενική συνάρτηση 170 και ότι το $\frac{1}{Q}$ που καταγράφεται στα πιο κάτω γραφήματα είναι η τιμή της καταλληλότητας του καλύτερου μέλους της γενιάς.





Σχήμα 5.2 : Εφαρμογές απλού γενετικού και υβριδικού αλγορίθμου

Στα πιο πάνω γραφήματα παρατηρείται η ανάγκη του προτεινόμενου γενετικού αλγορίθμου να πραγματοποιήσει μερικές επαναλήψεις των γενετικών διαδικασιών πριν εντοπίσει την περιοχή της βέλτιστης λύσης. Στις τρεις πιο πάνω εφαρμογές ο προτεινόμενος γενετικός σύγκλινε στην περιοχή του ολικού ακροτάτου μετά από 3000 γενεές, όπου ακολουθεί μια ομαλή βελτίωση της λύσης αυξάνοντας την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης σχεδόν γραμμικά έως ότου ο αλγόριθμος τερματιστεί από κάποιο από τα κριτήρια τερματισμού. Στις εφαρμογές όπου χρησιμοποιήθηκε ο υβριδικός αλγόριθμος παρατηρείται μια αρκετά διαφορετική συμπεριφορά. Στην πρώτη εφαρμογή για παράδειγμα, χρειάζονται περίπου μόνο 200 γενεές για να μπορέσει το υβριδικό σχήμα να εντοπίσει την βέλτιστη λύση επίσης παρατηρείται ότι παρόλο που εντοπιστικό για μια στιγμή η βέλτιστη λύση μετά αφαιρέθηκε πιθανότατα από του γενετικούς τελεστές και δεν εμφανίζεται στην επόμενη γενιά. Παρόλα αυτά εντοπίστηκε ξανά

μετά από λίγες γενεές όπου και επικράτησε μετά από ένα αριθμό γενεών που εξασφάλισαν ότι είναι το ολικό ακρότατο και όχι κάποιο τοπικό ακρότατο. Στις άλλες δύο εφαρμογές καταγράφεται μια ακόμη πιο ιδιάζουσα συμπεριφορά.

Η βέλτιστη λύση εντοπίζεται από τις πρώτες κιάλας γενεές ενώ στην συνέχεια απορρίπτεται κάτι που φαινομενικά είναι αχρειαστο και υπολογιστικά κοστοβόρο αλλά είναι απαραίτητο για να εξασφαλιστεί ότι ο αλγόριθμος δεν έχει συγκλίνει σε τοπικό ελάχιστο και η προτεινόμενη λύση μπορεί να επιβιώσει μετά από ένα αριθμό γενεών. Η δυνατότητα αυτή του αλγορίθμου να απορρίψει τη λύση που τον τροφοδότησε η Fminsearch είναι και ο λόγος που η τροφοδοτούμενη λύση της ντετερμινιστικής μεθοδολογίας δεν συμπεριλαμβάνεται στον ελιτισμό (5.1.5). Δηλαδή δεν εξασφαλίζεται η επιβίωση της αυτόματα σε περίπτωση που είναι η καλύτερη μέχρι στιγμής λύση, αλλά πρέπει να δοκιμαστεί από τους γενετικούς τελεστές για αρκετές γενεές για να αποδειχθεί η εγκυρότητα της.

Στην δεύτερη και τρίτη εφαρμογή μπορούν να διαπιστωθούν και μερικά τοπικά ελάχιστα, περίπου στις 300 και 200 γενεές για τη δεύτερη και τρίτη εφαρμογή αντίστοιχα σημειώνονται κάποιες πολύ καλές λύσεις που όμως δεν είναι οι βέλτιστες. Τα τοπικά αυτά ακρότατα πιθανότατα προέκυψαν από την εφαρμογή της ντετερμινιστικής μεθοδολογίας όμως δεν εμπόδισαν το υβριδικό σχήμα να εντοπίσει στην συνέχεια το ολικό ακρότατο.

5.1.7 Συνθήκες τερματισμού και επιτάχυνσης

Στο αλγόριθμο που κατασκευαστικέ, πέραν του τερματισμού του αλγορίθμου λόγω της υπέρβασης του μέγιστου αριθμού γενεών, προστέθηκαν δύο επιπλέον κριτήρια τερματισμού. Το πρώτο κριτήριο τερματισμού αφορά την συνολική διαδικασία καθώς ενώ το δεύτερο κριτήριο τίθεται σε εφαρμογή μόνο όταν γίνεται χρήση του υβριδικού σχήματος.

5.1.7.1 Πρώτο κριτήριο τερματισμού

Αρχικά γίνεται ένας έλεγχος προόδου, δηλαδή για κάθε γενιά γίνεται σύγκριση του καλύτερου μέλους της με το καλύτερο μέλος της προηγούμενης γενιάς και εάν δεν έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος προστίθεται τιμή σε ένα μετρητή τερματισμού. Κάθε φορά που θα σημειωθεί σημαντική πρόοδος ο μετρητής αυτός μηδενίζεται και η διαδικασία επανεκκινείται. Αυτή η ανοχή στη μη ικανοποιητική πρόοδο για ένα αριθμό γενεών, ενσωματώθηκε εφόσον διαπιστώθηκε, μετά από αρκετές δοκιμές μέχρι το μέγιστο αριθμό γενεών, ότι ο γενετικός αλγόριθμος σε αρκετές περιπτώσεις μπορεί να χρειαστεί ένα μικρό αριθμό γενεών για να

σημειώσει πρόοδο ως προς την τιμή καταλληλότητας του συνολικού πληθυσμού και του καλύτερου μέλους του.

Η τιμή του μετρητή τερματισμού συγκρίνεται με μία μεταβλητή τιμή (δεξιό μέρος ανισότητας 4.3) και εάν ικανοποιεί την ανισότητα η διαδικασία επισπεύδεται αυτόματα στο 90% του συνολικού αριθμού των επιτρεπόμενων γενεών. Η μεταφορά αυτή στο 90% των συνολικών γενεών και όχι ο απευθείας τερματισμός του αλγορίθμου επιτρέπει την εφαρμογή της προσαρμοστικής μετάλλαξης σε μεγαλύτερη συχνότητα όπως εξηγήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Δηλαδή με την μεταφορά της διαδικασίας σε μεγάλο αριθμό γενεών αυξάνεται η πιθανότητα μεταλλάξεων, η οποία είναι κατασκευασμένη με τέτοιο τρόπο που ταυτόχρονα γίνεται διερεύνηση της περιοχής κοντά στην υπάρχουσα λύση ενώ εισάγει με μεγαλύτερη πιθανότητα εντελώς ξένες λύσεις, εξασφαλίζοντας έτσι την ύπαρξη στο παγκόσμιο άριστο και όχι σε κάποιο τοπικό ακρότατο.

$$i_{stop} > stop_{sensitivity} (G^0 - g_i) \quad (5.3)$$

Όπου :

i_{stop} : Μετρητής τερματισμού

$stop_{sensitivity}$: Ευαισθησία τερματισμού, μπορεί να επιλεγθεί από το χρήστη ή να κρατηθούν οι προτεινόμενες τιμές που προέκυψαν από υπολογιστικούς πειραματισμούς και παρουσιάζονται στην πιο κάτω παράγραφο.

g_i : Ο αριθμός της τρέχουσας γενιάς.

G^0 : Ο μέγιστος αριθμός γενεών.

Σε μικρούς αριθμούς γενεών ο αλγόριθμος δεν έχει ερευνήσει ικανοποιητική έκταση στην περιοχή εξεύρεσης λύσης, επομένως είναι λιγότερο πιθανό να έχει εντοπίσει το ολικό βέλτιστο. Εν αντιθέσει, σε μεγάλους αριθμούς γενεών ο γενετικός αλγόριθμος είναι πιο πιθανό να εντοπίσει τα ολικό βέλτιστο καθώς περισσότεροι κύκλοι των γενετικών διαδικασιών έχουν εκτελεστεί το και πιθανά τοπικά βέλτιστα έχουν αγνοηθεί. Η προσαρμοστική φύση του συγκεκριμένου κριτηρίου, βασίζεται στην πιο πάνω γνώση. Δεν επιτρέπει την πρόωρη σύγκλιση του αλγορίθμου ενώ δίνεται η δυνατότητα στην επιτάχυνση της διαδικασίας σε μεγάλο αριθμό γενεών.

5.1.7.2 Δεύτερο κριτήριο τερματισμού

Το δεύτερο κριτήριο τερματισμού τίθεται σε ισχύ κατά την χρήση του υβριδικού σχήματος. Αρχικά γίνεται σύγκριση του καλύτερου μέλους της τρέχουσας γενιάς με την λύση που τροφοδοτήθηκε από την $F_{minsearch}$ και εάν δεν σημειώνεται σημαντική διαφορά (μεγαλύτερη του 1% του καλύτερου μέλους) προστίθεται μία μονάδα σε ένα δεύτερο μετρητή τερματισμού. Το συγκεκριμένο κριτήριο τερματισμού επαναλαμβάνεται σε κάθε γενιά όπου γίνεται χρήση της $F_{minsearch}$ και τερματίζεται εάν ικανοποιηθεί η ανισότητα (4.3) η οποία όμως σε αυτήν την περίπτωση έχει διαφορετική τιμή για την παράμετρο ευαισθησίας $stop_{sensitivity}$.

5.2 Παράμετροι Βαθμονόμησης (Control Parameters Tuning)

Για τη ρύθμιση των παραμέτρων της προτεινόμενης μεθοδολογίας έγιναν δοκιμές αρχικά στο δυαδικό σύστημα Μεθανόλη- Νερό και αργότερα στο τριαδικό Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων συστημάτων αναφέρονται στο επόμενο κεφάλαιο. Οι παράμετροι πιθανότητας διασταύρωσης και η πιθανότητα μετάλλαξης είναι οι ίδιοι για όλα τα μεγέθη συστημάτων (δοκιμάστηκαν μέχρι και τετραδικά συστήματα). Οι υπόλοιπες παράμετροι μεταβάλλονται ανάλογα με το μέγεθος του προβλήματος προσομοίωσης.

Γενικά για την επιλογή μίας παραμέτρου ακολουθήθηκε η εξής τεχνική:

Αρχικά, επιλέχθηκαν τυχαία αλλά μέσα σε λογικά πλαίσια μερικές (5-10) τιμές για την κάθε υπό εξέταση παράμετρο και στη συνέχεια κρατώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους ρύθμισης σταθερές, εφαρμόστηκε 100 φορές ο αλγόριθμος και τα αποτελέσματα αυτά των εφαρμογών αποθηκεύονταν για να συγκριθούν αργότερα. Από τις 100 αυτές εφαρμογές υπολογίζεται η μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή της καταλληλότητας. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται σε γραφήματα για να ανιχνευθούν πιθανές τάσεις και τέλος με αξιολόγηση των αποκρίσεων του αλγορίθμου, επιλέγεται η παράμετρος για την οποία ο αλγόριθμος επέστρεψε ικανοποιητικά αποτελέσματα διατηρώντας το υπολογιστικό κόστος σε χαμηλά επίπεδα.

Για μεγαλύτερα συστήματα έγινε αρχικά χρήση των παραμέτρων των δυαδικών συστημάτων και όπου θεωρήθηκε απαραίτητο, αυτές τροποποιήθηκαν αναλόγως έτσι ώστε συνδυαστικά μεταξύ τους να οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

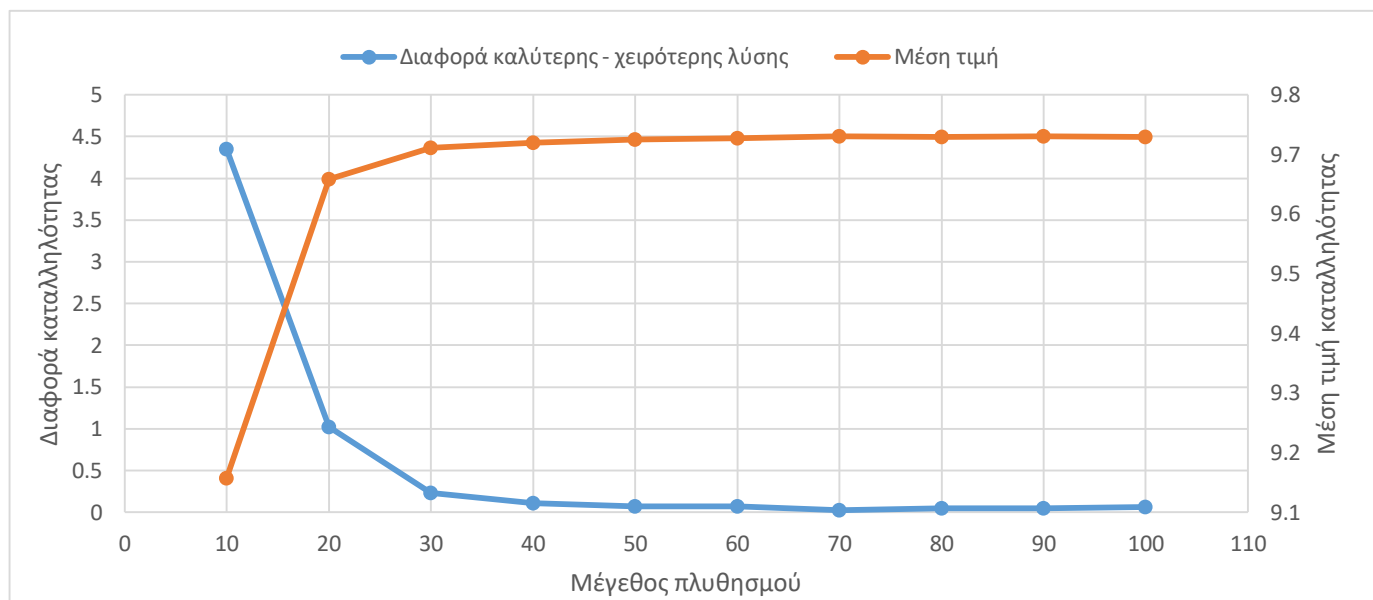
5.2.1 Μέγεθος πληθυσμού

Τα μεγέθη πληθυσμού που χρησιμοποιεί ο προτεινόμενος αλγόριθμος είναι τα εξής :

Πίνακας 5.1: Μέγεθος πληθυσμού για όλα τα μεγέθη συστημάτων

| Σύστημα : | Μέγεθος πληθυσμού (pop_size) : |
|--------------------------|--------------------------------|
| Δυαδικό | 50 |
| Τριαδικό | 200 |
| Τετραδικό απλό/ υβριδικό | 300/200 |

Δοκιμάστηκαν για τα δυαδικά μείγματα 10 τιμές από 10 μέχρι 100 μέλη. Τα αποτελέσματα για τις 100 εφαρμογές για τις 10 διαφορετικές αυτές παραμέτρους παρουσιάζονται στα πιο κάτω σχήματα.



Σχήμα 5.3 : Δοκιμές διαφορετικών τιμών πληθυσμού σε δυαδικό μείγμα

Στο πιο πάνω γράφημα διακρίνεται καθαρά μια συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του αλγορίθμου με το μέγεθος του πληθυσμού.

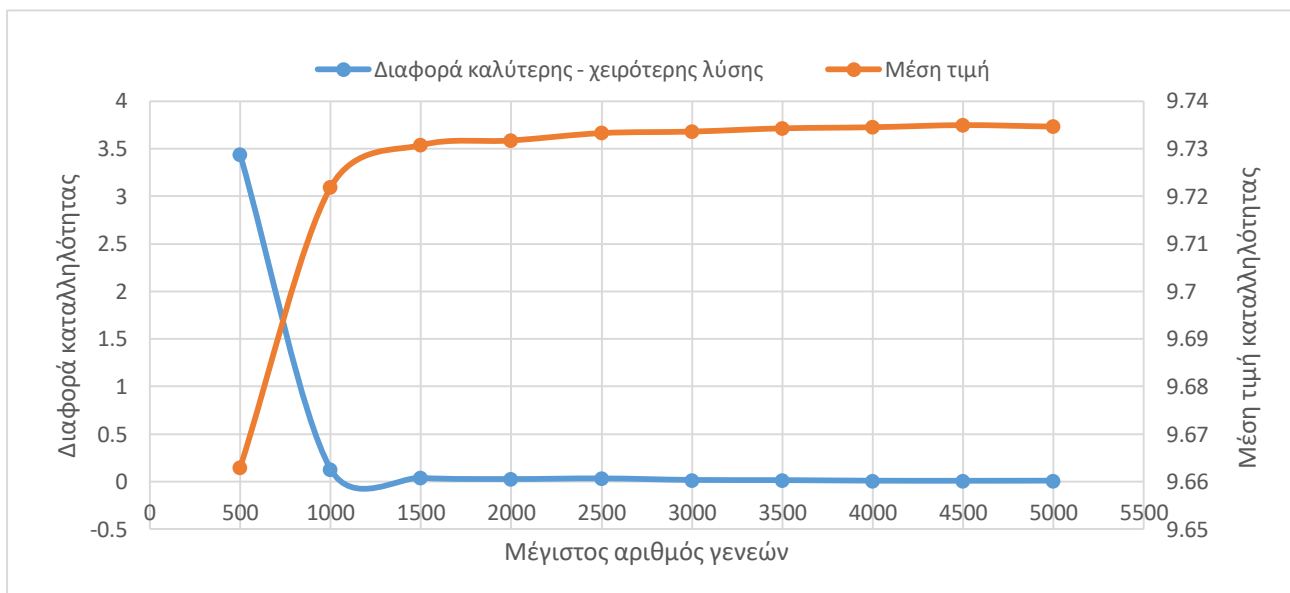
Όσον αφορά την επιλογή της αντίστοιχης παραμέτρου για τα συστήματα μεγαλύτερου μεγέθους, έγιναν δοκιμές για το τριαδικό σύστημα από 50 έως 280 μέλη ενώ για το τετραδικό από 200 έως 350. Τα μικρά μεγέθη πληθυσμού έως 170 για το τριαδικό και 230 για το τετραδικό αδυνατούν εντελώς να λειτουργήσουν ικανοποιητικά. Από 180 και 250 μέλη και άνω για το τριαδικό και τετραδικό αντίστοιχα, προκύπτουν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Παρόλα αυτά η επιλογή τους έγινε σε συγκερασμό με τα αποτελέσματα των πειραματισμών και των υπόλοιπων παραμέτρων, έτσι ώστε ο συνδυασμός τους να είναι λειτουργικός.

5.2.2 Μέγιστος αριθμός γενεών

Ο μέγιστος αριθμός γενεών χρησιμεύει κυρίως για τον προσδιορισμό του βασικού κριτηρίου τερματισμού επομένως για όλα τα συστήματα δοκιμάστηκαν διάφορες τιμές για το μέγιστο αριθμό γενεών για όλα τα μεγέθη συστημάτων. Ενδεικτικά παρουσιάζονται πιο κάτω οι δοκιμές για δυαδικό σύστημα για μέγιστο αριθμό γενεών από 500 έως 5000.

Να σημειωθεί ότι κατά την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων δοκιμών τα υπόλοιπα κριτήρια τερματισμού είχαν τεθεί εκτός λειτουργίας, και ο αλγόριθμος τερματιζόταν μόνο όταν ξεπερνούσε την τιμή της υπό εξέτασης παραμέτρου.



Σχήμα 5.4 : Δοκιμές παραμέτρου μέγιστου αριθμού γενεών σε δυαδικό σύστημα

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 5.4 για τιμή παραμέτρου 1000 και άνω τα δυαδικά συστήματα έχουν μια καλή συμπεριφορά σε ότι αφορά την τιμή καταλληλότητας. Το ίδιο όπως είναι αναμενόμενο δεν συμβαίνει για μεγαλύτερα συστήματα στα οποία ο αριθμός απαιτείται να έχει αρκετά μεγαλύτερη τιμή για την εξασφάλιση μιας καλής λύσης.

Ο μέγιστος αριθμός γενεών που χρησιμοποιεί ο αλγόριθμος για όλα τα μεγέθη συστημάτων παρουσιάζονται στο πιο κάτω πίνακα.

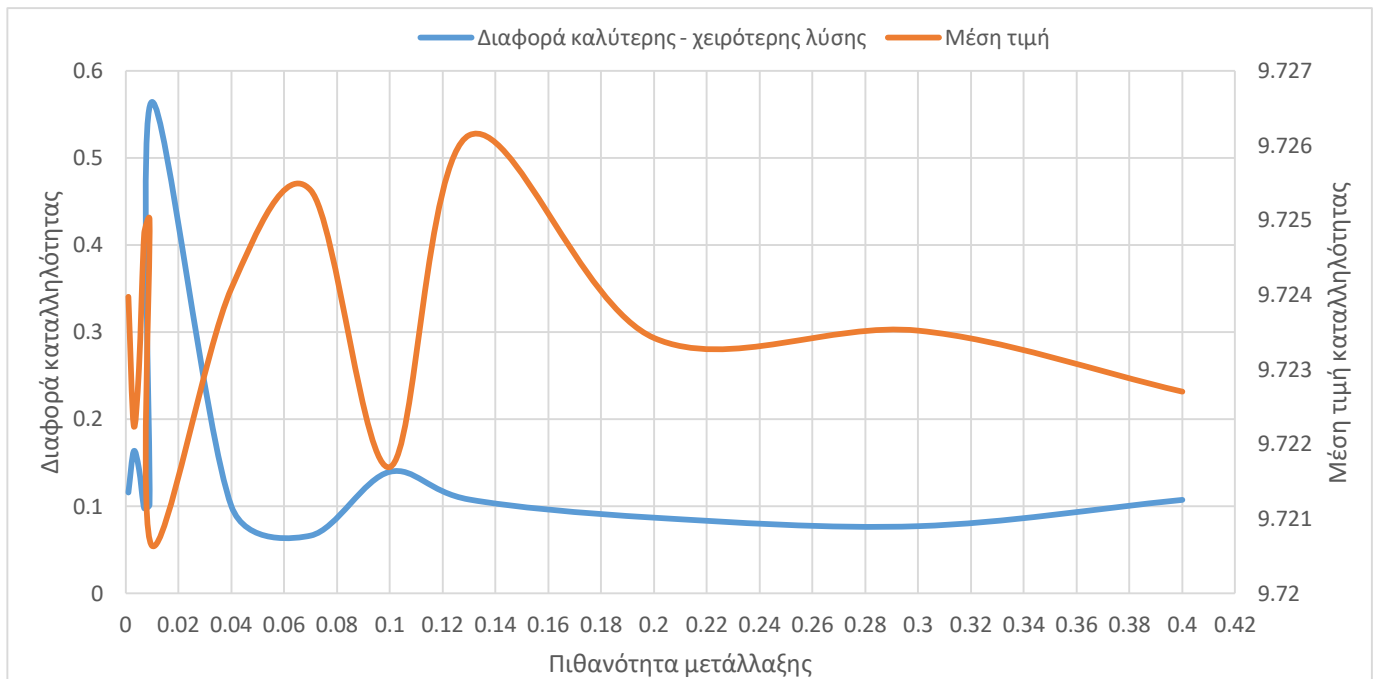
Πίνακας 5.2: Μέγιστος αριθμός γενεών για όλα τα μεγέθη συστημάτων

| Σύστημα : | Μέγιστος αριθμός γενεών (number_of_generations): |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|
| Δυαδικό | 3000 |
| Τριαδικό | 10000 |
| Τετραδικό απλό/ υβριδικό | 10000 |

Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι εξαιρετικά σπάνια ο αλγόριθμος κάνει χρήση των προαναφερόμενων μέγιστων αριθμών γενεών για την εξεύρεση λύσης και έτσι εξυπηρετούν περισσότερο ως μία τελευταία δικλίδα ασφαλείας για τον τερματισμό του αλγορίθμου.

5.2.3 Παράμετρος πιθανότητας μετάλλαξης

Μια πολύ σημαντική παράμετρος για την λειτουργία του γενετικού αλγορίθμου, είναι η παράμετρος που καθορίζει την πιθανότητα μετάλλαξης μία λύσης. Για την επιλογή της συγκεκριμένης παραμέτρου δοκιμάστηκαν τιμές από 0.01 έως 0.4 τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.5.

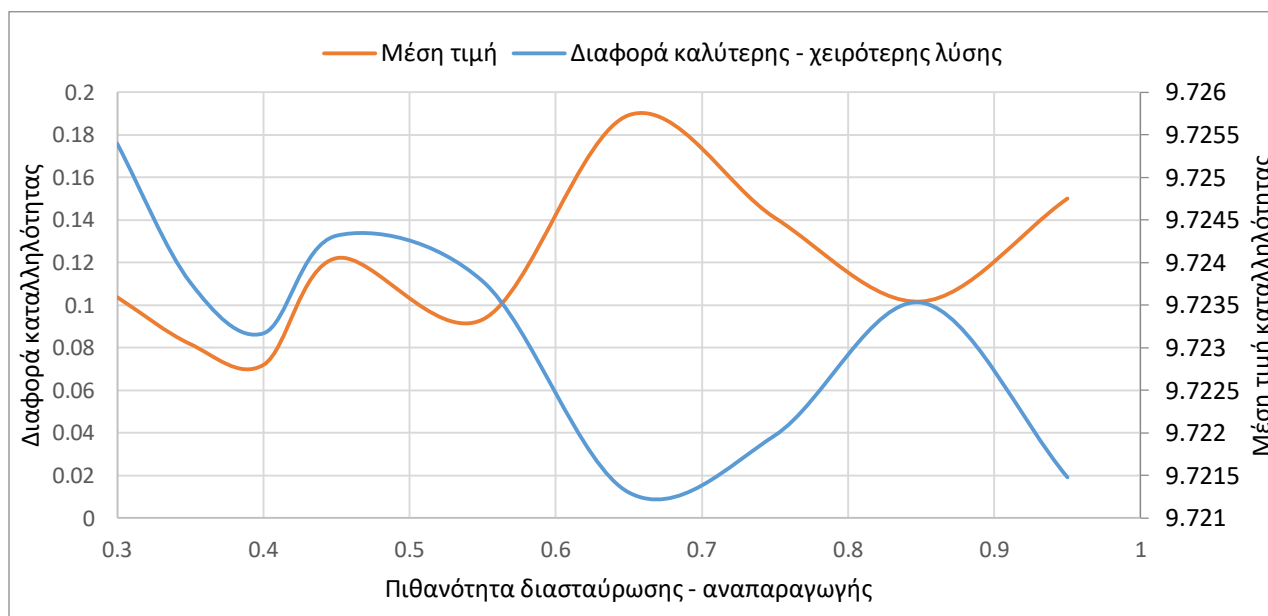


Σχήμα 5.5 : Δοκιμές διαφορετικών τιμών παραμέτρου πιθανότητας μετάλλαξης

Τελικά επιλέχθηκε η χρήση της τιμής 0.13 ως παράμετρος πιθανότητας μετάλλαξης καθώς έδειξε ότι είναι η μόνη τιμή που συνδύασε υψηλές τιμές καταλληλότητας στις 100 εφαρμογές και παράλληλα ευρωστία ως προς της λύσης της καθώς η διαφορά ανάμεσα στην καλύτερη και χειρότερη λύση των 100 αυτών εφαρμογών ήταν ασήμαντη . Η τιμή της πιθανότητας μετάλλαξης χρησιμοποιείται για όλα τα είδη και μεγέθη συστήματος.

5.2.4 Παράμετρος πιθανότητας διασταύρωσης

Ακόμη μια πολύ καθοριστική για τη λειτουργικότητα του αλγορίθμου παράμετρος είναι η πιθανότητα διασταύρωσης. Είναι η παράμετρος που καθορίζει το πόσο πιθανό είναι ένα επιλεγμένο μέλος – γονέας να προχωρήσει στην αναπαραγωγή καινούριων λύσεων. Για τη μελέτη αυτής της παραμέτρου εξετάστηκαν τιμές από 0.3 έως 0.95 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6



Σχήμα 5.6 : Μελέτη τιμής παραμέτρου πιθανότητας διασταύρωσης

Παρατηρώντας το πιο πάνω γράφημα είναι δύσκολο να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την επίδραση της τιμής της παραμέτρου. Παρόλα αυτά προτιμήθηκε να γίνει χρήση μίας τιμής από 0.6 έως 0.7 αφού σε αυτήν την περιοχή εμφανίζεται ένα χάσμα μεταξύ μέσης τιμής και διαφορά χειρότερης-καλύτερης λύσης, όπως επίσης σημειώνονται και οι μεγαλύτερες τιμές για την μέση τιμή και οι μικρότερες για την διαφορά.

Αρχικά για τα δυαδικά συστήματα χρησιμοποιήθηκε η τιμή 0.65 όμως στην συνέχεια αποδείχθηκε ότι τα συστήματα μεγαλύτερου μεγέθους (τριαδικά τετραδικά) ανταποκρίνονται

καλύτερα σε μεγαλύτερες τιμές της συγκεκριμένης παραμέτρου, οπότε επιλέχθηκε η τιμή 0.7 για όλα τα είδη και μεγέθη συστημάτων.

5.2.5 Λοιπές παράμετροι

Κατά την κατασκευή του προτεινόμενου αλγορίθμου υπήρξαν αρκετές επιπλέον παράμετροι που χρειάστηκαν να προσδιοριστούν. Οι περισσότερες από αυτές μπορούν να αλλαχθούν από τον χρήστη εάν θεωρηθεί ότι το πρόβλημα που προσπαθεί να επιλύσει τυγχάνει ιδιαίτερης αντιμετώπισης. Γενικά όμως οι προτεινόμενοι προκαθορισμένοι παράμετροι έχουν δοκιμαστεί σε πολλά διαφορετικά είδη και μεγέθη προβλημάτων επιτυγχάνοντας πάντα αποδοτική και άριστη λειτουργία της μεθόδου. Ο συνδυασμός τους είναι αρκετά ευαίσθητος ως προς την ευρωστία του αλγορίθμου έτσι προτείνεται να χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος ως έχει και να εισάγονται ως είσοδοι μόνο τα πειραματικά δεδομένα που θα αναλυθούν σε επόμενη παράγραφο. Στην συνέχεια καταγράφονται με μία σύντομη περιγραφή οι λοιπές παράμετροι που χρησιμοποιεί ο αλγόριθμος.

Πίνακας 5.3: Λοιπές παράμετροι προτεινόμενου αλγορίθμου

| Όνομασία: | Όνομασία παραμέτρου στον αλγόριθμο: | Περιγραφή: | Τιμή δυαδικά/τριαδικά/τετραδικά: |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Πολλαπλασιασμός αρχικού πληθυσμού | multi_pop_size | Χρησιμοποιείται για την επιλογή του 50% του αρχικού πληθυσμού όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.1.1 | 30/10/20 |
| Ανοχή προόδου αλγορίθμου | FITtol | Εάν ο αλγόριθμος παρουσιάζει μικρότερη πρόοδο του 1% από την προηγούμενη λύση τότε προστίθεται μία μονάδα στο μετρητή τερματισμού (παράγραφος 5.1.7) | 0.01 |
| Ευαισθησία πρώτου κριτηρίου τερματισμού | STOP_SENS | Βλ. Πρώτο κριτήριο τερματισμού παράγραφος 5.1.7.1 και εξίσωση (5.3) | 0.2/0.14/0.25 |
| Ευαισθησία δεύτερου κριτηρίου τερματισμού | STOP_SENS2 | Βλ. Δεύτερο κριτήριο τερματισμού παράγραφος 5.1.7.2 και εξίσωση (5.3) | 0.1/0.005/0.005 |
| Συχνότητα καλέσματος Fminsearch | clas_check | Ορίζει την συχνότητα καλέσματος της Fminsearch π.χ για δυαδικά συστήματα τροφοδοτείται με το καλύτερος μέλος και δίνει πίσω λύση ανά 20 γενιές. Παράγραφος 5.1.6. | 20/3/3 |
| Όριο σύγκλισης | minFITtarget | Καθορίζει από πιά τιμή και άνω της αντικειμενικής συνάρτησης θα ενεργοποιούνται τα κριτήρια και μετρητές τερματισμού. | 1.5/0.5/0.5 |

5.3 Υπολογιστική διαδικασία

5.3.1 Δεδομένα εισόδου

Τα δεδομένα εισόδου (input) για τον προτεινόμενο αλγόριθμο είναι κυρίως τα πειραματικά και θερμοδυναμικά δεδομένα του υπό εξέταση συστήματος. Δηλαδή πρέπει να εισαχθούν η θερμοκρασία, πίεση και οι συστάσεις στην υγρή και αέρια φάση όπως επίσης και οι παράμετροι που απαιτεί το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIQUAC, r παράμετρος μεγέθους και q παράμετρος επιφάνειας.

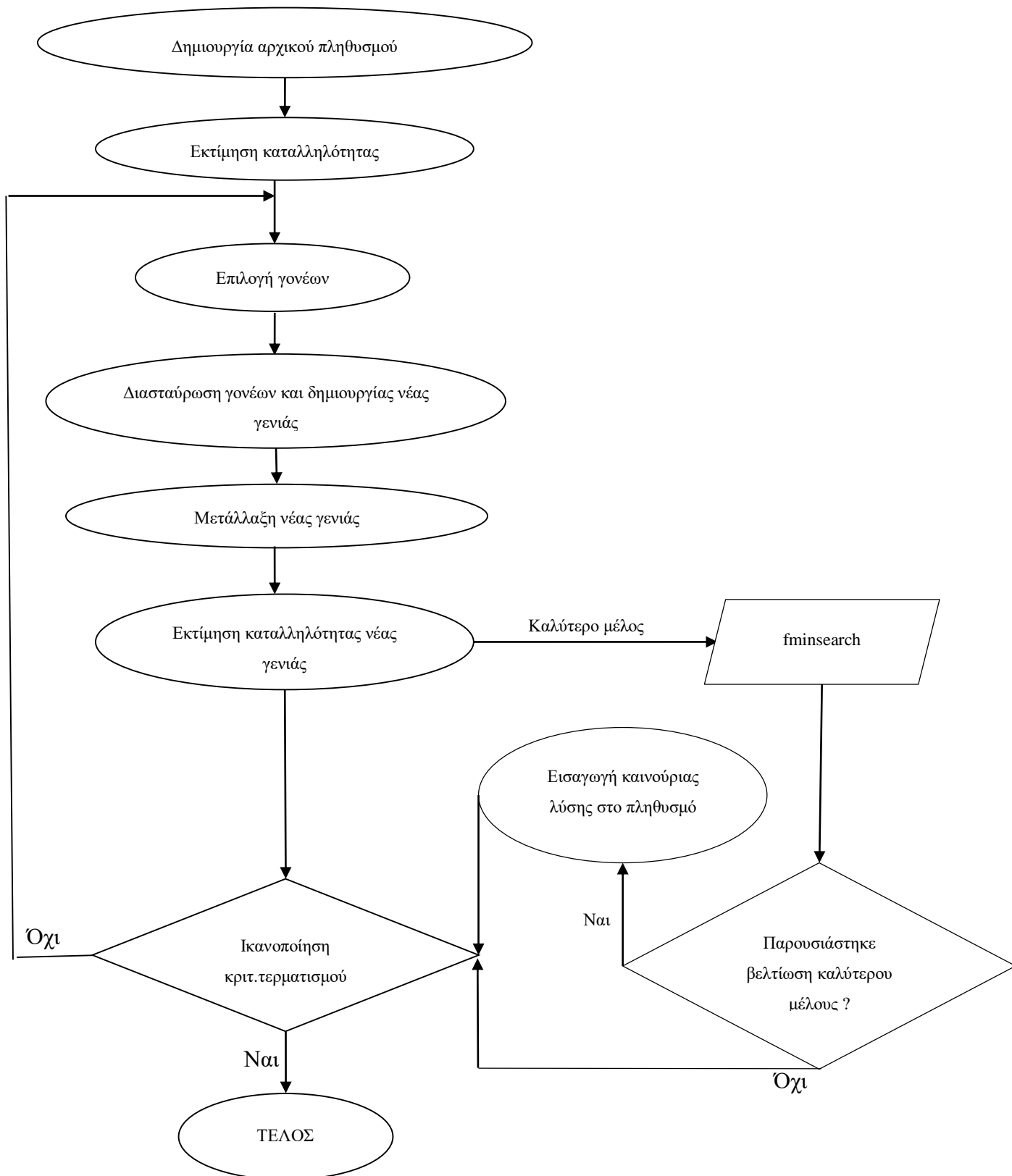
Για τους σκοπούς αυτής της διπλωματικής δημιουργήθηκε ένα αρχείο με 65 βασικές χημικές ουσίες όπου ο χρήστης μπορεί να αντλήσει της παραμέτρους A,B,C Antoine, ενώ στην περίπτωση όπου το σύστημα εμπεριέχει κάποια ουσία που δεν υπάρχει στο αρχείο ο χρήστης πρέπει να δηλώσει μόνος του τις παραμέτρους αυτές. Οι μοριακές αυτές παράμετροι Antoine, r και q μπορούν να βρεθούν εύκολα βιβλιογραφικά από διάφορες βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων. Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις μονάδες μέτρησης των πειραματικών σημείων που εισάγονται καθώς ο αλγόριθμος έχει κατασκευαστεί για να λειτουργεί με συγκεκριμένες μονάδες μέτρησης.

5.3.2 Δεδομένα εξόδου

Κατά την διάρκεια των υπολογισμών του αλγορίθμου στο παράθυρο εντολών του MATLAB εμφανίζεται το ποσοστό ολοκλήρωσης της διαδικασίας. Το 100% θεωρείται η τελευταία γενιά από τον μέγιστο αριθμό γενεών που καθοριστική, επομένως η διαδικασία συνήθως τερματίζει πριν από την πλήρη φαινομενικά αυτή ολοκλήρωση. Όταν ικανοποιηθεί ένα από τα κριτήρια τερματισμού ή ξεπεραστεί το ανώτατο όριο γενεών ο αλγόριθμος τερματίζεται και επιστρέφει την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης, τον χρόνο υπολογισμού και τις προτεινόμενες λύσεις του προβλήματος.

5.3.3 Διάγραμμα υπολογιστικής υβριδικής διαδικασίας

Μετά την εισαγωγή των προαναφερόμενων παραμέτρων ο αλγόριθμος μπορεί να εκκινήσει την υπολογιστική διαδικασία. Στο πιο κάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα στάδια της υπολογιστικής διαδικασίας εάν αυτή επιλεγθεί να λειτουργήσει υβριδικά. Εάν όμως επιλεγθεί η επίλυση του προβλήματος να γίνει μόνο με το γενετικό αλγόριθμό το δεξί μέλος του διαγράμματος όπου αναφέρεται το κάλεσμα της Fminsearch τίθεται εκτός λειτουργίας.



Σχήμα 5.7 : Διάγραμμα υπολογιστικής διαδικασίας

6 Αποτελέσματα εφαρμογών γενετικού αλγορίθμου και σύγκριση με κλασικούς αλγόριθμους βελτιστοποίησης.

Ο γενετικός αλγόριθμος που κατασκευάστηκε δοκιμάστηκε σε ένα τετραδικό, δύο τριαδικά και σε έξη δυαδικά συστήματα. Το πρώτο τριαδικό σύστημα αποτελείται από Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό και το δεύτερο από Ακετόνη-Χλωροφόρμιο-Μεθανόλη, τα δυαδικά συστήματα που εξετάστηκαν είναι τα 3 συστήματα που προκύπτουν από το κάθε τριαδικό (συνολικά έξη δυαδικά συστήματα). Το τετραδικό σύστημα αποτελείται από Αιθανικό αιθυλεστέρας-Αιθανόλη-Νερό-Αιθανικό οξύ. Η πλειοψηφία των πειραματικών δεδομένων πάρθηκε από την συλλογή θερμοδυναμικών δεδομένων DECHEMA και ο αριθμός των πειραματικών σημείων ποικίλει από σύστημα σε σύστημα και κυμαίνεται από 14 πειραματικά σημεία ισορροπίας έως 150.

Πέραν από τη σύγκριση με τις τιμές των ενεργειακών παραμέτρων Δu που παρέχει η συλλογή DECHEMA [56], για τα τριαδικά συστήματα, έγινε επίσης σύγκριση με κλασικούς αλγορίθμους πολυπαραμετρικής βελτιστοποίησης του υπολογιστικού εργαλείου.

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

Πίνακας 6.1: Αλγόριθμοι που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη.

| Όνομασία : | Προέλευση: | Σχόλια: |
|-------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fminsearch | MATLAB | Nelder-Mead simplex algorithm περιγράφεται από Lagarias et al [57]. |
| lsqnonlin | MATLAB | Levenberg-Marquardt method με line-search [31], [32], [58]. |
| fminimax | MATLAB | Sequential Quadratic Programming (SQP) method [59]. Υπάρχουν τροποποιήσεις στο line search και Hessian. Στο line search υπάρχει μια ακριβής merit function ([60] και [61]) που χρησιμοποιείται ταυτόχρονα με αυτή που προτείνεται από [62] και [63]. |
| ga4b | - | Ο τελικός αλγόριθμος που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής. |
| Hybrid_ga | - | Υβρίδιο ga4b αλγορίθμου μαζί με Fminsearch . |

Ως αντικειμενική συνάρτηση (Q) για όλες τις δοκιμές ορίστηκε η εξής :

$$Q = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \left(\frac{\gamma_i^{calc} - \gamma_i^{exp}}{\gamma_i^{exp}} \right)_j^2 \quad (6.1)$$

Όπου :

γ_{ij}^{calc} : Συντελεστής ενεργότητας που υπολογίστηκε από το μοντέλο UNIQUAC¹.

γ_{ij}^{exp} : Συντελεστής ενεργότητας που υπολογίστηκε μέσω των πειραματικών δεδομένων².

N_1 : Αριθμός των συστατικών του συστήματος.

N_2 : Αριθμός των πειραματικών σημείων.

Για κάθε σύστημα, ο γενετικός αλγόριθμος δοκιμάστηκε 100 φορές και ως λύση θεωρήθηκε το λιγότερο ικανοποιητικό αποτέλεσμα από τις 100 αυτές δοκιμές, δηλαδή αυτό με το μεγαλύτερο Q και αντίστοιχα μικρότερο 1/Q. Για όλα τα συστήματα και όλες τις δοκιμές τόσο στον γενετικό όσο και στον υβριδικό αλγόριθμο ορίστηκε κατώτερο και ανώτερο όριο της περιοχής εύρεσης λύσης Δu το -10000 και 10000 αντίστοιχα.

Πέραν από το σχετικό σφάλμα υπολογίστηκε και παρουσιάζεται το σχετικό απόλυτο ποσοστιαίο σφάλμα των συντελεστών ενεργότητας γ:

$$\%|\Delta\gamma_i| = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{|\gamma_i^{calc} - \gamma_i^{exp}|}{\gamma_i^{exp}} \right)_j \quad (6.2)$$

Όπου :

N: Αριθμός των πειραματικών σημείων ισορροπίας.

¹ Μοντέλο UNIQUAC : $\ln\gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$

Όπου: $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$, $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$, $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i$, $\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{T}\right)$, $z = 10$

² Πειραματικός συντελεστής ενεργότητας : $\gamma_{ij}^{exp} = \frac{y_{ij}^{exp} p_j^{exp}}{x_{ij}^{exp} p_i^0}$

6.1 Εφαρμογή στο σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC για το συγκεκριμένο σύστημα είναι τα εξής:

Πίνακας 6.2: Σταθερές και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το μοντέλο UNIQUAC.

| Σταθερές Antoine³ | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------|----------------|
| $\log_{10}(P_{\text{sat}}[\text{mmHg}]) = A - B / (T[^\circ\text{C}] + C)$ | | | |
| | Μεθανόλη | Νερό | Ακετόνη |
| A | 7.76879 | 8.07131 | 7.11714 |
| B | 1408.36 | 1730.63 | 1210.595 |
| C | 223.6 | 233.426 | 229.664 |
| Θερμοκρασιακό εύρος: | 25°C- 56°C | 1°C- 100°C | -13°C- 55°C |
| Χαρακτηριστικές παράμετροι⁴ | | | |
| Παράμετρος επιφάνειας, q | 1.432 | 1.4 | 2.3360 |
| Παράμετρος μεγέθους, r | 1.4311 | 0.92 | 2.5735 |

Πίνακας 6.3: Αριθμός πειραματικών σημείων ισορροπίας ανά σύστημα.

| Σύστημα : | Θερμοκρασία (°C): | Αρ.Πειρ. δεδομένων |
|------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Μεθανόλη – Νερό | 100 | 16 |
| Ακετόνη– Μεθανόλη | 100 | 14 |
| Ακετόνη-Νερό | 100 | 22 |
| Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό | 100 | 39 |

Αρχικά ο γενετικός αλγόριθμος εφαρμόστηκε στα τρία δυαδικά συστήματα και στη συνέχεια στο αντίστοιχο τριαδικό σύστημα.

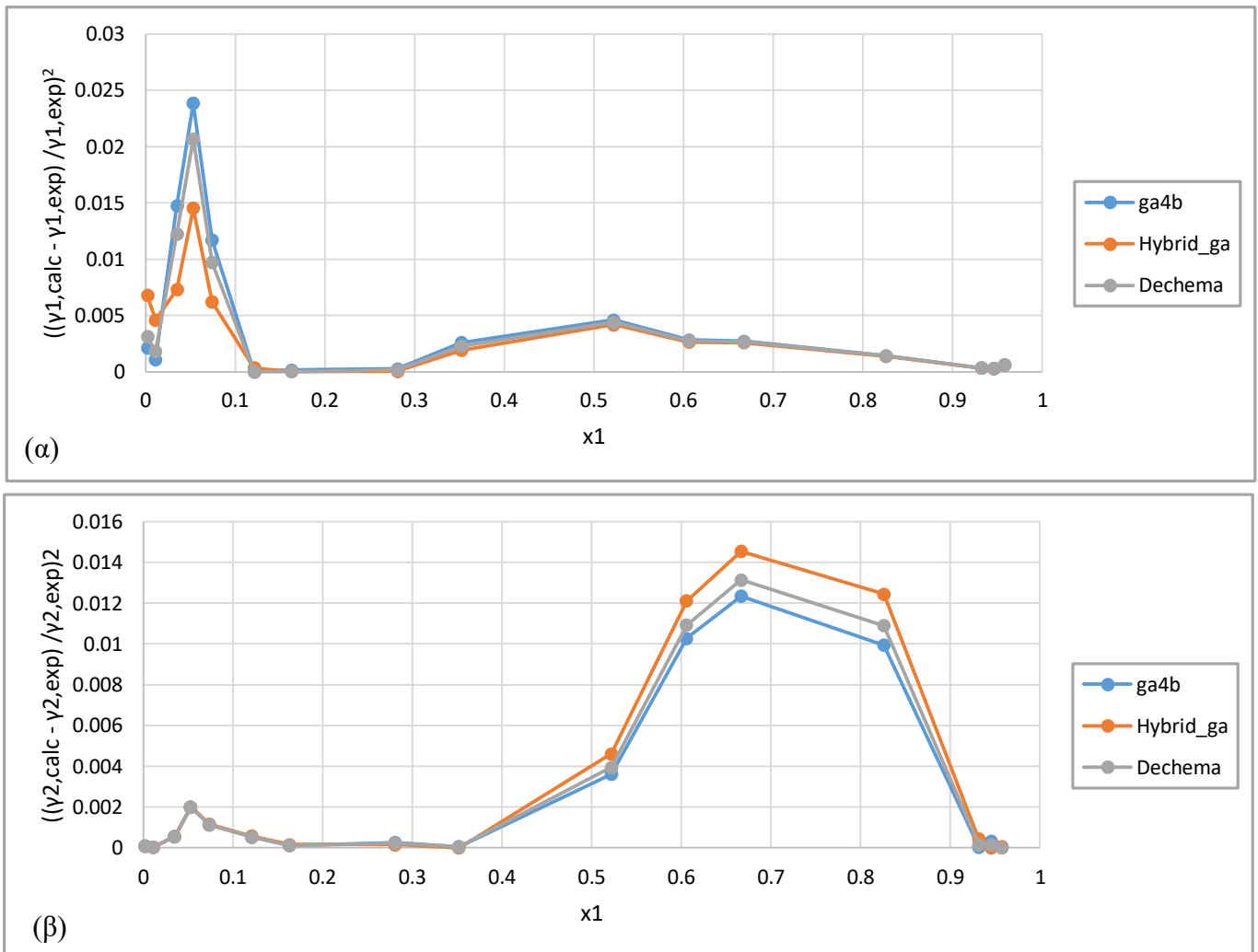
^{3,4} Τα δεδομένα και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για όλους τους υπολογισμούς λήφθηκαν από την συλλογή DECHEMA [56].

6.1.1 Μεθανόλη(1)-Νερό(2)

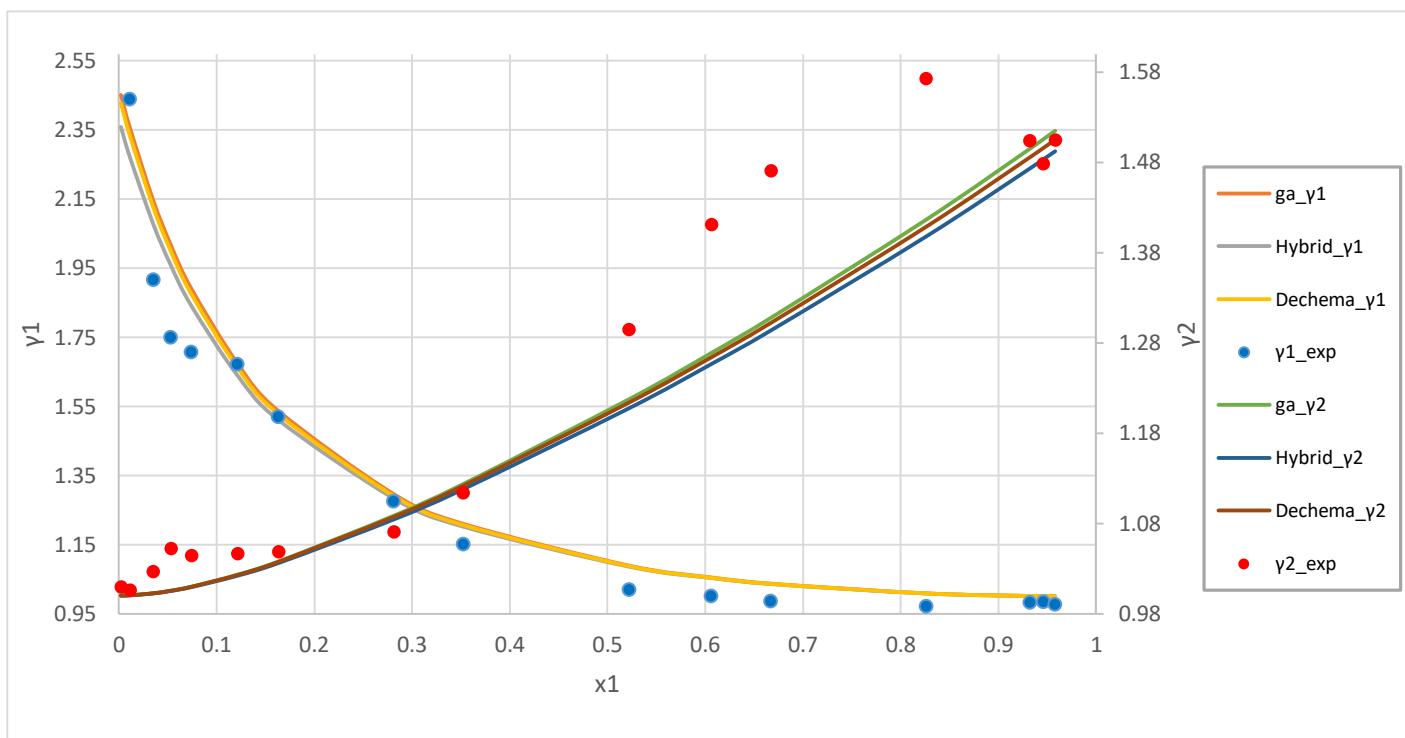
Πίνακας 6.4: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ .

| | Δu_{12} | Δu_{21} | $\frac{1}{Q}$ | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | Computing time (s) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| ga4b^a | -556.90 | 962.67 | 9.73 | 5.09% | 3.62% | 58 |
| Hybrid_ga^a | -553.79 | 954.92 | 9.73 | 4.83% | 3.83% | 35 |
| Dechema | -551.96 | 966.02 | 9.40 | 4.93% | 3.65% | - |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 100 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.



Σχήμα 6.1 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2



Σχήμα 6.2 : Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών ενεργότητας γ_1 και γ_2 για το σύστημα Μεθανόλη-Νερό

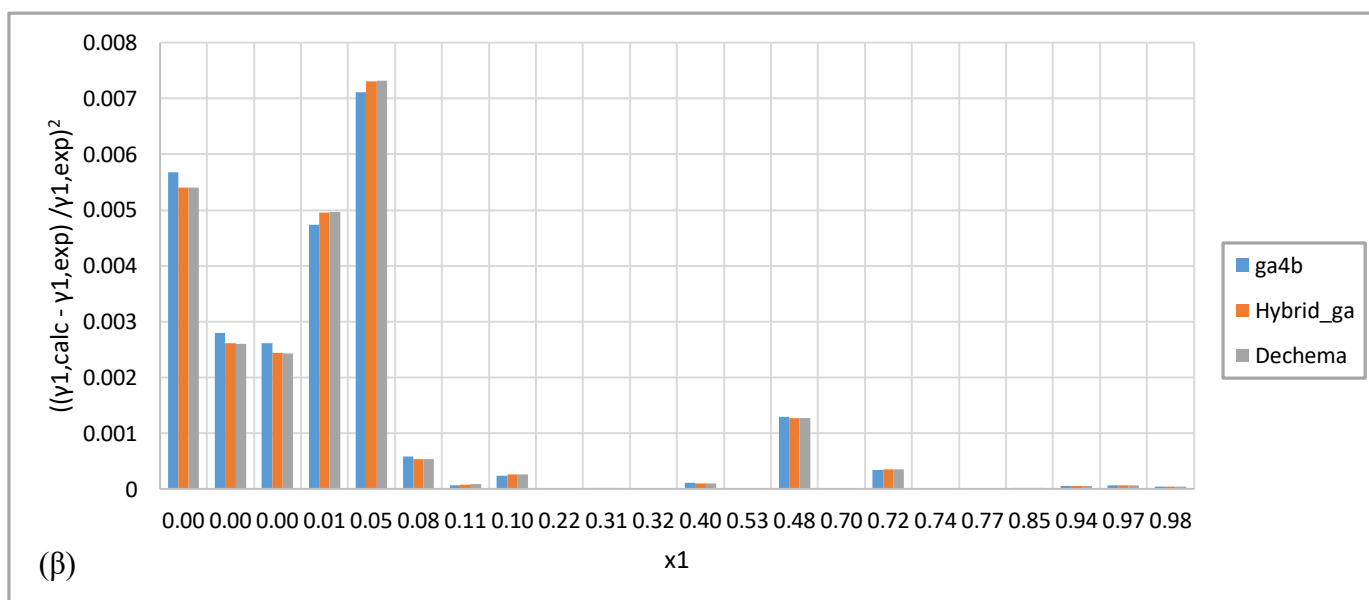
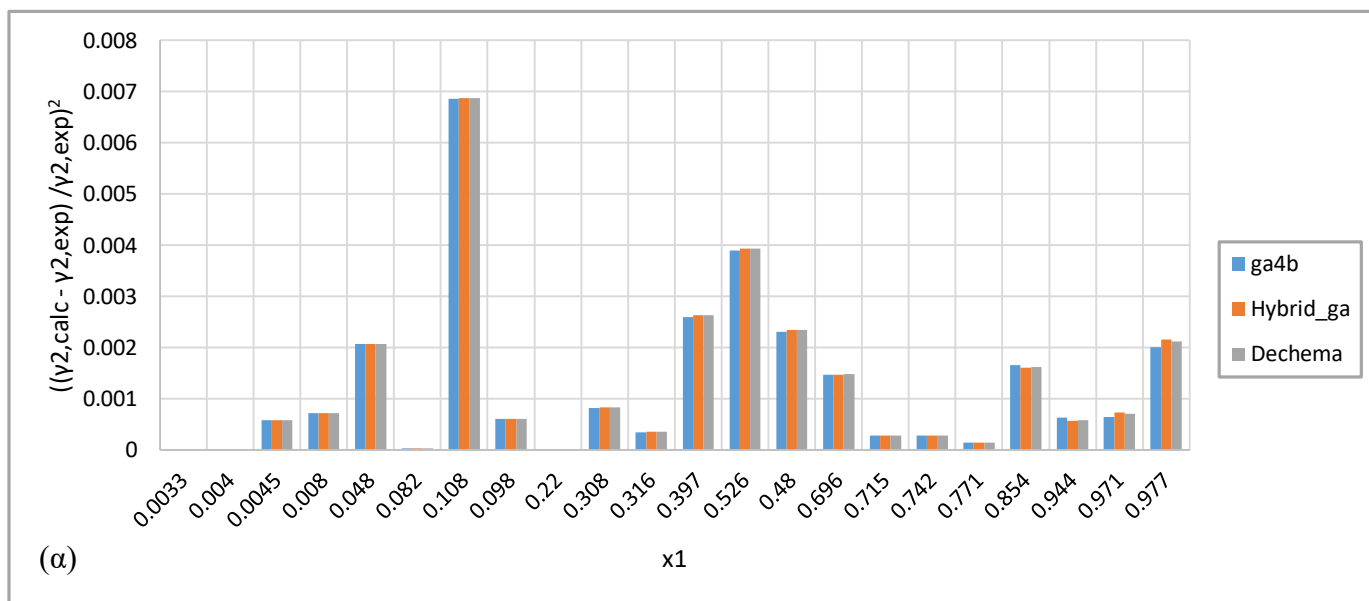
Τα πιο πάνω γραφήματα δεν υποδηλώνουν κάποια σημαντική διαφορά ανάμεσα στα βιβλιογραφικά Δu και τα αποτελέσματα του γενετικού, υβριδικού αλγορίθμου.

6.1.2 Ακετόνη(1)-Νερό(2)

Πίνακας 6.5: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ .

| | Δu_{12} | Δu_{21} | $\frac{1}{Q}$ | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | Computing time (s) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| ga4b^a | 511.43 | -19.30 | 18.56 | 2.21% | 2.92% | 76 |
| Hybrid_ga^a | 514.47 | -24.39 | 18.57 | 2.20% | 2.92% | 44 |
| Dechema | 514.12 | -21.22 | 18.57 | 2.20% | 2.93% | - |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 100 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.



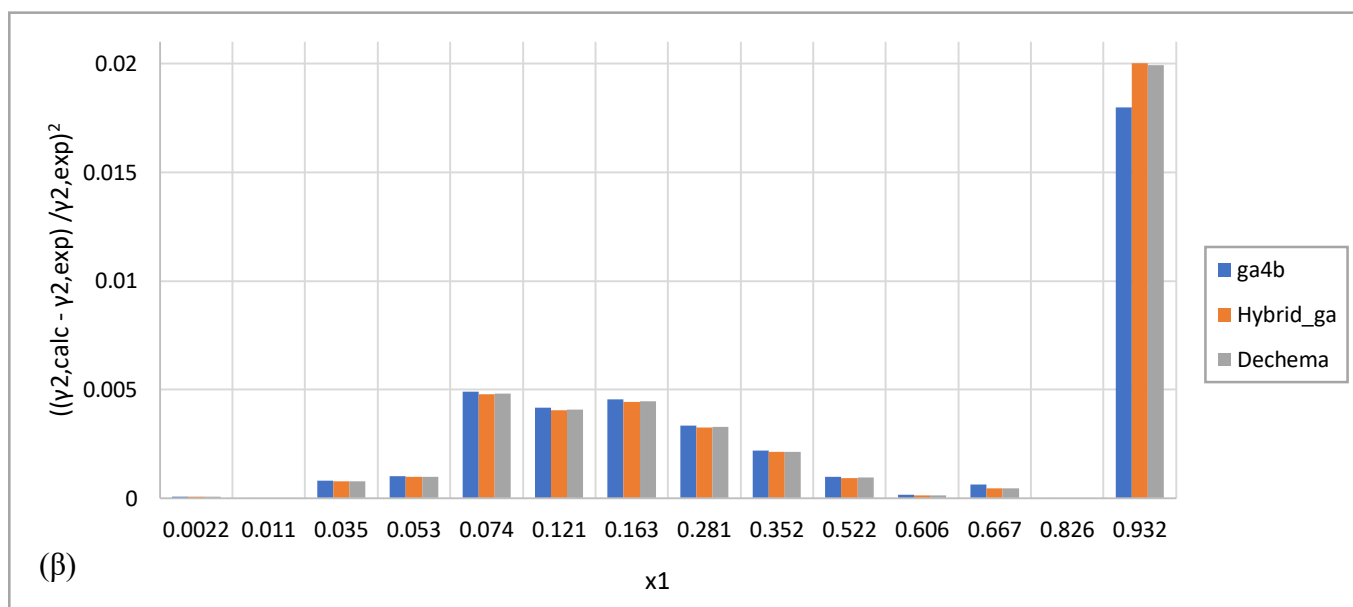
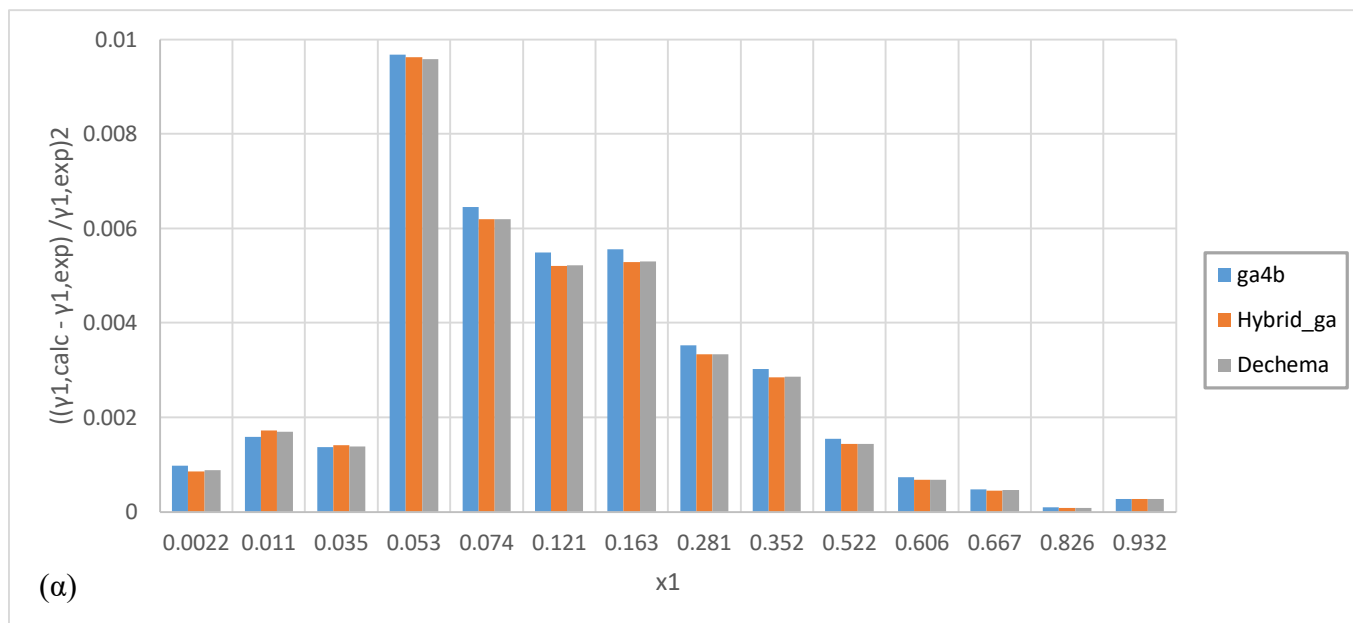
Σχήμα 6.3 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2

6.1.3 Ακετόνη(1)-Μεθανόλη(2)

Πίνακας 6.6 : Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ .

| | Δu_{12} | Δu_{21} | $\frac{1}{Q}$ | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | Computing time (s) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| ga4b^a | 935.03 | -374.92 | 12.24 | 4.74% | 4.18% | 52 |
| Hybrid_ga^a | 922.20 | -370.38 | 12.25 | 4.66% | 4.14% | 31 |
| Dechema | 923.18 | -370.82 | 12.25 | 4.66% | 4.14% | - |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 100 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.



Σχήμα 6.4 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2

Εκτός από το πρώτο δυαδικό σύστημα μεθανόλης-νερού, στα υπόλοιπα δύο δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις βιβλιογραφικές και υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών ενεργότητας. Γενικά η εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων είναι αρκετά καλή και από τις τρεις μεθοδολογίες. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η ικανοποιητική εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων, από τους αλγορίθμους που αναπτύχθηκαν σε αυτήν την εργασία χωρίς την ανάγκη χρήσης αρχικών τιμών.

6.1.4 Ακετόνη(1)-Μεθανόλη(2)-Νερό(3)

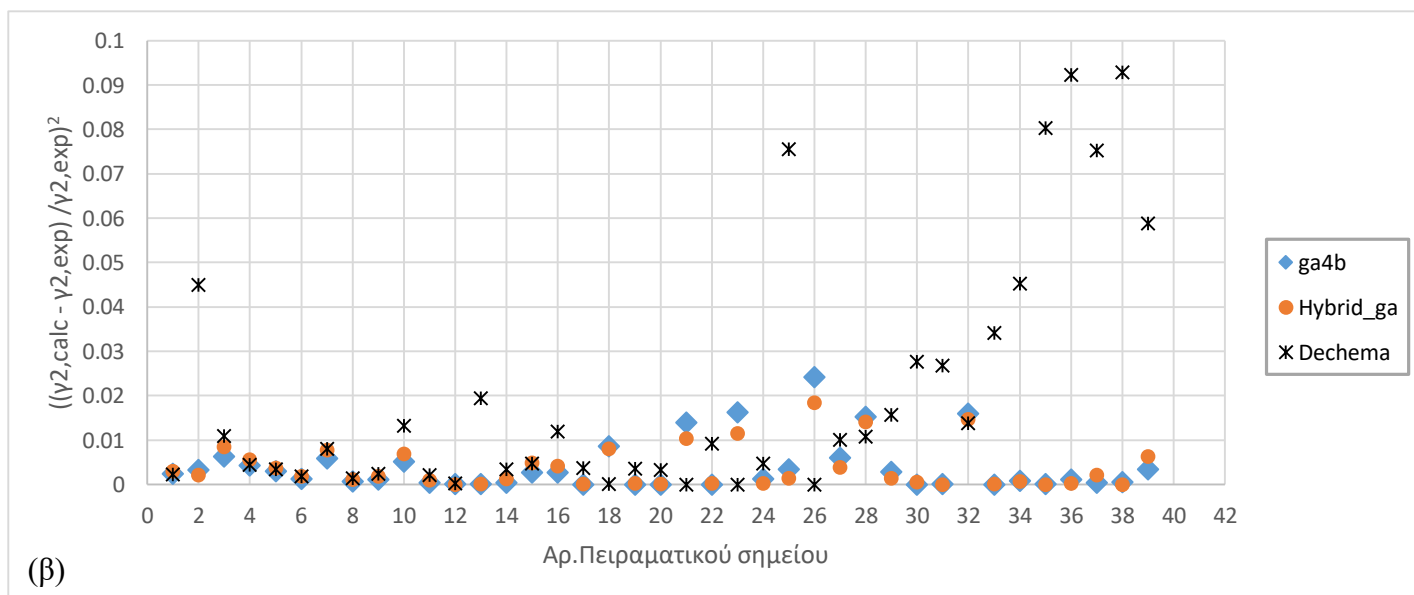
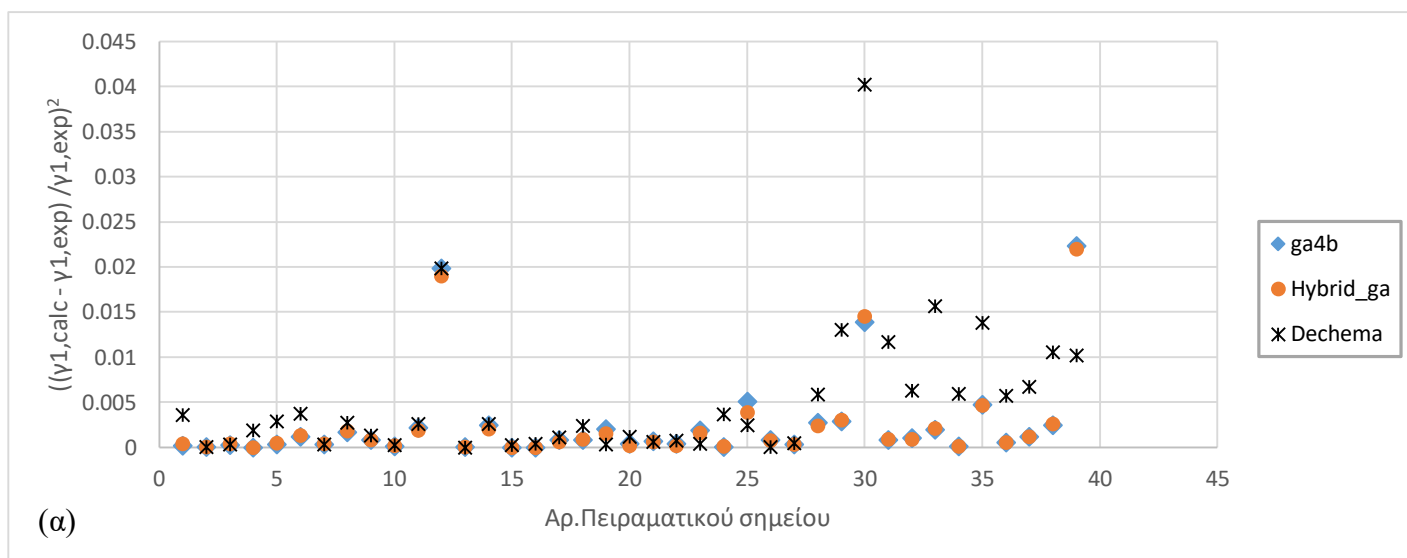
Πίνακας 6.7: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu .

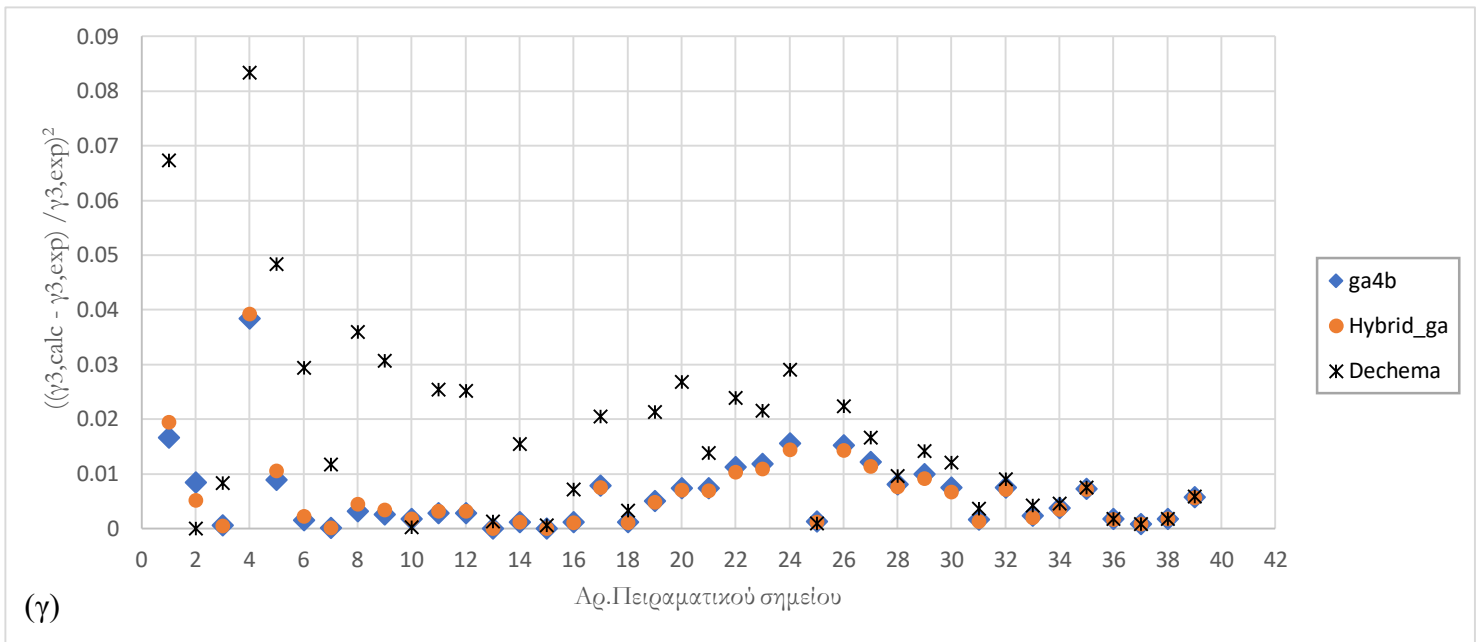
| | Δu_{12} | Δu_{13} | Δu_{21} | Δu_{23} | Δu_{31} | Δu_{32} | 1/Q | Computing time (s) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|--------------------|
| ga4b^a | 831.56 | 529.94 | -396.37 | 76.38 | 14.84 | -54.36 | 2.00 | 654 |
| Hybrid_ga^a | 896.43 | 495.67 | -428.58 | -425.65 | 33.42 | 613.59 | 2.06 | 36 |
| Dechema | 474.55 | 378.99 | -248.73 | -410.74 | 111.66 | 369.61 | 0.59 | - |

Πίνακας 6.8: Συνοπτικά αποτελέσματα σχετικών απόλυτων σφαλμάτων συντελεστών ενεργότητας γ .

| | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | $\% \Delta\gamma_3 $ |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ga4b^a | 3.7% | 4.8% | 6.8% |
| Hybrid_ga^a | 3.6% | 4.9% | 6.8% |
| Dechema | 5.7% | 11.5% | 11.3% |

^a Η λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 100 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.

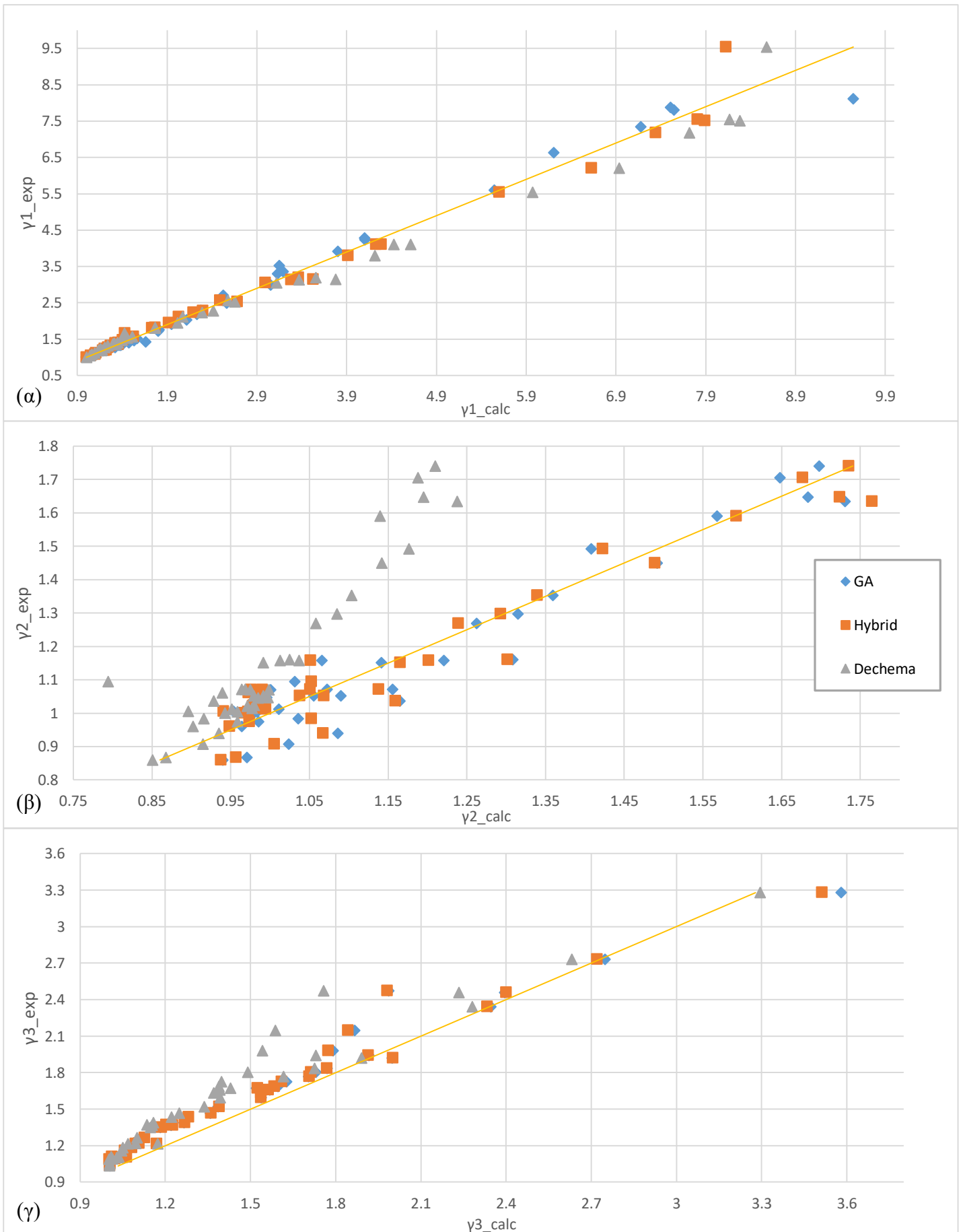




Σχήμα 6.5 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1, γ_2 και γ_3

Παρατηρώντας το σχήμα 1.5 και τα αποτελέσματα στον πίνακα 7 και 8 διαπιστώνεται ότι η βάση πειραματικών δεδομένων DECHEMA [56] για το συγκεκριμένο τριαδικό σύστημα έχει καταγράψει τοπικό ελάχιστο. Σε αντίθεση με αυτό τόσο ο αλγόριθμος ga4b όσο και ο Hybrid_ga δεν εγκλωβίζονται στο συγκεκριμένο τοπικό ελάχιστο και καταφέρνουν πάντα να προσεγγίσουν το global minimum, πετυχαίνοντας μικρότερα σφάλματα στους συντελεστές ενεργότητας. Στο σχήμα 1.5 φαίνεται σε όλους τους συντελεστές αλλά περισσότερο στο γ_2 και γ_3 , ότι για τις τιμές Δu που υπάρχουν στην βιβλιογραφία [56], υπάρχουν μεγαλύτερα σφάλματα ιδιαίτερα στην περιοχή των μικρών χ_1 , στην ίδια περιοχή τα Δu που προέκυψαν από τον γενετικό και υβριδικό αλγόριθμο παρουσιάζουν μία πιο καλή συμπεριφορά.

Είναι εφικτή επίσης η πιο άμεση σύγκριση των πειραματικών με τον υπολογιζόμενων σφαλμάτων με τα πιο κάτω γραφήματα.



Σχήμα 6.6 : Σύγκριση πειραματικών και εκτιμημένων συντελεστών ενεργότητας

6.1.5 Σύγκριση γενετικού αλγορίθμου με κλασικούς αλγορίθμους

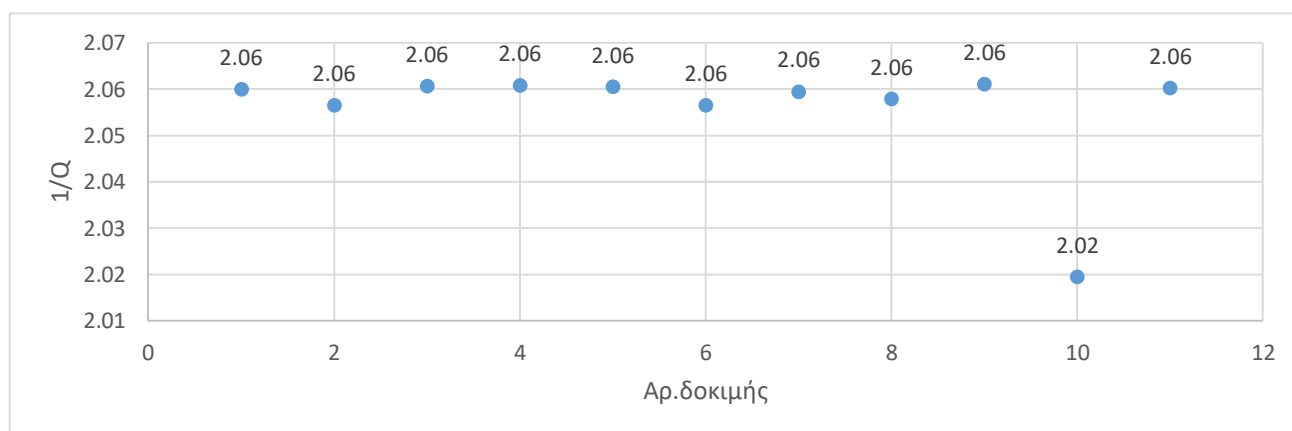
βελτιστοποίησης για το τριαδικό σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την σύγκριση των αλγορίθμων `Fminsearch` , `lsqnonlin` , `fminimax` με τον `ga4b` είναι η εξής:

Ο γενετικός αλγόριθμος δοκιμάστηκε 11 φορές για το σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό. Για την κάθε δοκιμή, ως πρώτη γενιά του γενετικού αλγορίθμου, δημιουργήθηκαν 200 εξάδες τυχαίων αριθμών από -10000 έως 10000. Οι ίδιες αυτές εξάδες αποτέλεσαν τις αρχικές τιμές για τους κλασικούς αλγορίθμους που εξετάστηκαν.

Επομένως για κάθε μια εφαρμογή του γενετικού αλγορίθμου (`ga4b` και όχι του υβριδικού `Hybrid_ga`), οι κλασικοί αλγόριθμοι εφαρμόστηκαν 200 φορές με κάθε φορά ως αρχική τιμή ένα μέλος της πρώτης γενιάς του γενετικού αλγορίθμου.

Τα αποτελέσματα των 10 εφαρμογών του γενετικού αλγορίθμου στο τριαδικό σύστημα παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα. με καλύτερη λύση το $1/Q=2.061$ χειρότερη το $1/Q=2.019$ και μέσο χρόνο υπολογισμού 400 δευτερόλεπτα.



Σχήμα 6.7 : Αποτελέσματα 11 δοκιμών γενετικού αλγορίθμου για το σύστημα Ακετόνη-Μεθανόλη-Νερό

Στη συνέχεια καταγράφηκε πόσα από τα μέλη της αρχικής γενιάς που δόθηκαν ως αρχικές τιμές στους κλασικούς αλγορίθμους ήταν επιτυχείς στο να προσεγγίσουν ικανοποιητικά το `global minimum`, το οποίο θεωρήθηκε η εξάδα των ενεργειακών παραμέτρων Δu για την οποία σημειώθηκε η τιμή $\frac{1}{Q} = 2.06$ στην αντικειμενική συνάρτηση.

Επιτυχείς θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα των κλασικών αλγορίθμων τα οποία προσέγγισαν την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης τουλάχιστον 10% και 5% κοντά στο `global minimum`,

δηλαδή για αυτό το σύστημα απαιτήθηκε $\frac{1}{Q} > 1.85$ και $\frac{1}{Q} > 1.96$ αντίστοιχα για να θεωρηθεί η εφαρμογή επιτυχής. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πιο κάτω πίνακα για όλες τις δοκιμές και για τους 3 κλασικούς αλγορίθμους, καθώς και τα αποτελέσματα των αλγορίθμων που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Πίνακας 6.9: Αριθμός επιτυχιών κλασικών αλγορίθμων που προσέγγισαν το *global minimum*

| Αρ. Δοκιμής | Πλήθος διαφορετικών αρχικών τιμών | Επιτυχίες (τουλάχιστον 5% κοντά στο $\text{Global minimum } 1/Q > 1.96$) | | | Επιτυχίες (τουλάχιστον 10% κοντά στο $\text{Global minimum } 1/Q > 1.85$) | | | Αποτελέσματα $1/Q$ γενετικού και υβριδικού αλγορίθμου | |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------------------------|-----------|
| | | Fminsearch | lsqnonlin | Fminmax | Fminsearch | lsqnonlin | Fminmax | ga4b | Hybrid_ga |
| 1 | 200 | 6 | 2 | 1 | 9 | 2 | 1 | 2.06 | 2.06 |
| 2 | 200 | 9 | 3 | 2 | 11 | 3 | 3 | 2.05 | 2.06 |
| 3 | 200 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2.06 | 2.06 |
| 4 | 200 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 2.06 | 2.06 |
| 5 | 200 | 1 | 3 | 0 | 1 | 3 | 0 | 2.06 | 2.06 |
| 6 | 200 | 9 | 2 | 2 | 11 | 3 | 3 | 2.05 | 2.06 |
| 7 | 200 | 5 | 2 | 1 | 5 | 2 | 1 | 2.05 | 2.06 |
| 8 | 200 | 5 | 5 | 1 | 5 | 5 | 1 | 2.05 | 2.06 |
| 9 | 200 | 8 | 2 | 0 | 9 | 2 | 1 | 2.06 | 2.06 |
| 10 | 200 | 5 | 1 | 1 | 5 | 1 | 1 | 2.02 | 2.06 |
| 11 | 200 | 5 | 2 | 2 | 6 | 2 | 2 | 2.06 | 2.06 |

Στη συνέχεια, οι ίδιες 10 αρχικές γενεές δοκιμάστηκαν στον υβριδικό γενετικό αλγόριθμο Hybrid_ga. Τα αποτελέσματα είναι αρκετά καλύτερα από τον κλασικό γενετικό αλγόριθμο αφού και για τις 10 αυτές δοκιμές ο αλγόριθμος κατάφερε να συγκλίνει πάντα στο *global minimum* ($1/Q=2.06$) σε χρόνο 35-50 s.

6.2 Εφαρμογή στο σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο- Μεθανόλη

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC για το συγκεκριμένο σύστημα είναι τα εξής:

Πίνακας 6.10: Σταθερές και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το μοντέλο UNIQUAC.

| Σταθερές Antoine | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------|-----------------|
| $\log_{10}(\text{Psat}[\text{mmHg}]) = A - B / (T[^\circ\text{C}] + C)$ | | | |
| | Ακετόνη | Χλωροφόρμιο | Μεθανόλη |
| A | 7.11714 | 6.95465 | 8.08097 |
| B | 1210.595 | 1170.966 | 1582.271 |
| C | 229.664 | 226.232 | 239.726 |
| Θερμοκρασιακό εύρος: | [-13°C ,55°C] | [-10°C ,60°C] | [20°C ,93°C] |
| Χαρακτηριστικές παράμετροι | | | |
| Παράμετρος επιφάνειας, q | 2.336 | 2.412 | 1.432 |
| Παράμετρος μεγέθους, r | 2.5735 | 2.867 | 1.4311 |

Πίνακας 6.11: Αριθμός πειραματικών σημείων ισορροπίας ανά σύστημα.

| Σύστημα : | Θερμοκρασία (°C): | Αρ.Πειρ. δεδομένων |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Ακετόνη-Χλωροφόρμιο | 50 | 31 |
| Ακετόνη- Μεθανόλη | 55 | 28 |
| Χλωροφόρμιο –Μεθανόλη | 49,3 | 19 |
| Ακετόνη-Χλωροφόρμιο-Μεθανόλη | 50 | 150 |

Τα δεδομένα και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τα συγκεκριμένα δυαδικά συστήματα πάρθηκαν από την συλλογή DECHEMA.

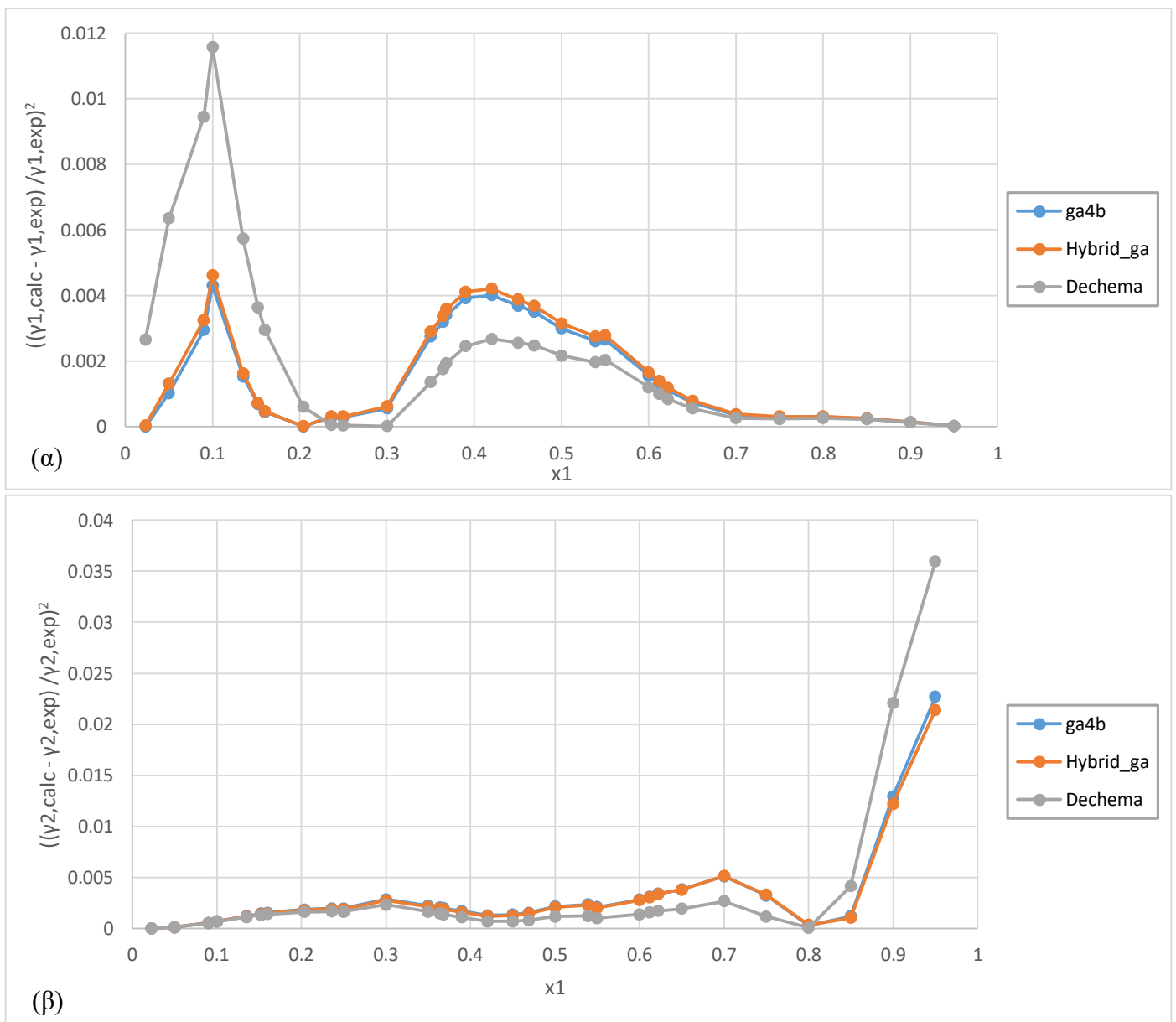
Όπως και στο προηγούμενο σύστημα αρχικά ο γενετικός αλγόριθμος εφαρμόστηκε στα τρία δυαδικά συστήματα και στην συνέχεια στο αντίστοιχο τριαδικό σύστημα. Για το τριαδικό σύστημα έγινε και σε αυτή την περίπτωση σύγκριση με κλασικούς αλγορίθμους πολυπαραμετρικής βελτιστοποίησης που διατίθενται στο υπολογιστικό εργαλείο MATLAB. Τα δεδομένα του τριαδικού συστήματος δεν λήφθηκαν από την συλλογή Dechema [56] και δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές τιμές Δu για να γίνει μια πρώτη σύγκριση των αποτελεσμάτων του γενετικού.

6.2.1 Ακετόνη (1)-Χλωροφόρμιο (2)

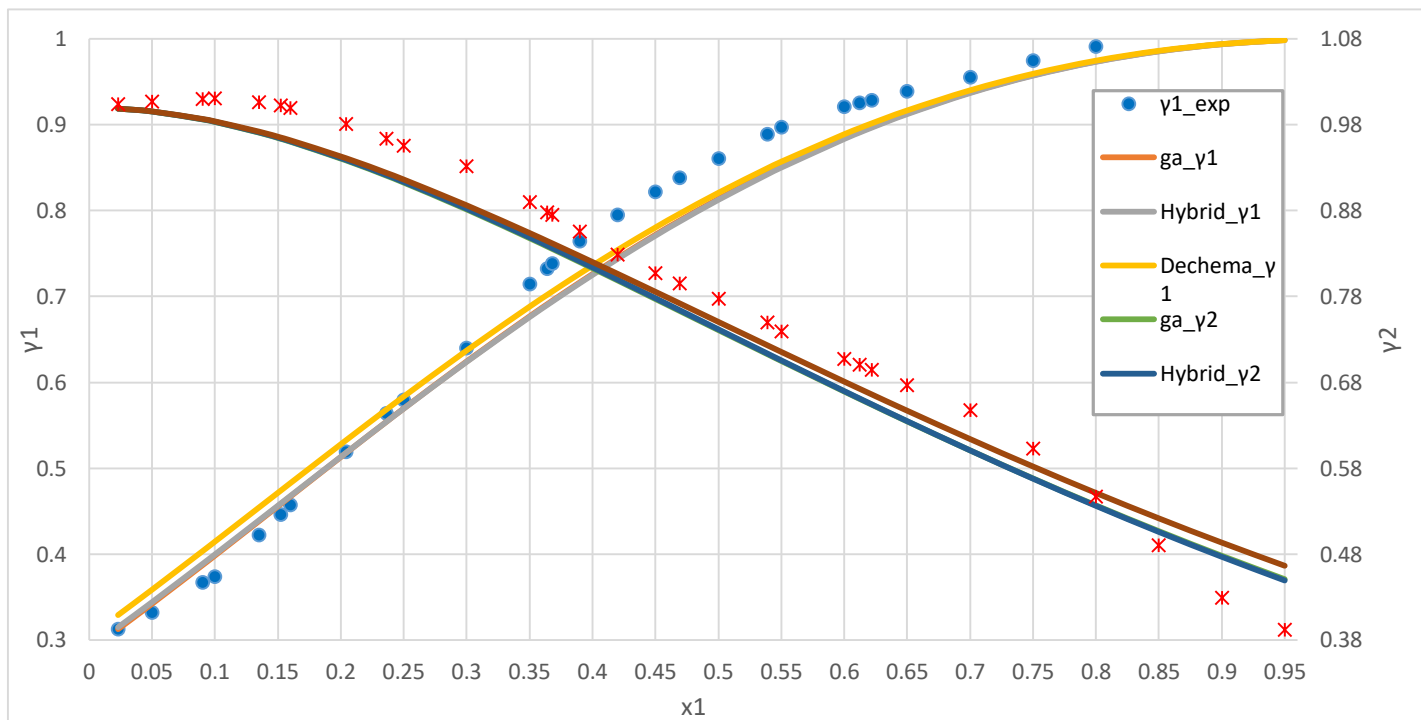
Πίνακας 6.12 : Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας

| | Δu_{12} | Δu_{21} | $\frac{1}{Q}$ | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | Computing time (s) |
|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| ga4b^a | -367.45 | 133.68 | 7.01 | 3.52% | 4.73% | 116 |
| Hybrid_ga | -361.22 | 124.52 | 7.02 | 3.66% | 4.66% | 90 |
| Dechema | -362.32 | 139.13 | 6.04 | 3.96% | 4.30% | - |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 20 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.



Σχήμα 6.8 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2



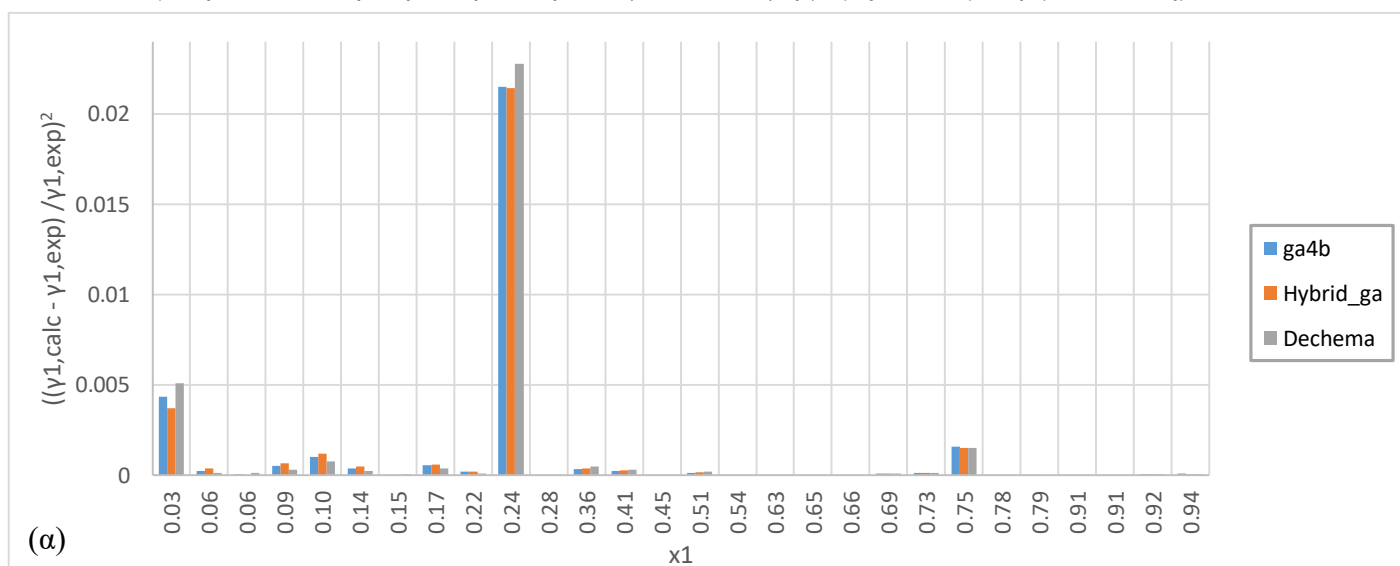
Σχήμα 6.9 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2

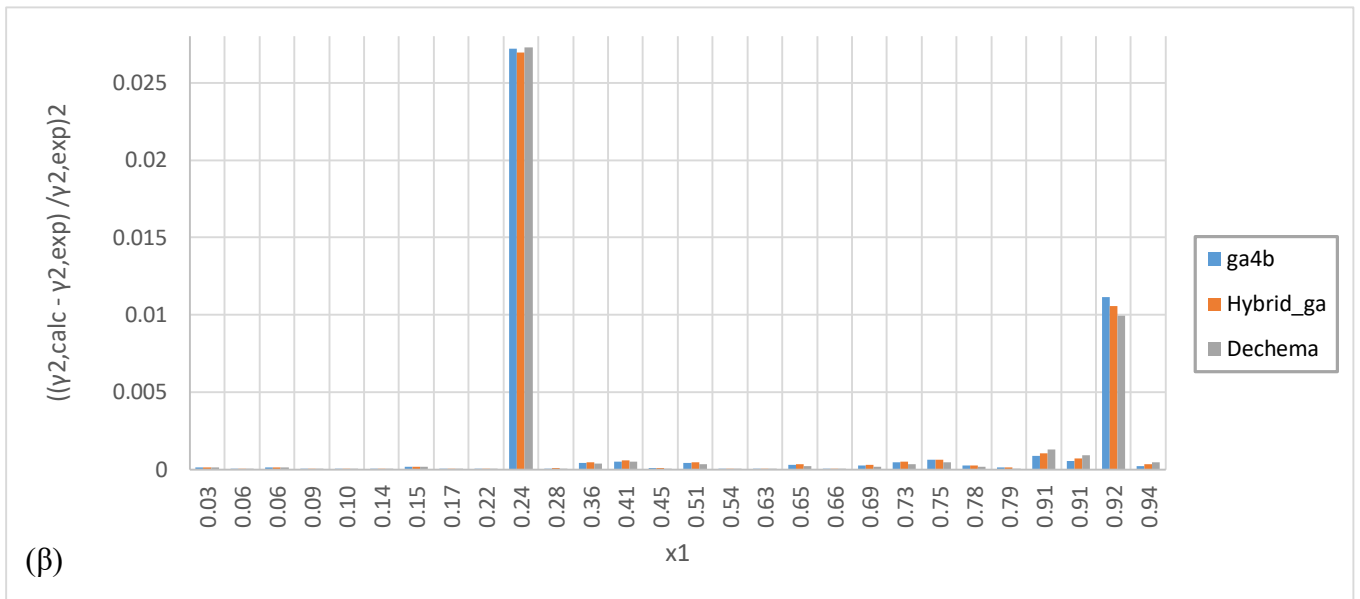
6.2.2 Ακετόνη (1)-Μεθανόλη (2)

Πίνακας 6.13: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ .

| | Δu_{12} | Δu_{21} | $\frac{1}{Q}$ | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | Computing time (s) |
|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| ga4b^a | 488.85 | -130.21 | 13.21 | 1.76% | 2.12% | 100 |
| Hybrid_ga | 499.17 | -137.39 | 13.24 | 1.78% | 2.17% | 70 |
| Dechema | 493.27 | -131.55 | 13.11 | 1.79% | 2.09% | - |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 20 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.





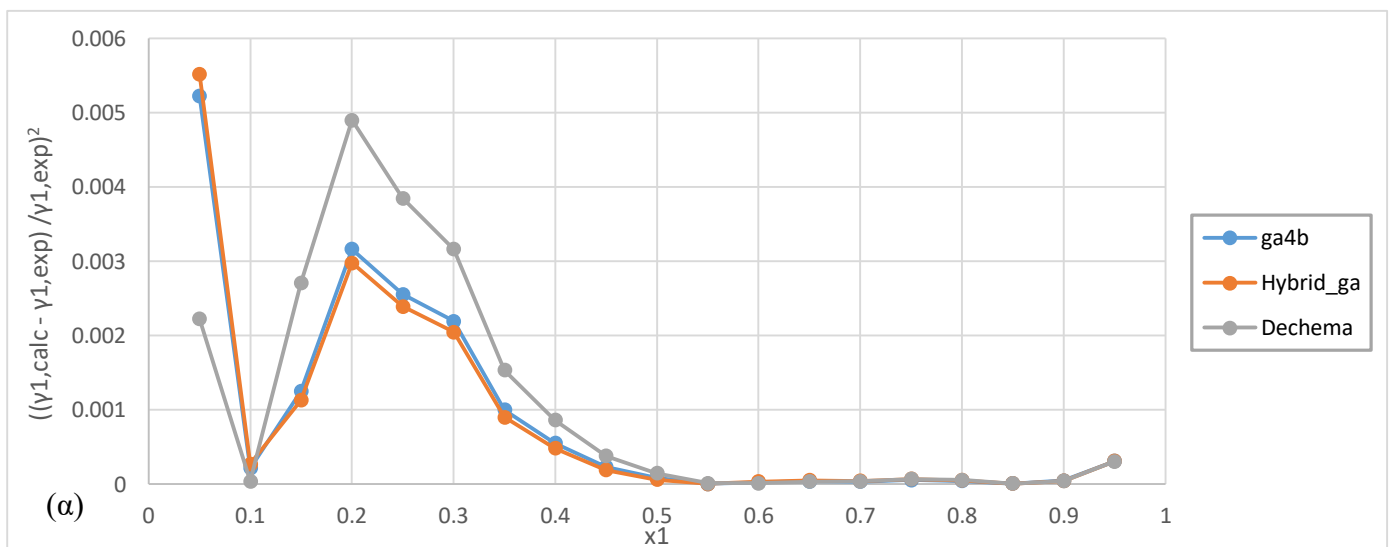
Σχήμα 6.10 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2

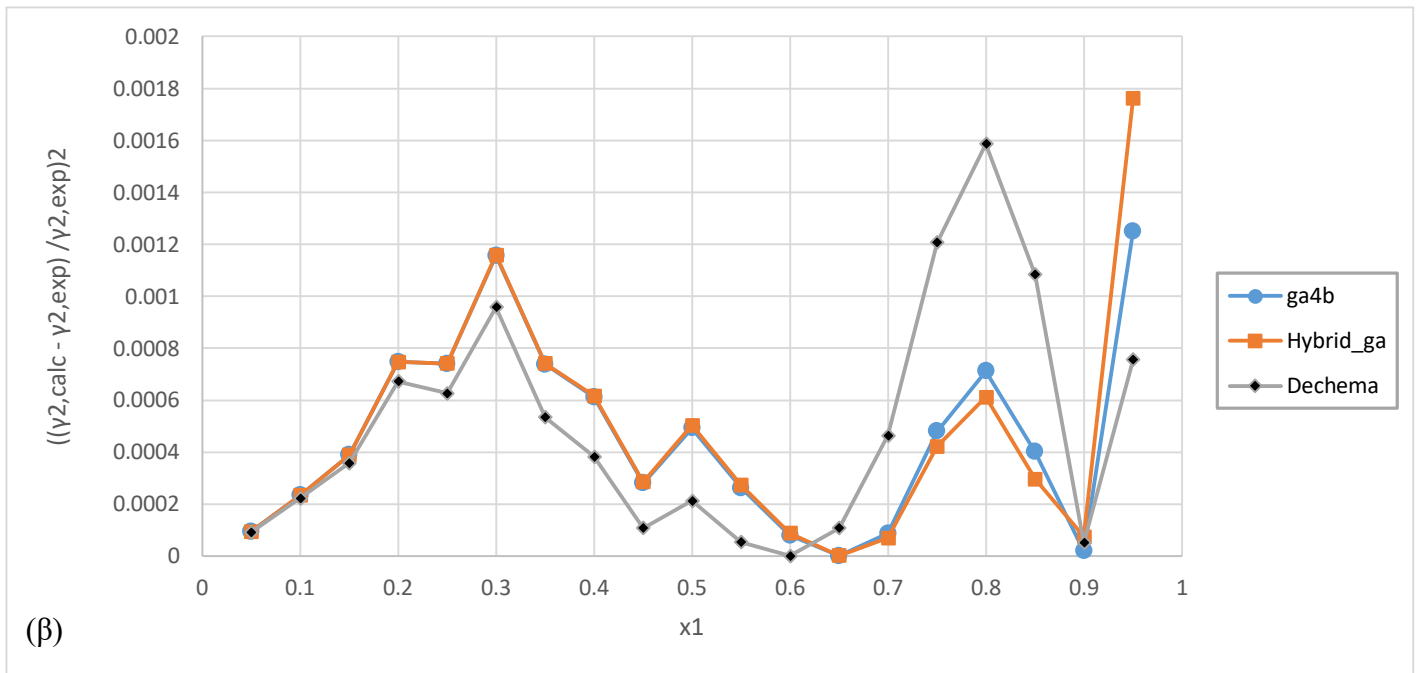
6.2.3 Χλωροφόρμιο(1)-Μεθανόλη (2)

Πίνακας 6.14: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu και σχετικών απόλυτων σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας γ .

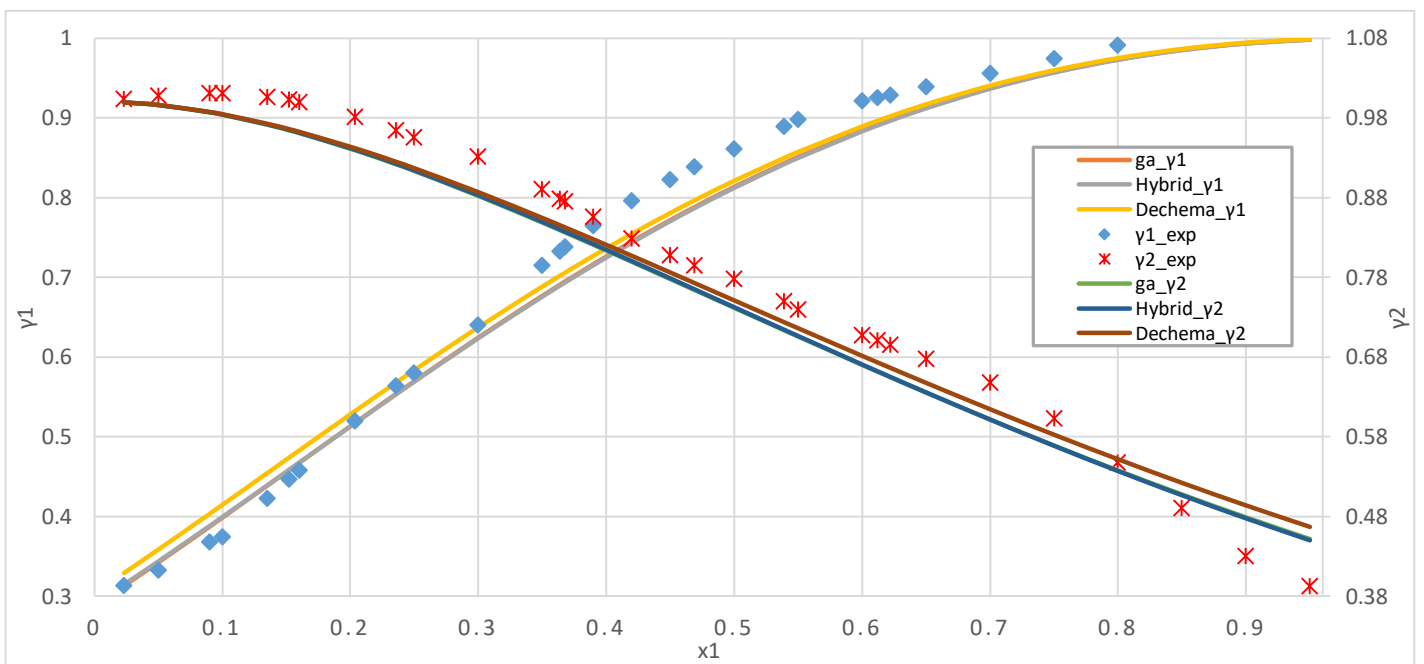
| | Δu_{12} | Δu_{21} | $\frac{1}{Q}$ | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | Computing time (s) |
|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| ga4b^a | 1317.55 | -254.59 | 38.82 | 2.16% | 1.96% | 70 |
| Hybrid_ga | 1322.16 | -254 | 38.99 | 2.14% | 1.96% | 51 |
| Dechema | 1331.35 | -263.58 | 33.54 | 2.382% | 1.97% | - |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 20 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.





Σχήμα 6.11 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1 και γ_2



Σχήμα 6.12 : Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών ενεργότητας γ_1 και γ_2 για το σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο

Στα πιο πάνω γραφήματα μπορεί να παρατηρηθεί η καλύτερη πρόβλεψη των Δu του συγκεκριμένου συστήματος από τον γενετικό και υβριδικό αλγόριθμο. Συγκεκριμένα στην περιοχή X_1 από 0.1 έως 0.5 για το γ_1 (Σχήμα 2.4.α) ενώ η βιβλιογραφική παράμετροι παρουσιάζουν σημαντικά σφάλματα οι αλγόριθμοι αυτής της μελέτης παρουσιάζουν πιο ήπια

σφάλματα. Το αντίστοιχο συμβαίνει και στην περιοχή X1 από 0.65 έως 0.9 για το γ_2 (Σχήμα 2.4.β) όπου και πάλι ο απλός γενετικός και υβριδικός πετυχαίνουν καλύτερη πρόβλεψη των ενεργειακών παραμέτρων. Στο σχήμα 2.5 λόγο της μικρής τάξης των σφαλμάτων αυτή η συμπεριφορά δεν είναι τόσο εμφανής, παρόλα αυτά για το γ_1 σε μικρές συστάσεις Ακετόνης παρατηρείται μια καλύτερη προσαρμογή.

6.2.4 Ακετόνη (1)-Χλωροφόρμιο(2)-Μεθανόλη(3)

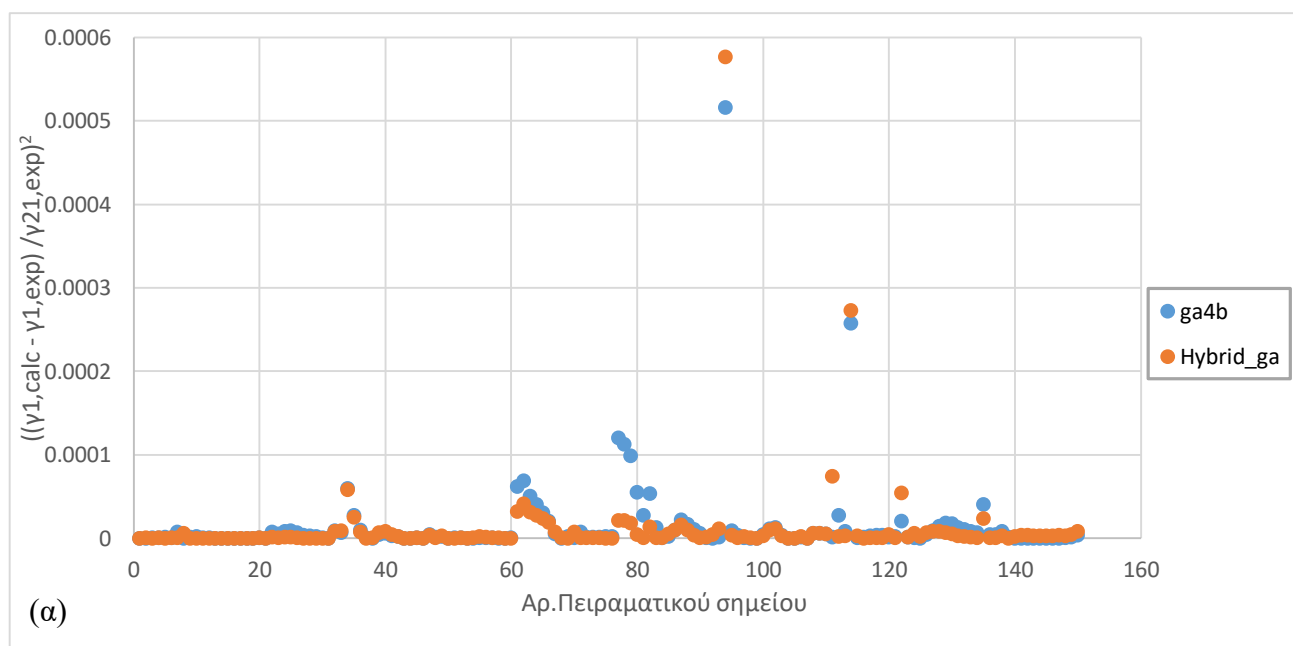
Πίνακας 6.15: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu .

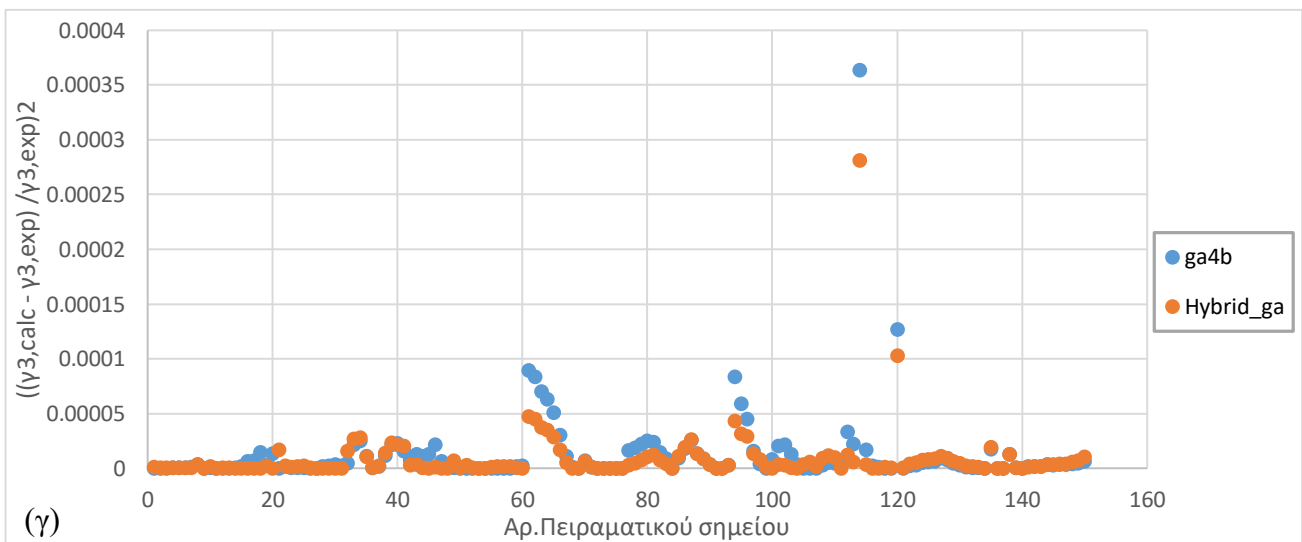
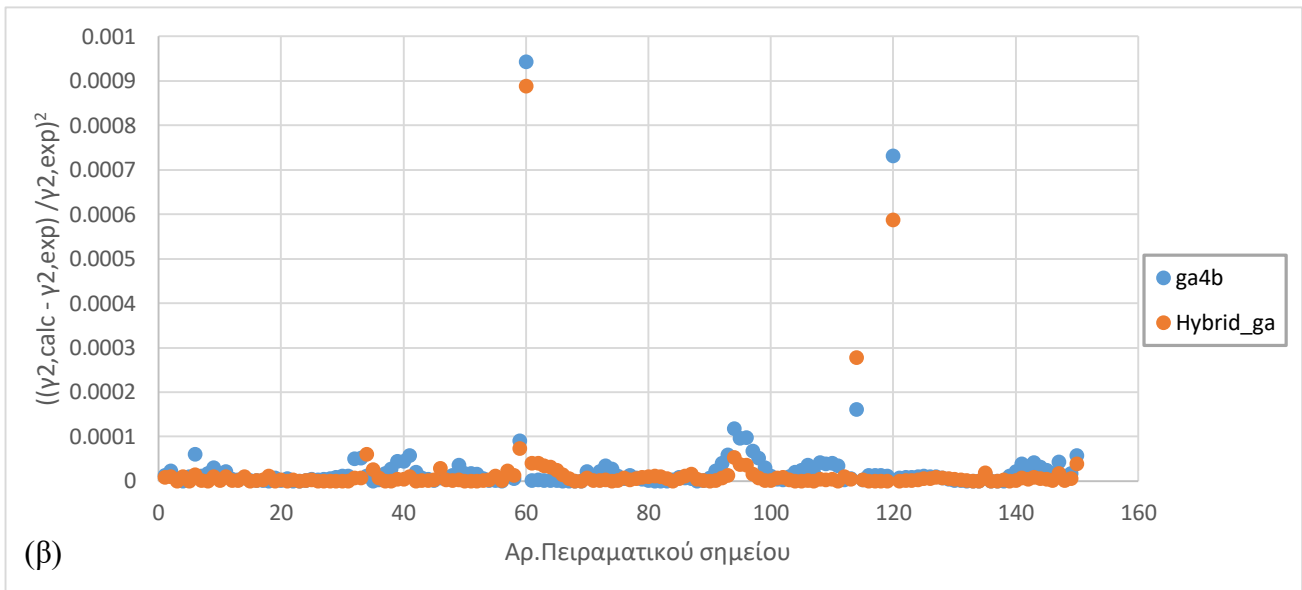
| | Δu_{12} | Δu_{13} | Δu_{21} | Δu_{23} | Δu_{31} | Δu_{32} | 1/Q | Computing time (min) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|----------------------|
| Hybrid_ga^a | -629.66 | 455.16 | 766.66 | 1381.47 | -105.68 | -282.80 | 170.07 | 2 |
| ga4b^a | -641.60 | 458.15 | 810.01 | 1411.37 | -106.57 | -287.04 | 120.42 | 78 |

Πίνακας 6.16: Συνοπτικά αποτελέσματα σχετικών απόλυτων σφαλμάτων συντελεστών ενεργότητας γ .

| | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | $\% \Delta\gamma_3 $ |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Hybrid_ga^a | 0.20% | 0.26% | 0.21% |
| ga4b^a | 0.23% | 0.37% | 0.25% |

^aΗ λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 20 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.





Σχήμα 6.13 : Σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών γ_1, γ_2 και γ_3

Στα πιο πάνω γραφήματα μπορεί να παρατηρηθεί αρχικά μια πολύ καλύτερη προσαρμογή από το προηγούμενο τριαδικό, απόλυτα ποσοστιαία σφάλματα των συντελεστών ενεργότητας γ μικρότερα του 1% και τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης $1/Q$ μεγαλύτερη του 100. Αυτό ίσος οφείλεται στη φύση των δεδομένων καθώς δεν είναι αυθεντικά πειραματικά σημεία αλλά υπάρχουν εμβόλιμα σημεία από τον συγγραφέα του άρθρου από τα οποία πάρθηκαν.

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα συστήματα για τα συγκεκριμένα πειραματικά σημεία, δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές τιμές των παραμέτρων Δu που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του γενετικού. Για περαιτέρω όμως αξιολόγηση της απόκρισης του γενετικού στο συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω ενότητα όπου θα γίνει σύγκριση με κλασικούς αλγορίθμους βελτιστοποίησης.

Όσον αφορά τα δυαδικά συστήματα παρατηρείται μια υπεροχή του γενετικού αλγορίθμου καθώς σε όλα τα συστήματα προέκυψαν μεγαλύτερες τιμές της αντικειμενικής συνάρτησης ((6.1). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και στα 3 δυαδικά συστήματα οι βιβλιογραφικές τιμές των Δu του Dechema [56] για τον συντελεστή ενεργότητας γ_2 παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα όσο αφορά το σχετικό σφάλμα.

Επακολούθως σε μερικές περιπτώσεις το άθροισμα των σχετικών απόλυτων σφαλμάτων $\%|\Delta \gamma_i|$ που υπολογίζονται με την εξίσωση (6.2 είναι μικρότερα για τις τιμές των βιβλιογραφικών παραμέτρων από εκείνα του γενετικού και είναι αναμενόμενο καθώς η αντικειμενική συνάρτηση που χρησιμοποιήθηκε στον γενετικό αλγόριθμο είναι εξίσωση 5.1 και όχι η εξίσωση (6.2. Σε καμία περίπτωση όμως οι βιβλιογραφικές τιμές δεν έδωσαν καλύτερη λύση για την αντικειμενική συνάρτηση.

Ο υβριδικός αλγόριθμος παρουσιάζει μια άριστη συμπεριφορά καταφέροντας να προσεγγίζει πάντα σε κάθε εφαρμογή το global minimum σε σημαντικά πιο σύντομο χρόνο υπολογισμού από ότι ο κλασικός γενετικός αλγόριθμος.

Λόγω της πολύ καλής προσαρμογής των υπολογιζόμενων συντελεστών ενεργότητας και για τις δυο μεθοδολογίας ένα γράφημα αντιπαράθεσης υπολογιζόμενων με πειραματικών συντελεστών, δεν θα είχε σημαντικό νόημα. Καθώς τα σφάλματα είναι απειροελάχιστα και έτσι και τα δύο σύνολα εκτιμώμενων τιμών και για τους τρεις συντελεστές προσαρμόζονται άψογα στο διαγώνιο άξονα.

6.2.5 Σύγκριση γενετικού αλγορίθμου με κλασικούς αλγορίθμους

βελτιστοποίησης για το σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο-Μεθανόλη.

Η μεθοδολογία σύγκρισης του γενετικού αλγορίθμου είναι η ίδια με αυτή που περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 6.1.5. Δηλαδή έγινε σύγκριση των αλγορίθμων Fminsearch, lsqnonlin, fminimax με τον ga4b.

Ο γενετικός αλγόριθμος δοκιμάστηκε 10 φορές αυτή τη φορά για το σύστημα Ακετόνη-Χλωροφόρμιο-Μεθανόλη. Για την κάθε δοκιμή, ως πρώτη γενιά του γενετικού αλγορίθμου δημιουργήθηκαν 200 εξάδες τυχαίων αριθμών από -10000 έως 10000. Οι ίδιες αυτές εξάδες αποτέλεσαν τις αρχικές τιμές για τους κλασικούς αλγορίθμους που εξετάστηκαν.

Επομένως για κάθε μια εφαρμογή του γενετικού αλγορίθμου (ga4b και όχι του υβριδικού Hybrid_ga), οι κλασικοί αλγόριθμοι εφαρμόστηκαν 200 φορές με κάθε φορά ως αρχική τιμή ένα μέλος της πρώτης γενιάς του γενετικού αλγορίθμου.

Τα αποτελέσματα των 10 εφαρμογών του γενετικού αλγορίθμου στο τριαδικό σύστημα καταγράφονται και αυτά στον Πίνακα 17. Με καλύτερη λύση το $1/Q=164,91$ και χειρότερη το $1/Q=124,71$ ενώ μέσο χρόνο υπολογισμού τα 65 λεπτά, αξίζει να σημειωθεί ότι ο υβριδικός αλγόριθμος και για τις 10 δοκιμές βρίσκει πάντα την βέλτιστη γνωστή λύση ($1/Q=170$) σε χρόνο περίπου 2 λεπτών.

Στη συνέχεια έγινε εφαρμογή των κλασικών αλγορίθμων και καταμετρήθηκε το πλήθος των μελών της αρχικής γενιάς που δόθηκαν ως αρχικές τιμές στους κλασικούς αλγορίθμους που ήταν επιτυχής στο να προσεγγίσουν ικανοποιητικά το global minimum, το οποίο θεωρήθηκε η εξάδα των ενεργειακών παραμέτρων Δu που για την οποία σημειώθηκε η τιμή $1/Q=170$ στην αντικειμενική συνάρτηση (εξίσωση (6.1)).

Επιτυχή θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα των κλασικών αλγορίθμων τα οποία προσέγγισαν την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης τουλάχιστον 20% κοντά στο global minimum (Πίνακας 6.17: Αριθμός επιτυχιών κλασικών αλγορίθμων που προσέγγισαν το global minimum Πίνακας 6.17) και 10% κοντά στο global minimum, δηλαδή για αυτό το σύστημα απαιτήθηκε για να θεωρηθεί η εφαρμογή επιτυχής $1/Q>136$ και $1/Q>153$ αντίστοιχα.

| Αρ. Δοκιμής | Πλήθος διαφορετικών αρχικών τιμών | Επιτυχίες (τουλάχιστον 10% κοντά στο Global minimum $1/Q>153$) | | | Επιτυχίες (τουλάχιστον 20% κοντά στο Global minimum $1/Q>136$) | | | Αποτελέσματα $1/Q$ γενετικού και υβριδικού αλγορίθμου | |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|---------|------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------------------------|-----------|
| | | Fminsearch | lsqnonlin | Fminmax | Fminsearch | lsqnonlin | Fminmax | ga4b | Hybrid_ga |
| 1 | 200 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 164.0360 | 170.0753 |
| 2 | 200 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 124.7124 | 170.0753 |
| 3 | 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 144.7611 | 170.0753 |
| 4 | 200 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 144.7611 | 170.0753 |
| 5 | 200 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 160.2127 | 170.0753 |
| 6 | 200 | 1 | 0 | 3 | 1 | 1 | 3 | 147.2587 | 170.0753 |
| 7 | 200 | 1 | 0 | 3 | 1 | 0 | 3 | 159.6089 | 170.0753 |
| 8 | 200 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 155.8727 | 170.0753 |
| 9 | 200 | 4 | 0 | 2 | 4 | 0 | 2 | 147.1758 | 170.0753 |
| 10 | 200 | 2 | 0 | 3 | 2 | 0 | 3 | 164.9174 | 170.0753 |

Πίνακας 6.17: Αριθμός επιτυχιών κλασικών αλγορίθμων που προσέγγισαν το global minimum

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται ότι όπως και στο προηγούμενο τριαδικό υπάρχουν δοκιμές όπου και οι τρεις αλγόριθμοι αποτυγχάνουν να εντοπίσουν το global

minimum και για τις 200 διαφορετικές αρχικές τιμές. Χαρακτηριστικά στην 3^η δοκιμή (Πίνακας 6.17) κανένας από του αλγόριθμους που δοκιμάστηκαν δεν προσεγγίζει το global minimum τουλάχιστον κατά 10%. Για την ίδια δοκιμή ο γενετικός ga4b δίνει αποτέλεσμα στην αντικειμενική συνάρτηση 1/Q=144.76 ενώ ο Hybrid_ga 1/Q=170 δηλαδή την καλύτερη γνωστή λύση. Ο ίδιος αλγόριθμος Hybrid_ga σε 50 δοκιμές για το συγκεκριμένο σύστημα προσεγγίζει πάντα την καλύτερη λύση σε αντίθεση με τον απλό γενετικό που παρόλο που βρίσκεται πάντα στην περιοχή του global minimum παρουσιάζει μια διακύμανση στα αποτελέσματά του.

6.3 Εφαρμογή στο σύστημα Αιθανικός αιθυλεστέρας(1)-Αιθανόλη(2)-Νερό(3)- Αιθανικό οξύ(4)

Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για του υπολογισμούς του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC για το συγκεκριμένο σύστημα είναι τα εξής:

Πίνακας 6.18: Σταθερές και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το μοντέλο UNIQUAC.

| Σταθερές Antoine⁵ $\log_{10}(P_{sat}[\text{mmHg}]) = A - B / (T[^\circ\text{C}] + C)$ | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|---------------------|
| | Αιθανικός αιθυλεστέρας | Αιθανόλη | Νερό | Αιθανικό οξύ |
| A | 7.10179 | 8.1122 | 8.07131 | 8.021 |
| B | 1244.95 | 1592.864 | 1730.63 | 1936.01 |
| C | 217.881 | 226.184 | 233.426 | 258.451 |
| Θερμοκρασιακό εύρος: | 16°C- 76°C | 20°C- 93°C | 1°C -100°C | 18°C -118°C |
| Χαρακτηριστικές παράμετροι | | | | |
| Παράμετρος επιφάνειας, q | 3.12 | 1.9720 | 1.4 | 1.8 |
| Παράμετρος μεγέθους, r | 3.48 | 2.1055 | 0.92 | 1.9 |

Πίνακας 6.19: Αριθμός πειραματικών σημείων ισορροπίας ανά σύστημα.

| Σύστημα : | Πίεση (kPa): | Αρ.Πειρ. δεδομένων |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Αιθανικός αιθυλεστέρας(1)- Αιθανόλη(2)-Νερό(3)- Αιθανικό οξύ(4) | 101.3 | 34 |

Τα πειραματικά σημεία λήφθηκαν από το [64] ενώ οι παράμετροι δομής q και r από το [56].

⁵ Από [56]

Οι αλγόριθμοι που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας δοκιμάστηκαν στο τετραδικό σύστημα που περιγράφεται πιο πάνω και παρόλη την πολυπλοκότητα τους συστήματος τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά τόσο για τον υβριδικό αλγόριθμο όσο και για τον απλό γενετικό. Ο υβριδικός αλγόριθμος πετυχαίνει σε κάθε τρέξιμο την μέγιστη γνωστή τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης (εξίσωση (6.1) $1/Q=29.72$ σε ένα μέσο χρόνο υπολογισμού 80s. Ο απλός γενετικός αλγόριθμος πετυχαίνει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα αλλά με μία διακύμανση στην τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης από $1/Q=15$ έως $1/Q=28$ σε 20 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα, παραμένοντας πάντα κοντά στην περιοχή του παγκόσμιου άριστου. Οι N.Calvar et al. [64] από όπου πάρθηκαν τα πειραματικά σημεία, προχώρησαν σε υπολογισμό των ενεργειακών παραμέτρων Δu και έγινε αξιολόγηση και σύγκριση με αυτές τις τιμές που διαφαίνεται με την βοήθεια των γραφημάτων στην συνέχεια.

Τέλος όπως και στις προηγούμενες ενότητες έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων των αλγορίθμων που κατασκευάστηκαν με κλασικούς αλγορίθμους βελτιστοποίησης του υπολογιστικού πακέτου MATLAB.

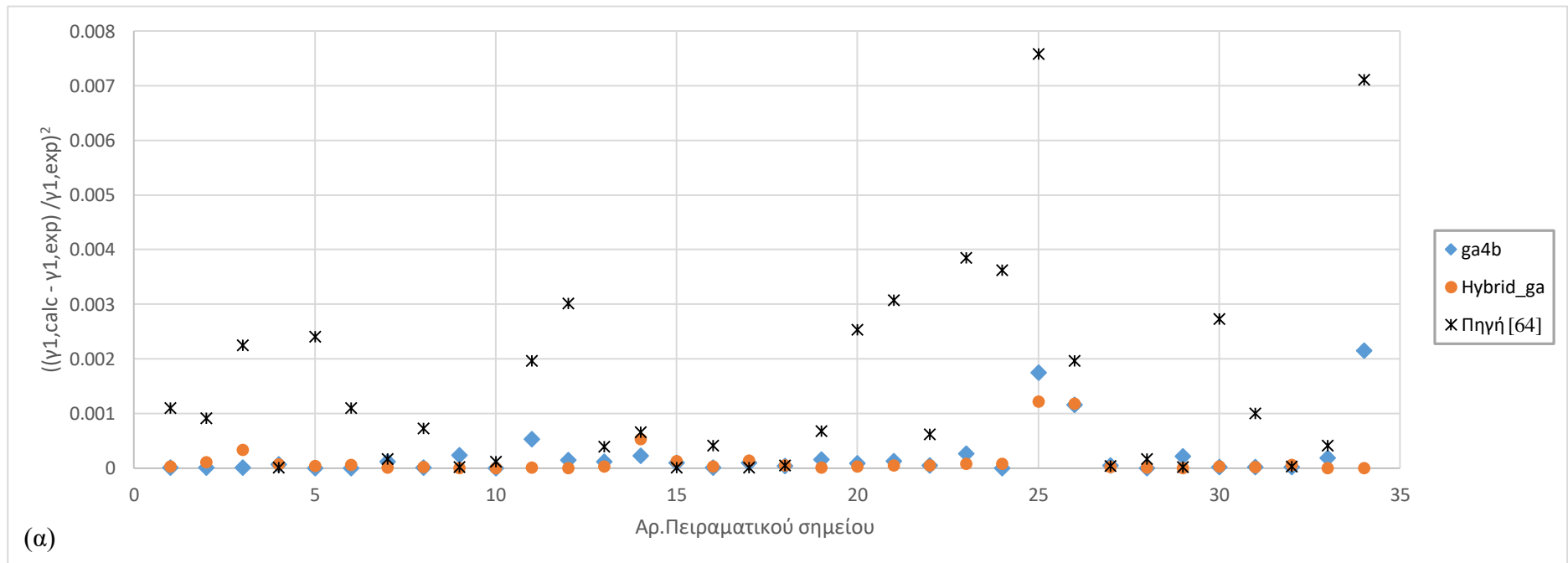
Πίνακας 6.20: Συνοπτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων Δu το τετραδικό σύστημα.

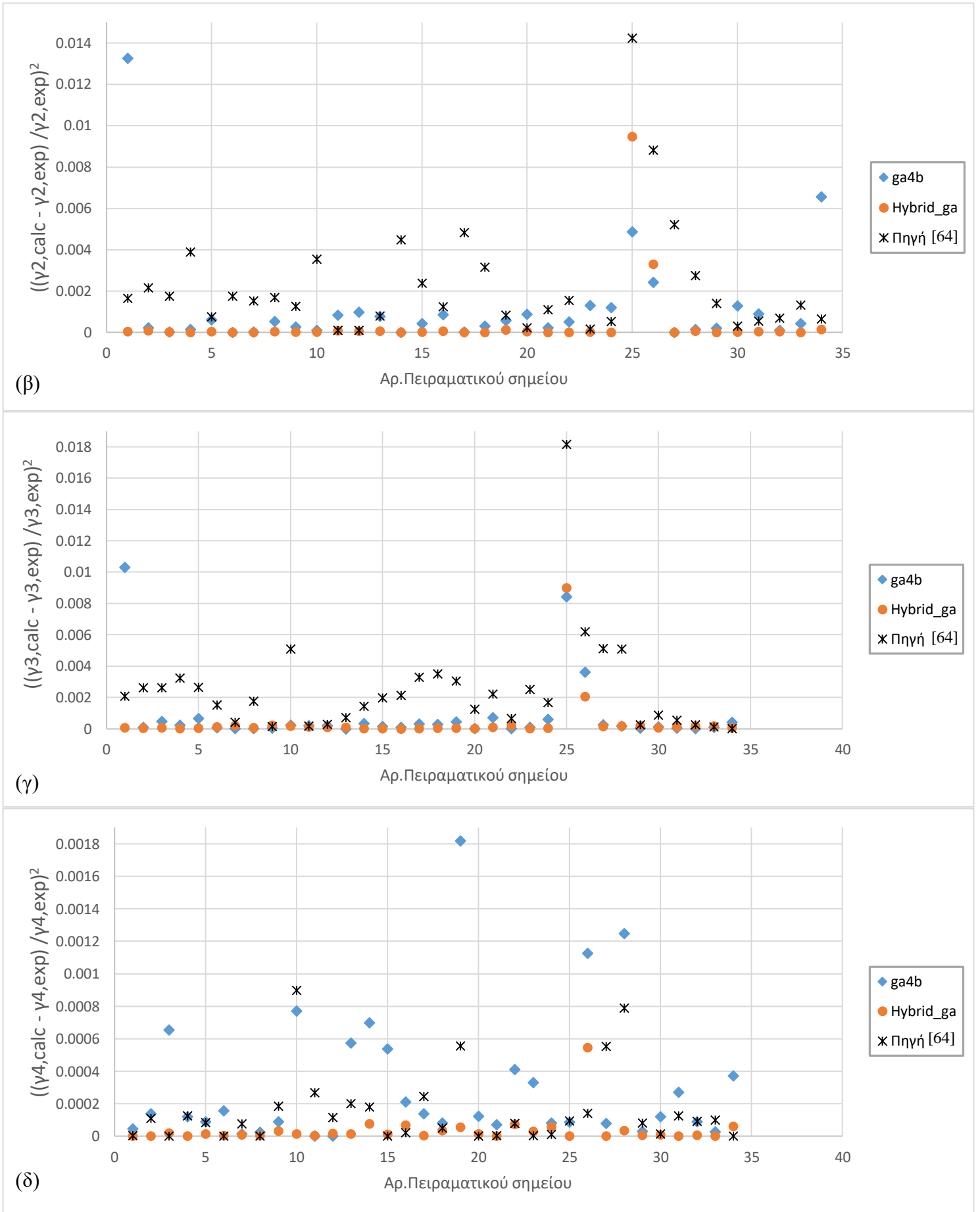
| | Δu_{12} | Δu_{13} | Δu_{14} | Δu_2 | Δu_{23} | Δu_{24} | Δu_{31} | Δu_{32} | Δu_{34} | Δu_{41} | Δu_{42} | Δu_{43} | 1/Q | Computing time (s) |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|--------------------|
| ga4b^a | 120.04 | 645.46 | 324.15 | 150.71 | 266.86 | 1008.99 | 372.29 | 13.80 | 481.67 | 16.56 | -526.30 | -266.83 | 15.28 | 1721 |
| Hybrid_ga^a | 228.05 | 703.18 | 164.50 | 48.79 | 139.34 | -92.79 | 303.68 | 138.80 | -262.72 | 80.38 | 135.29 | 398.09 | 29.72 | 80 |
| Πηγή [64] | 263.90 | 668.50 | 63.07 | -18.05 | 111.40 | -327.48 | 388.05 | 172.09 | -290.26 | 148.28 | 469.57 | 460.57 | 4.60 | - |

Πίνακας 6.21: Συνοπτικά αποτελέσματα σχετικών απόλυτων σφαλμάτων συντελεστών ενεργότητας γ .

| | $\% \Delta\gamma_1 $ | $\% \Delta\gamma_2 $ | $\% \Delta\gamma_3 $ | $\% \Delta\gamma_4 $ |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ga4b^a | 1.1% | 2.3% | 1.6% | 1.5% |
| Hybrid_ga^a | 0.9% | 1.6% | 1.1% | 1.3% |
| Πηγή [64] | 2.9% | 4.1% | 4.3% | 1.0% |

^a Η λιγότερο ικανοποιητική λύση που προέκυψε από 50 εφαρμογές στο συγκεκριμένο σύστημα.



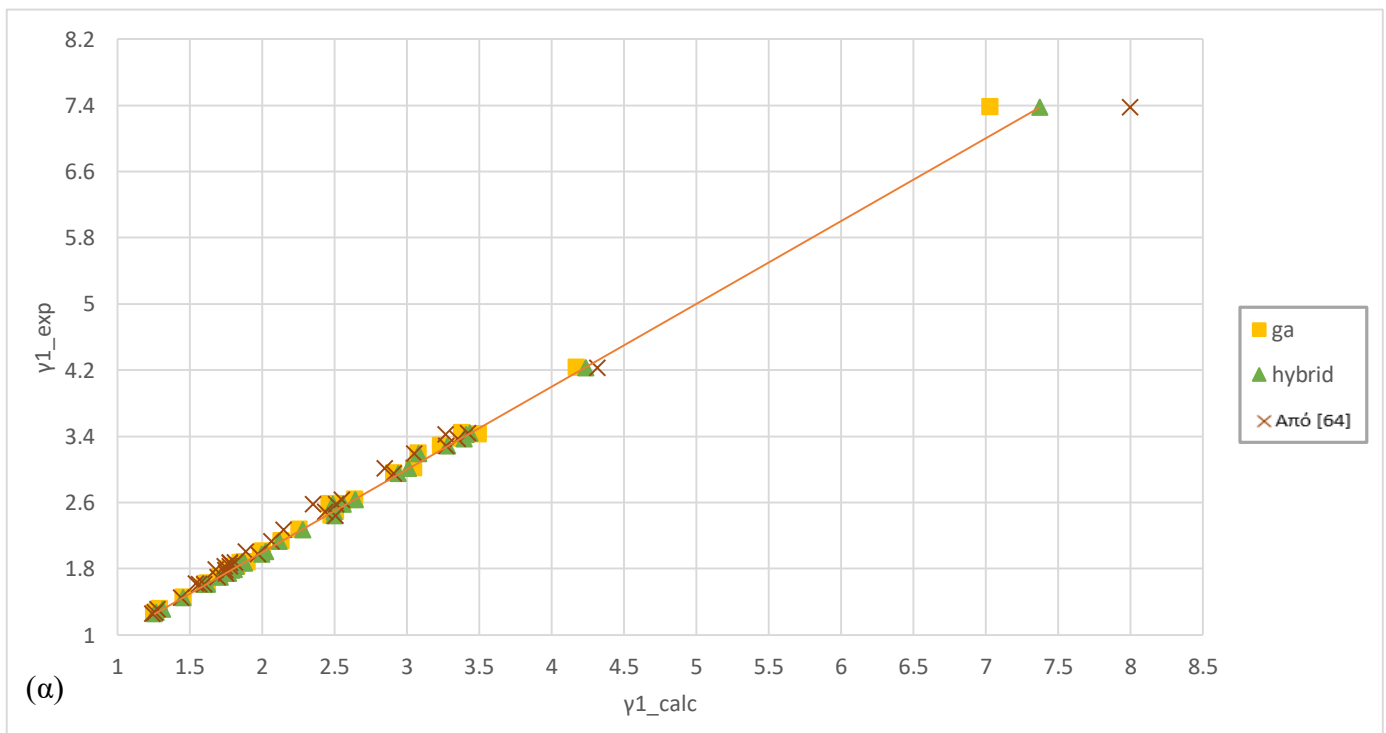


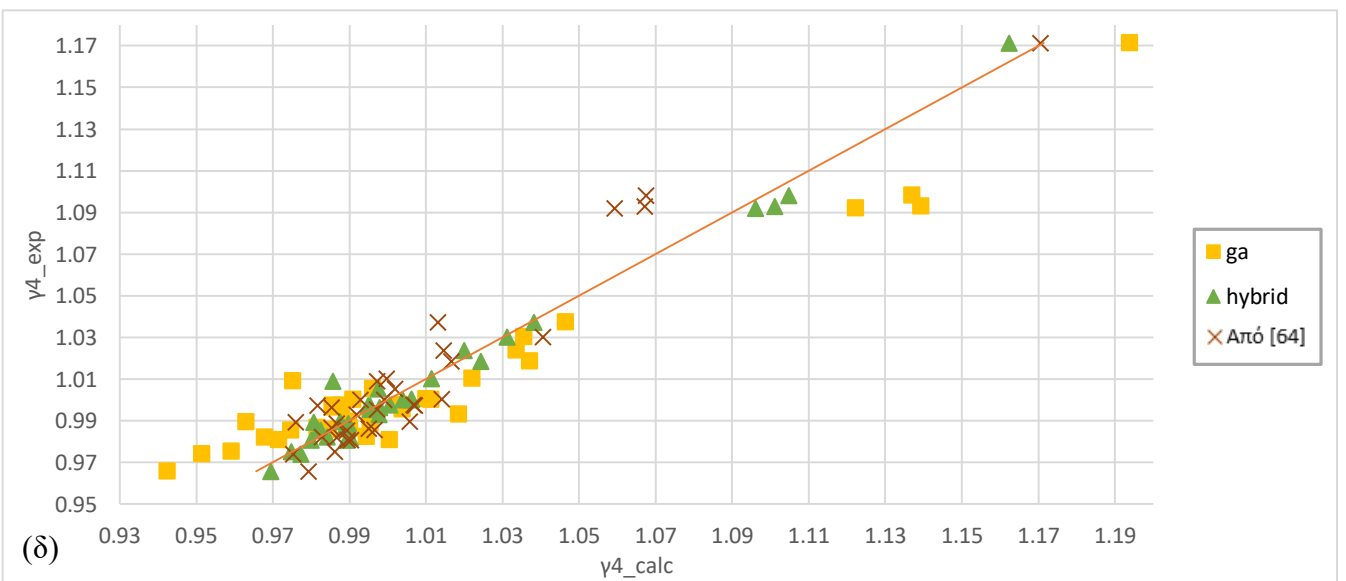
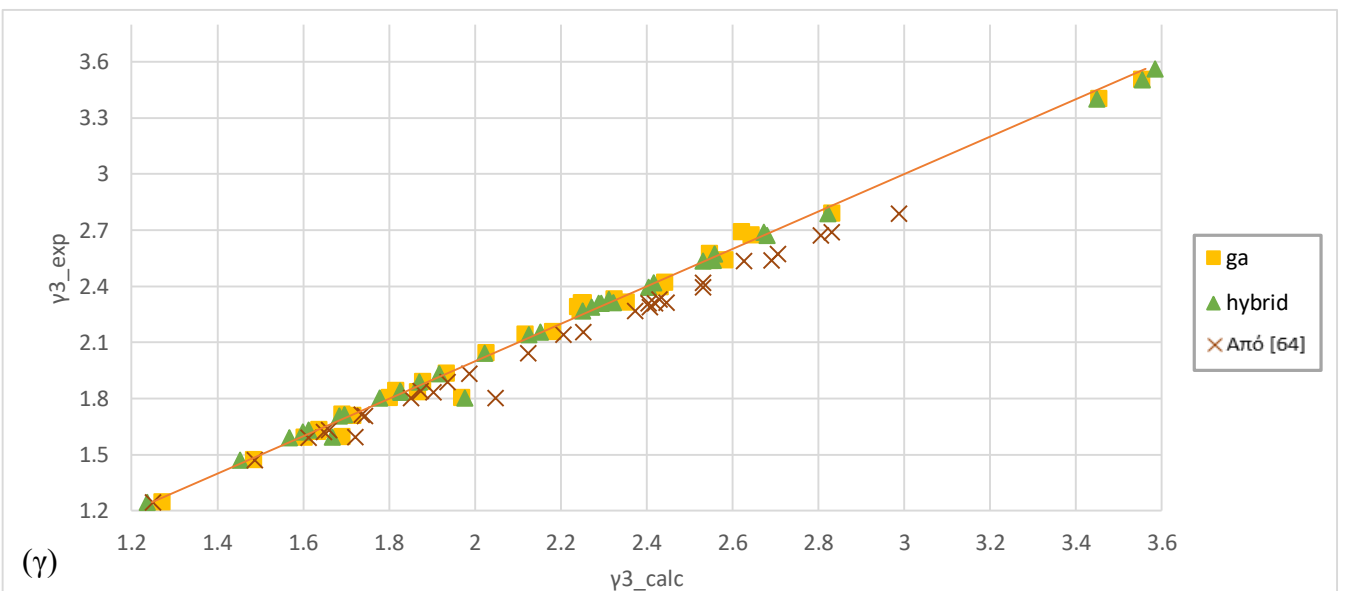
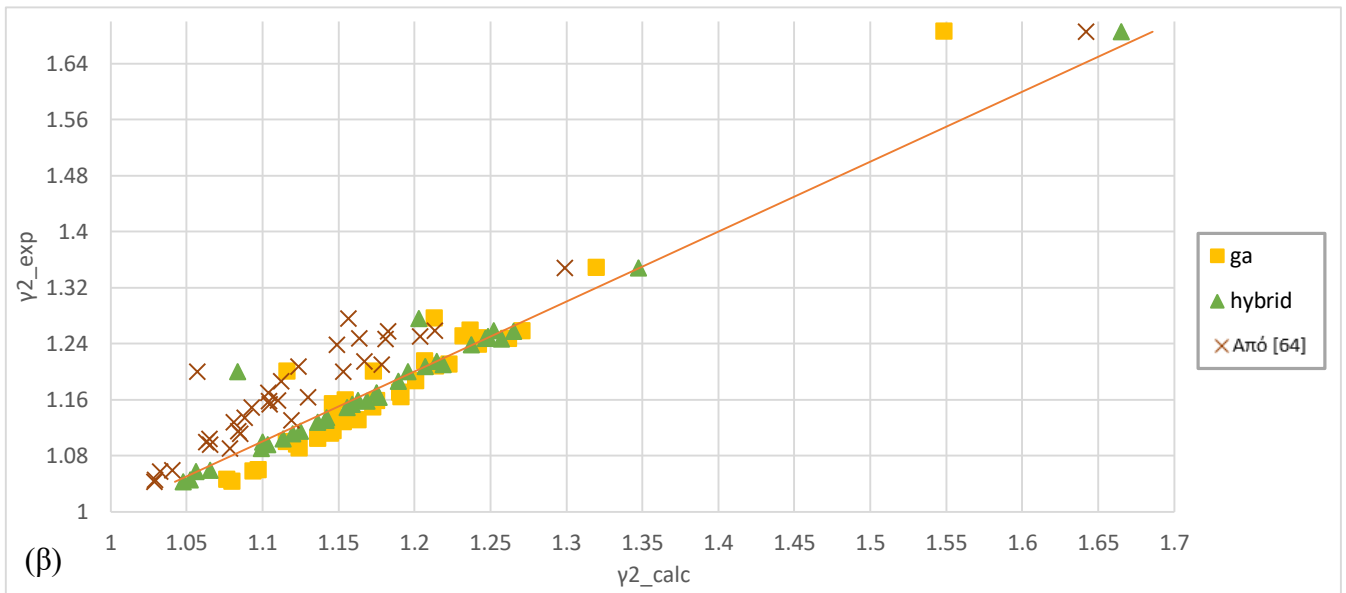
Σχήμα 6.14: Σύγκριση σφαλμάτων υπολογισμένων και πειραματικών συντελεστών ενεργότητας $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ και γ_4

Στα πιο πάνω γραφήματα (Σχήμα 5.14) παρατηρείται μια γενικά, καλή εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας. Οι συντελεστές $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ που εκτιμήθηκαν με τον υβριδικό και τον απλό γενετικό αλγόριθμο είναι αρκετά κοντά στις πειραματικές τιμές παρουσιάζοντας καλύτερη πρόβλεψη από τους συντελεστές ενεργότητας που εκτιμήθηκαν από τους συγγραφείς του [64].

Ο συντελεστής ενεργότητας γ_4 εκτιμήθηκε καλύτερα από τις βιβλιογραφικές ενεργειακές παραμέτρους Δu , παρόλα αυτά τα σφάλματα του συντελεστή αυτού σε σχέση με τους αντίστοιχους πειραματικούς συντελεστές ενεργότητας είναι μικρότερης τάξης από σφάλματα των εκτιμώμενων συντελεστών ενεργότητας $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$. Επομένως μπορεί να διαπιστωθεί μια ύπαρξη βαρύτητας βελτιστοποίησης των περιοχών με μεγάλη επίδραση στην αντικειμενική συνάρτηση σε συνδυασμό με την πιο ελαστική συμπεριφορά σε περιοχές μικρής επίδρασης στην αντικειμενική συνάρτηση.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι τιμές των τεσσάρων συντελεστών ενεργότητας που υπολογίστηκαν με τους αλγορίθμους αυτής της εργασίας, οι πειραματικές και βιβλιογραφικές [64] τιμές τους συναρτήσει των πειραματικών σημείων (δεδομένη πίεση θερμοκρασία και συστάσεις) .





Σχήμα 6.15 : Υπολογισμένοι και πειραματικοί συντελεστές ενεργότητας $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ και γ_4

6.3.1 Σύγκριση γενετικού αλγορίθμου με κλασικούς αλγορίθμους βελτιστοποίησης για το σύστημα Αιθανικός αιθυλεστέρας(1)-Αιθανόλη(2)-Νερό(3)- Αιθανικό οξύ(4).

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την σύγκριση του γενετικού αλγόριθμου με τους αλγορίθμους που περιγράφονται στον Πίνακα 1 είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε και στα τριαδικά συστήματα. Δηλαδή, ο γενετικός αλγόριθμος δοκιμάστηκε στο τετραδικό σύστημα 10 φορές. Για την κάθε δοκιμή, ως πρώτη γενιά του γενετικού αλγορίθμου δημιουργήθηκαν 300 δωδεκάδες τυχαίων αριθμών από -10000 έως 10000. Οι ίδιες αυτές δωδεκάδες αποτέλεσαν τις αρχικές τιμές για τους κλασικούς αλγορίθμους που εξετάστηκαν.

Επομένως για κάθε μια εφαρμογή του γενετικού αλγορίθμου (ga4b και όχι του υβριδικού Hybrid_ga), οι κλασικοί αλγόριθμοι εφαρμόστηκαν 300 φορές με κάθε φορά ως αρχική τιμή ένα μέλος της πρώτης γενιάς του γενετικού αλγορίθμου.

Τα αποτελέσματα των 10 εφαρμογών του γενετικού και υβριδικού αλγορίθμου στο τριαδικό σύστημα παρουσιάζονται στο πιο κάτω πίνακα. Με καλύτερη λύση του γενετικού $1/Q=27,75$ χειρότερη το $1/Q=17.13$ και μέσο χρόνο υπολογισμού περίπου τα 35 λεπτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο υβριδικός αλγόριθμος και για τις 10 δοκιμές βρίσκει πάντα την βέλτιστη γνωστή λύση ($1/Q=29,72$) σε χρόνο περίπου 1 λεπτού.

Στη συνέχεια, έγινε εφαρμογή των κλασικών αλγορίθμων και καταμετρήθηκε το πλήθος των επιτυχών μελών της αρχικής γενιάς που δόθηκαν ως αρχικές τιμές. Global minimum, θεωρήθηκε η δωδεκάδα των ενεργειακών παραμέτρων Δu για την οποία σημειώθηκε η τιμή $1/Q=29,72$ στην αντικειμενική συνάρτηση (εξίσωση (6.1)).

Επιτυχείς θεωρήθηκαν τα αποτελέσματα των κλασικών αλγορίθμων τα οποία προσέγγισαν την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης τουλάχιστον 30% κοντά στο global minimum, δηλαδή για αυτό το σύστημα απαιτήθηκε για να θεωρηθεί η εφαρμογή επιτυχής $1/Q>20,81$.

Πίνακας 6.22: Αποτελέσματα εφαρμογών κλασικών αλγορίθμων

| Αρ. Δοκιμής | Πλήθος διαφορετικών αρχικών τιμών | Επιτυχίες (τουλάχιστον 30% κοντά στο Global minimum $1/Q > 20,81$) | | | Αποτελέσματα $1/Q$ γενετικού και υβριδικού αλγορίθμου | |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------------------------|-----------|
| | | Fminsearch | lsqnonlin | Fminmax | ga4b | Hybrid_ga |
| 1 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 24.68 | 29.72 |
| 2 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 21.29 | 29.72 |
| 3 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 17.13 | 29.68 |
| 4 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 26.01 | 29.72 |
| 5 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 26.89 | 29.68 |
| 6 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 22.12 | 29.72 |
| 7 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 19.57 | 29.72 |
| 8 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 26.89 | 29.72 |
| 9 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 27.55 | 29.68 |
| 10 | 300 | ∅ | ∅ | ∅ | 25.95 | 29.72 |

Καμία από τις συγκεκριμένες συνολικά 3000 δοκιμές διαφορετικών αρχικών τιμών δεν οδήγησε στους κλασικούς αλγορίθμους σε εξεύρεση του παγκόσμιου άριστου. Ενώ τα καλά αποτελέσματα του γενετικού αλγορίθμου και η πάντα επιτυχής εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων από τον υβριδικό αλγόριθμο τονίζουν την υπεροχή των μεθοδολογιών και αλγορίθμων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση των μεθοδολογιών, διενεργήθηκαν ακόμη 6000 δοκιμές, στους αλγορίθμους βελτιστοποίησης του υπολογιστικού πακέτου MATLAB (Πίνακα 1). Αρχική τιμή κάθε δοκιμής ήταν μια τυχαία δωδεκάδα ενεργειακών παραμέτρων που παράγονται με τον ίδιο τρόπο με τον οποίο κατασκευάζεται και η αρχική γενιά του γενετικού αλγορίθμου. Στις 6000 αυτές δοκιμές καμία λύση δεν ξεπέρασε το όριο στην αντικειμενική συνάρτηση που ορίστηκε πιο πάνω ως επιτυχής δοκιμή. Καλύτερη λύση για όλες τις δοκιμές αυτές για όλους τους αλγορίθμους ήταν το $1/Q=2.5$ που σημειώθηκε μόνο μία φορά από τον αλγόριθμο fminimax ενώ μέση τιμή για τον ίδιο αλγόριθμο $1/Q=0.09$. Για τον αλγόριθμο lsqnonlin καλύτερη λύση υπολογίστηκε $1/Q=1.11$ το και μέση τιμή $1/Q=0.02$. Τέλος για τον Fminsearch μέση τιμή υπολογίστηκε το $1/Q=0.02$ και καλύτερη λύση το $1/Q=1.14$.

7 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε η χρήση γενετικών αλγορίθμων για την εκτίμηση ενεργειακών παραμέτρων ημι-εμπειρικών θερμοδυναμικών μοντέλων ισορροπίας ατμού – υγρού. Προτάθηκαν δύο αλγόριθμοι ga4b και Hybrid_ga και εξετάστηκε η αποτελεσματικότητά τους εφαρμόζοντας τους σε έξι δυαδικά, δύο τετραδικά και ένα τετραδικό σύστημα. Τα αποτελέσματα, δηλαδή οι ενεργειακές παράμετροι που υπολογίστηκαν, συγκρίθηκαν με αυτές της υπάρχουσας βιβλιογραφίας καθώς και με εμπορικών αλγορίθμων μη γραμμικής βελτιστοποίησης. Η προσαρμογή των εσωτερικών παραμέτρων ρύθμισης των προτεινόμενων αλγορίθμων πραγματοποιήθηκε μέσα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων εκατοντάδων δοκιμών διαφορετικών τιμών, με γνώμονα την ευρωστία και το υπολογιστικό κόστος.

Οι εφαρμογές έδειξαν ότι οι προτεινόμενοι αλγόριθμοι μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα με εύρωστο τρόπο. Σε καμία εφαρμογή δεν εγκλωβίστηκαν σε τοπικά ελάχιστα καταφέροντας πάντα να προσεγγίσουν το ολικό ελάχιστο τόσο ο ga4b όσο και ο Hybrid_ga. Ο υβριδικός (Hybrid_ga) αλγόριθμος προσεγγίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια την βέλτιστη λύση ενώ παράλληλα μειώνει εκθετικά τον χρόνο υπολογισμού, στο ήμισυ για δυαδικά συστήματα ενώ συγκλίνει μέχρι και 20, 40 φορές γρηγορότερα για τριαδικά τετραδικά συστήματα αντίστοιχα.

Στα συστήματα μεθανόλη – νερό, ακετόνη - νερό , ακετόνη – μεθανόλη τα αποτελέσματα των προτεινόμενων αλγορίθμων συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά, ενώ στα δυαδικά συστήματα ακετόνη - χλωροφόρμιο, χλωροφόρμιο – μεθανόλη στα τριαδικά ακετόνη - μεθανόλη - νερό, νερό – χλωροφόρμιο – μεθανόλη και στο ένα τετραδικό οι προτεινόμενες μέθοδοι κατάφεραν να εκτιμήσουν τιμές ενεργειακών παραμέτρων με καλύτερη απόκριση στην αντικειμενική συνάρτηση από αυτές της βιβλιογραφίας.

Στην εκτίμηση των παραμέτρων των τριαδικών και τετραδικών συστημάτων από εμπορικά πακέτα σημειώθηκαν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα και αποτυχία όσον αφορά την ευρωστία στην εξεύρεση λύσης χωρίς γνώση της μοριακής φύσης του συστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις σημειώθηκε εγκλωβισμός σε τοπικά ακρότατα.

Οι δύο προτεινόμενες μεθοδολογίες μπορούν να αποτελέσουν ισχυρά και αξιόπιστα εργαλεία για την πρόρρηση των συντελεστών ενεργότητας γ πολυσυστατικών συστημάτων, μέσω της

εκτίμησης των ενεργειακών παραμέτρων θερμοδυναμικών μοντέλων. Οι εσωτερικοί παράμετροι βαθμονόμησης των αλγορίθμων επιλέχθηκαν επιτυχώς καθώς παρουσίασαν συνέπεια στους υπολογισμούς για προβλήματα διαφόρων μεγεθών και συνθηκών. Οι αλγόριθμοι ga4b και Hybrid_ga διακρίνονται για την ικανότητά τους στον απεγκλωβισμό από τοπικά ακρότατα και εντοπισμό των ολικών ακροτάτων σε μη γραμμικές, μη κυρτές, μη ομαλές γεωμετρικές θερμοδυναμικών μοντέλων. Παρόλα αυτά το κύριο πλεονέκτημα των προτεινόμενων στοχαστικών μεθοδολογιών αποτελεί η εκτίμηση των αγνώστων παραμέτρων χωρίς την ανάγκη χρήσης αρχικής εκτίμησης και κατ' επέκταση γνώσης των μοριακών αλληλεπιδράσεων των υπό εξέταση συστημάτων.

Συνεπώς, οι προτεινόμενοι αλγόριθμοι μπορούν αφενός να αποτελέσουν χρήσιμα εργαλεία εκτίμησης παραμέτρων θερμοδυναμικών μοντέλων για ερευνητές και επιστήμονες του χώρου που χρειάζονται γρήγορη, αξιόπιστη και έγκυρη εκτίμηση θερμοδυναμικών παραμέτρων ακόμη και σε εντελώς άγνωστα και περίπλοκα συστήματα. Αφετέρου, μπορούν να αποτελέσουν εύχρηστο και ευχερές εργαλείο από επαγγελματίες και φοιτητές χωρίς το γνωστικό υπόβαθρο και εμπειρία σε ότι αφορά πολυσυστατικά συστήματα, διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και θερμοδυναμική ισορροπία αφού δεν απαιτείται οποιαδήποτε γνώση ή εκτίμηση από τον χρήστη.

Είναι σύνηθες για τον σχεδιασμό νέων βιομηχανιών και διεργασιών να χρησιμοποιούνται προσομοιωτές διεργασιών όπως για παράδειγμα το Aspen HYSYS και Aspen Plus. Τα εργαλεία αυτά, στη περίπτωση που χρειάζονται παραμέτρους θερμοδυναμικών μοντέλων αντλούν δεδομένα από βάσεις δεδομένων όπως η συλλογή Dechema ή κάνουν ανάλυση παλινδρόμησης στην περίπτωση που ο χρήστης διαθέτει πειραματικά δεδομένα. Στις πλείστες των περιπτώσεων γίνεται αξιοποίηση παραμέτρων δυαδικών συστημάτων ακόμη και για συστήματα μεγαλύτερου μεγέθους. Αυτό οδηγεί συνήθως σε μοντελοποιήσεις που αποκλίνουν σημαντικά από το πραγματικό σύστημα και εν συνεχεία σε μια αλληλουχία σφαλμάτων στους επακόλουθους υπολογισμούς σχεδιασμού των διεργασιών. Οι προτεινόμενοι αλγόριθμοι παρέχουν την δυνατότητα στο χρήστη να εκτιμήσει εύκολα και απευθείας τις παραμέτρους θερμοδυναμικών μοντέλων πολυσυστατικών συστημάτων και όχι να τις προσεγγίσει μέσω των δυαδικών τους παραμέτρων, πετυχαίνοντας έτσι μια πιο ρεαλιστική πρόρρηση και μοντελοποίηση του υπό μελέτη συστήματος, με μικρότερα σφάλματα και υπολογισμούς σχεδιασμού μεγαλύτερης αξιοπιστίας.

Τέλος, στην παρούσα εργασία αποδείχθηκε η σημαντικότητα και χρησιμότητα των στοχαστικών αλγορίθμων σε προβλήματα ολικής βελτιστοποίησης. Η χρήση εξελικτικών

μεθοδολογιών βελτιστοποίησης όπως οι γενετικοί αλγόριθμοι αποτελούν ικανό εργαλείο στην επίλυση περίπλοκων προβλημάτων και στον εντοπισμό του ολικού ακροτάτου. Οι γενετικοί αλγόριθμοι παρουσίασαν σημαντική υπεροχή και αποτελεσματικότητα ως προς τις λύσεις τους έναντι των ντετερμινιστικών. Η παρούσα μελέτη, μέσα από τους υπολογιστικούς πειραματισμούς που παρουσιάστηκαν, έδειξε την ισχύ των εσωτερικών παραμέτρων βαθμονόμησης ενός γενετικού αλγορίθμου στη συνέπεια και ποιότητα των αποτελεσμάτων που μπορεί να παρουσιάσει. Η χρήση των προτεινόμενων προσαρμοστικών τεχνικών στους γενετικούς τελεστές του προτεινόμενου αλγορίθμου και ιδιαίτερα, στην περιοχή επιλογής ξένης λύσης κατά τον τελεστή της μετάλλαξης, αποδείχθηκε ζωτικής σημασίας για την εύρεση του ολικού ακροτάτου.

Επίσης με την κατασκευή και εφαρμογή του υβριδικού αλγορίθμου, διαπιστώνεται ότι, με την προσεκτική συσσωμάτωση στοχαστικών και ντετερμινιστικών μεθοδολογιών μπορούν να αξιοποιηθούν πλεονεκτήματα και των δύο προσεγγίσεων. Πρέπει όμως, όπως διαπιστώθηκε να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την κατασκευή ενός υβριδικού σχήματος στην συχνότητα εφαρμογής και το βάρος του αποτελέσματος που προκύπτει από κάθε μέθοδο, για να αποφευχθεί η εκδήλωση των αδυναμιών της κάθε μεθόδου όπως πρόωρη σύγκλιση και εγκλωβισμός σε τοπικά ελάχιστα. Στον προτεινόμενο υβριδικό αλγόριθμο επιστρατευτήκαν προσαρμοστικές τεχνικές στα κριτήρια τερματισμού για να εξασφαλιστεί η ομαλή σύγκλιση, ενώ χρησιμοποιήθηκαν περιοδικοί περιορισμοί για την ρύθμιση της συχνότητας εφαρμογής της κάθε μεθόδου.

Η αξιοποίηση των προτεινόμενων αλγορίθμων στο σχεδιασμό, έλεγχο και ρύθμιση των διεργασιών διαχωρισμού μέσω της μοντελοποίησης ισορροπίας φάσεων μπορεί να οδηγήσει σε μια πιο ρεαλιστική πρόβλεψη των απαιτούμενων συνθηκών της πραγματικής διεργασίας και της συμπεριφοράς των συστατικών του υπό μελέτη προβλήματος. Επακόλουθο του πιο σωστού σχεδιασμού, είναι η επιτυχής εκτίμηση της απαιτούμενης επένδυσης, η αποφυγή περιττών εξόδων στον εξοπλισμό και σπατάλη πρώτων υλών και ενέργειας.

Βιβλιογραφία:

- [1] W. R. Esposito and C. A. Floudas, “Global optimization in parameter estimation of nonlinear algebraic models via the error-in-variables approach,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 5, pp. 1841–1858, 1998.
- [2] C. Y. Gau, J. F. Brennecke, and M. A. Stadtherr, “Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 168, no. 1, pp. 1–18, 2000.
- [3] V. H. Alvarez, R. Larico, Y. Ianos, and M. Aznar, “Parameter estimation for VLE calculation by global minimization: the genetic algorithm,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 2, pp. 409–418, 2008.
- [4] A. Bonilla-Petriciolet, U. I. Bravo-Sánchez, F. Castillo-Borja, J. G. Zapiain-Salinas, and J. J. Soto-Bernal, “The performance of simulated annealing in parameter estimation for vapor-liquid equilibrium modeling,” *Brazilian J. ...*, vol. 24, no. 01, pp. 151–162, 2007.
- [5] D. P. Tassios, *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993.
- [6] J. H. Hildebrand, “The term ‘Regular Solution’ [1],” *Nature*, vol. 168, no. 4281. p. 868, 1951.
- [7] H. Renon and J. M. Prausnitz, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures,” *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, Jan. 1968.
- [8] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, “6.11 Wilson, NRTL, and UNIQUAC Equations,” *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. pp. 260–261, 1999.
- [9] G. M. Schneider, “J. M. Prausnitz: Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1969. 523 Seiten Preis: 145 s,” *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 74, no. 3, pp. 308–308, Mar. 1970.
- [10] G. M. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130, Jan. 1964.

- [11] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems,” *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, Jan. 1975.
- [12] J. . Rowlinson, “Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 2, no. 1, 1970.
- [13] N. Silverman and D. Tassios, “Prediction of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium with the Wilson Equation: Effect of the Minimization Function and of the Quality of Binary Data,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 23, no. 3, pp. 586–589, 1984.
- [14] S. Boyd and L. Vandenberghe, *Convex Optimization*, vol. 25, no. 3. 2010.
- [15] A. Beck, *Introduction to Nonlinear Optimization: Theory, Algorithms, and Applications with MATLAB*. 2014.
- [16] H. Zhang, A. Bonilla-Petriciolet, and G. P. Rangaiah, “A review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations,” *open Thermodyn. J.*, vol. 5, no. 1, pp. 71–92, 2011.
- [17] “Classical Optimization Techniques,” in *Engineering Optimization*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 63–118.
- [18] L. R. Foulds, “Classical Optimization,” Springer, New York, NY, 1981, pp. 257–309.
- [19] S. K. Mishra and G. Giorgi, *Invexity and optimization*. Springer, 2008.
- [20] I. A. C. P. Espírito Santo, L. Costa, A. M. A. C. Rocha, M. A. K. Azad, and E. M. G. P. Fernandes, “On Challenging Techniques for Constrained Global Optimization,” 2013, pp. 641–671.
- [21] T. F. Coleman and Y. Li, “On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds,” *Math. Program.*, vol. 67, no. 1–3, pp. 189–224, 1994.
- [22] M. F. Møller, “A scaled conjugate gradient algorithm for fast supervised learning,” *Neural Networks*, vol. 6, no. 4, pp. 525–533, 1993.
- [23] I. Zelinka, V. Snášel, and A. Abraham, *Handbook of optimization : from classical to modern approach*. Springer, 2013.
- [24] P. M. Pardalos, H. E. Romeijn, and H. Tuy, “Recent developments and trends in global optimization,” *J. Comput. Appl. Math.*, vol. 124, no. 1–2, pp. 209–228, 2000.

- [25] I. Zelinka, V. Snášel, and A. Abraham, *Handbook of optimization : from classical to modern approach*. Springer, 2013.
- [26] C. Blum and A. Roli, “Metaheuristics in combinatorial optimization: overview and conceptual comparison,” *ACM Comput. Surv.*, vol. 35, no. 3, pp. 189–213, 2003.
- [27] M. C. Ferris, “Line search methods,” *Numer. Optim.*, 2006.
- [28] X. Κυρανούδης, *Μηχανική Συστημάτων Εφοδιαστικής Διαχείρισης*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2005.
- [29] M. A. Cauchy, “Méthode générale pour la résolution des systèmes d'équations simultanées *,” *Comptes Rendus Hebd. Séances Acad. Sci. OCI*, vol. 25, no. 10383, pp. 536–538.
- [30] C. Lemaréchal, “Cauchy and the Gradient Method,” 2010.
- [31] J. J. More, “Levenberg. Marquardt Algorithm: Implementation and Theory,” in *Numerical analysis*, 1977.
- [32] K. Levenberg, “A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares,” in *Quart. Appl. Math.*, 1944.
- [33] M. A. Luersen and R. Le Riche, “Globalized nelder-mead method for engineering optimization,” in *Computers and Structures*, 2004.
- [34] J. A. Nelder and R. Mead, “A Simplex Method for Function Minimization,” *Comput. J.*, 1965.
- [35] C. G. BROYDEN, “The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations,” *IMA J. Appl. Math.*, vol. 6, no. 1, pp. 76–90, 1970.
- [36] R. Fletcher, “A new approach to variable metric algorithms,” *Comput. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 317–322, Mar. 1970.
- [37] D. Goldfarb, “A family of variable-metric methods derived by variational means,” *Math. Comput.*, vol. 24, no. 109, pp. 23–23, Jan. 1970.
- [38] D. F. Shanno, “Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization,” *Math. Comput.*, vol. 24, no. 111, pp. 647–647, Sep. 1970.
- [39] W. R. Esposito and C. A. Floudas, “Deterministic global optimization in nonlinear

- optimal control problems,” *J. Glob. Optim.*, vol. 17, pp. 97–126, 2000.
- [40] W. A. Wakeham, R. P. Stateva, A. Wakeham William, and P. Stateva Roumiana, “Numerical Solution of the Isothermal, Isobaric Phase Equilibrium Problem,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 1–2, pp. 1–56, 2004.
- [41] D. V. Nichita, S. Gomez, and E. Luna, “Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 12, pp. 1703–1724, 2002.
- [42] M. Mitchell, “An introduction to genetic algorithms,” *Comput. Math. with Appl.*, vol. 32, no. 6, p. 133, 1996.
- [43] D. E. (David E. Goldberg and D. E., *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., 1989.
- [44] C. Darwin, *On the Origin of the Species*, vol. 5. 1859.
- [45] J. Holland, *Adaption in Natural and Artificial Systems*, vol. 11. 1975.
- [46] R. M. Friedberg, “A learning machine: Part I,” *IBM J. Res. Dev.*, vol. 2, no. 1, pp. 2–13, 1958.
- [47] L. D. Davis and M. Mitchell, “Handbook of Genetic Algorithms,” *VAN NOSTRAND REINHOLD*, vol. 15, no. 1, pp. 4–6, 1991.
- [48] D. A. Coley, *An Introduction to Genetic Algorithms for Scientists and Engineers*. WORLD SCIENTIFIC, 1999.
- [49] D. E. Goldberg and J. H. Holland, “Genetic Algorithms and Machine Learning,” *Mach. Learn.*, vol. 3, no. 2/3, pp. 95–99, 1988.
- [50] Z. Michalewicz, “Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs,” *Computational Statistics & Data Analysis*, vol. 24, no. 3. pp. 372–373, 1996.
- [51] Z. Drezner and T. Drezner, “Genetic Algorithms,” *Biomimetics*, pp. 157–175, 2005.
- [52] T. Bäck and H.-P. Schwefel, “An Overview of Evolutionary Algorithms for Parameter Optimization,” *Evol. Comput.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–23, 1993.
- [53] M. Mitchell, “An Introduction to Genetic Algorithms (Complex Adaptive Systems),” *MIT Press*, p. 221, 1998.
- [54] A. Alexandridis, P. Patrinos, H. Sarimveis, and G. Tsekouras, “A two-stage evolutionary

- algorithm for variable selection in the development of RBF neural network models,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 75, no. 2, pp. 149–162, 2005.
- [55] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, “Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions,” *SIAM J. Optim.*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, Jan. 1998.
- [56] J. Gmehling, U. Onken, and W. (Wolfgang) Arlt, *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Dechema, 1977.
- [57] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright, “Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions,” *SIAM J. Optim.*, vol. 9, no. 1, pp. 112–147, Jan. 1998.
- [58] D. W. Marquardt, A. N. A. For, E. Of, and N. Parameters, “An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters,” *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 1963.
- [59] R. K. Brayton, G. D. Hachtel, S. W. Director, and L. M. Vidigal, “A New Algorithm for Statistical Circuit Design Based on Quasi-Newton Methods and Function Splitting,” *IEEE Trans. Circuits Syst.*, 1979.
- [60] A. C. W. Grace, “Computer-Aided Control System Design Using Optimization Techniques,” University of Wales, Bangor, Gwynedd, UK, 1983.
- [61] H. Schjaer-Jacobsen and K. Madsen, “Algorithms for worst-case tolerance optimization,” *IEEE Trans. Circuits Syst.*, 1979.
- [62] S. P. Han, “A globally convergent method for nonlinear programming,” *J. Optim. Theory Appl.*, 1977.
- [63] M. J. D. Powell, “A fast algorithm for nonlinearly constrained optimization calculations,” Springer, Berlin, Heidelberg, 1978, pp. 144–157.
- [64] N. Calvar, A. Domínguez, and J. Tojo, “Vapor-liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol + water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 235, no. 2, pp. 215–222, 2005.