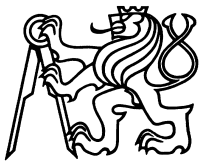
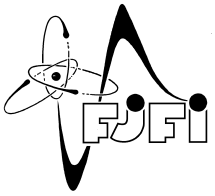


České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Intervalová analýza a její použití pro rešení problému fázové stability

Interval analysis and its application for solving the phase stability problem

Bakalářská práce

Autor: **Jan Fejtek**

Vedoucí práce: **doc. Ing. Jiří Mikyška, Ph.D.**

Akademický rok: 2019/2020

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra: matematiky

Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student:	Jan Fejtek
Studijní program:	Aplikace přírodních věd
Obor:	Matematická informatika
Název práce (česky):	Intervalová analýza a její použití pro řešení problému fázové stability
Název práce (anglicky):	Interval analysis and its application for solving the phase stability problem

Pokyny pro vypracování:

1. Proveďte rešerši literatury v oblasti termodynamiky vícesložkových směsí a seznamte se s úlohou testování fázové stability vícesložkové směsi.
2. Na základě získaných poznatků zformulujte kritérium fázové stability (tzv. TPD funkci) pro systém popsaný pomocí teploty, objemu a látkových množství jednotlivých komponent.
3. Seznamte se s metodami intervalové analýzy, zejména s intervalovou aritmetikou a intervalovou Newtonovou metodou a navrhněte numerický algoritmus pro hledání globálního minima funkce TPD.
4. Navržený algoritmus implementujte a testujte na vhodných modelových příkladech. Diskutujte zejména časovou a paměťovou náročnost algoritmu.
5. Na základě získaných poznatků popište svoji zkušenost s využitím metod intervalové analýzy pro řešení problému fázové stability a diskutujte možnosti dalšího vylepšování Vámi testovaného algoritmu.

Doporučená literatura:

1. R. E. Moore, R. B. Kearfott, M. J. Cloud, Introduction to interval analysis. SIAM, Philadelphia, 2009.
2. A. Firoozabadi, Thermodynamics and applications of hydrocarbon energy production, McGraw Hill Education, New York, 2015
3. J. Mikyška, A. Firoozabadi, Investigation of mixture stability at given volume, temperature, and number of moles. Fluid Phase Equilibria, 321, 2012, 1–9.
4. J. Z. Hua, J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr, Reliable computation of phase stability using interval analysis: Cubic equation of state models. Computers & Chemical Engineering, 22(9), 1998, 1207-1214.
5. J. Z. Hua, J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr, Enhanced interval analysis for phase stability: Cubic equation of state models. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37(4), 1998, 1519-1527.
6. A.T. Souza, L. Cardozo-Filho, F. Wolff, R. Guirardello, Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 23(1), 2006, 117–124.

Jméno a pracoviště vedoucího bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Mikyška, Ph.D.
FJFI ČVUT v Praze, Katedra matematiky, Trojanova 13, 120 00 Praha 2

Jméno a pracoviště konzultanta:

Datum zadání bakalářské práce: 31.10.2018

Datum odevzdání bakalářské práce: 8.7.2019

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

V Praze dne 23. října 2018

.....
garant oboru

.....
vedoucí katedry

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
-1-

.....
děkan

Poděkování:
Chtěl bych zde poděkovat především svému školiteli panu docentu Jiřímu Mikyškovi za pečlivost, ochotu, vstřícnost a odborné i lidské zázemí při vedení mé bakalářské práce.

Čestné prohlášení:
Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechnu použitou literaturu.

V Praze dne 12. července 2020 Jan Fejtek

Název práce:

Intervalová analýza a její použití pro rešení problému fázové stability

Autor: Jan Fejtek

Obor: Matematická Informatika

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Jiří Mikyška, Ph.D.
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Katedra matematiky, Trojanova 13, 120 00 Praha 2

Abstrakt: Cílem této práce je navrhnout spolehlivý algoritmus testující fázovou stabilitu vícesložkových směsi a otestovat jej. Nejdříve formulujeme kritérium fázové stability vícesložkové směsi za konstantní teploty, objemu a látkových množství s využitím Helmholtzovy volné energie. Fázová stabilita je testována nalezením hodnoty globálního minima funkce TPD. Navrhneme teoretický algoritmus založený na metodě větví a mezí a intervalové aritmetice, který bude numericky hledat hodnotu globálního minima funkce TPD. Implementaci tohoto algoritmu otestujeme na modelových příkladech. Prostudujeme jeho výstupy, omezení, rychlost a paměťovou náročnost.

Klíčová slova: Fázová stabilita, Helmholtozova volná energie, Intervalová aritmetika, Metoda větví a mezí, TPD funkce, VT-stabilita

Title:

Interval analysis and its application for solving the phase stability problem

Author: Jan Fejtek

Abstract: The aim of this work is to design a reliable algorithm for testing the phase stability of multi-component mextures and to test it. First, we formulate a critetion of phase stability of a multi-component mixture at constant temperature, volume and moles using the Helmholtz free energy. The phase stability is tested by finding the global minimum value of the *Tangent plane distance* (TPD) function. We design a theoretical algorithm based on the branch and bound method and interval arithmetics. It will be used to find the global minimum value of the TPD function. We will test the implementation of this algorithm on model examples. We study its outputs, limitations, speed and memory demands.

Key words: Branch and bound method, Helmholtz free energy, Interval arithmetics, Phase stability, Tangent plane distance function, VT-stability

Obsah

Úvod **5**

1 Matematická formulace problému fázové stability **6**
1.1 Matematický popis fázové stability 6
1.2 Popis směsi 9

2 Úvod do intervalové aritmetiky **11**
2.1 Intervalová aritmetika 11
2.2 Metody větví a mezí 14

3 Algoritmus testování fázové stability **16**
3.1 Intervalové odhady funkce TPD 16
3.2 Teoretická konstrukce algoritmu 18
3.3 Implementace algoritmu 20

4 Testování algoritmu **23**
4.1 Testované příklady 23
4.2 Rozbor pozorovaných vlastností algoritmu 29

Závěr **33**

Úvod

Cílem této práce je zformulovat podmínku fázové stability směsí, navrhnout numerický algoritmus používající intervalovou aritmetiku na testování fázové stability, otestovat jeho implementaci na modelových případech, popsat jeho chování a diskutovat možná zlepšení.

Motivací této práce jsou omezení mnoha v praxi používaných postupů testování fázové stability. Tato práce je zaměřena na podmínku stability využívající funkci TPD. Tato podmínka umožní úlohu fázové stability řešit pomocí globálních optimalizačních metod. Mnoho postupů testování fázové stability hledá pouze lokální extrémy, v některých případech proto nemusí být spolehlivé. Cílem této práce je vytvoření zaručeně spolehlivé metody testující fázovou stabilitu i za cenu toho, že bude pomalá.

Studovány budou směsi popsané objemem, teplotou a látkovými množstvími, jejichž chování je popsáno Pengovou a Robinsonovou stavovou rovnicí. Pro tyto směsi bude formulována podmínka fázové stability pomocí funkce TPD. Následně bude navržen algoritmus založený na metodě větví a mezí využívající intervalovou aritmetiku pro hledání globálního minima funkce. Algoritmus bude implementován a otestován na několika modelových příkladech.

Práce je rozdělena na 4 části:

- V první části je zformulována podmínka fázové stability pomocí tzv. TPD funkce.
- Ve druhé části je zaveden matematický aparát, který bude použit na testování této podmínky fázové stability.
- Ve třetí části je vytvořen algoritmus využívající matematický aparát z druhé části pro testování podmínky stability.
- Ve čtvrté části jsou diskutovány testy algoritmu na modelových příkladech.

Kapitola 1

Matematická formulace problému fázové stability

V této kapitole bude matematicky popsána úloha testování fázové stability vícesložkové směsi za konstantního objemu, teploty a látkových množství. Kapitola je rozdělena na 2 podkapitoly. První podkapitola je zaměřena na matematickou formulaci kritéria fázové stability, 2. podkapitola obsahuje popis směsi, jejíž fázová stabilita je testována.

1.1 Matematický popis fázové stability

V závislost na složení směsi a okolních podmínkách se směs může nacházet v jedné nebo více fázích. Podmínka fázové stability bude vytvořena postupem ekvivaletním postupu provedeném v článcích [2], [3], [6] a [8]. Pro odvození podmínky fázové stability použijeme Helmholtzovu volnou energii, směs proto popíšeme pomocí teploty T, objemu V a látkových množství $N_1, ..., N_n$, kde n je počet komponent směsi. Budeme předpokládat, že teplota T je konstantní. Stabilní může být pouze fáze, při níž má směs nejnižší možnou volnou energii pro dané koncentrace složek. Pokud nějaké jiná fáze má menší volnou energii než fáze, ve které se směs v daný okamžik nachází, může dojít k samovolné změně fáze části směsi a směs není fázově stabilní.

Pro popis fázové stability použijeme Helmholtzovu volnou energii A, pro konkrétní fázi definovanou vztahem

$$A = -pV + \sum_{i=1}^{n} N_i \mu_i, \tag{1.1}$$

kde $p = p(V, T, N_1, ..., N_n)$ je tlak popsaný stavovou rovnicí a $\mu_i = \mu_i(V, T, N_1, ..., N_n)$ je chemický potenciál i-té složky směsi. Energie jednofázové směsi jde zapsat jako

$$A^1 = A(V, T, N_1, ..., N_n).$$

Energii dvoufázové směsi vzniklé z popsané jednofázové směsi odloučením zárodku nové fáze o objemu V', teplotě T a koncentracích $N'_1, ..., N'_n$ jde analogicky zapsat ve tvaru

$$A^2 = A(V', T, N'_1, ..., N'_n) + A(V - V', T, N_1 - N'_1, ..., N_n - N'_n).$$

Lze předpokládat, že pokud směs není fázově stabilní, nejdříve okolo kondenzačního jádra vznikne malá oblast s jinou fází, proto stačí sledovat malé $V', N'_1, ..., N'_2$. Člen $A(V - V', T, N_1 - N'_1, ..., N_n - N'_n)$ pak jde rozepsat pomocí Taylorova rozvoje jako

$$A(V-V',T,N_1-N_1',...,N_n-N_n') = A(V,T,N_1,...,N_n) - \frac{\partial A}{\partial V}(V,T,N_1,...,N_n)V'$$
$$- \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial A}{\partial N_i}(V,T,N_1,...,N_n)N_i' + R_1(V',T,N_1',...,N_n'),$$

kde $R_1(V',T,N_1',...,N_n')$ je zbytek Taylorova rozvoje. Směs je nestabilní, pokud $A^2 - A^1 < 0$ pro nějaké $V', N_1', ..., N_n'$.
Označme $\Delta A = A^2 - A^1$ a rozepišme jej

$$\Delta A = A^2 - A^1 = A(V',T,N_1',...,N_n') - \frac{\partial A}{\partial V}(V,T,N_1,...,N_n)V' - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial A}{\partial N_i}(V,T,N_1,...,N_n)N_i'$$
$$+ R_1(V',T,N_1',...,N_n')$$

Dosazením vztahů $p = -\frac{\partial A}{\partial V}$ a $\mu_i = \frac{\partial A}{\partial N_i}$ dostaneme

$$\Delta A = A(V',T,N_1',...,N_n') + pV' - \sum_{i=1}^{n} \mu_i(V,T,N_1,...,N_n)N_i' + R_1(V',T,N_1',...,N_n') \tag{1.2}$$

Vyjádříme tlak p z Helmholtzovy volné energie A (1.1)

$$p = -\frac{\partial A}{\partial V}(V,T,N_1,...,N_n) = -\frac{A(V,T,N_1,...,N_n)}{V} + \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{n} N_i\mu_i(V,T,N_1,...,N_n),$$

dosadíme jej do (1.2), pak dostaneme

$$\Delta A = A(V',T,N_1',...,N_n') - \frac{V'}{V}A(V,T,N_1,...,N_n) + \sum_{i=1}^{n} \mu_i(V,T,N_1,...,N_n)(\frac{V'}{V}N_i - N_i')$$
$$+ R_1(V',T,N_1',...,N_n').$$

Tuto rovnici vydělíme objemem V' a dostaneme rovnici

$$\frac{\Delta A}{V'} = \frac{A(V',T,N_1',...,N_n')}{V'} - \frac{A(V,T,N_1,...,N_n)}{V} + \sum_{i=1}^{n} \mu_i(V,T,N_1,...,N_n)(\frac{N_i}{V} - \frac{N_i'}{V'})$$
$$+ \frac{R_1(V',T,N_1',...,N_n')}{V'}. \tag{1.3}$$

Nyní podrobněji rozebereme výrazy vystupující v této rovnici a její význam. Funkce $A(V,T,N_1,...,N_n)$ je homogenní funkce 1. stupně v proměnných $V, N_1, ..., N_n$ (viz [1]), platí tedy

$$A(V,T,N_1,...,N_n) = VA(1,T,\frac{N_1}{V},...,\frac{N_n}{V}).$$

To nám umožňuje definovat hustotu Helmholtzovy volné energie pomocí koncentrací složek směsi

$$c_i = \frac{N_i}{V}$$

jako

$$a(T, c_1, ..., c_n) = A(1, T, c_1, ...c_n) = \frac{1}{V}A(V, T, N_1, ..., N_n).$$

Fázové změny začínají okolo kondenzačního jádra, nejdříve v mikroskopické oblasti. Předpokládáme proto, že rozhodující pro vznik nové fáze je chování pro velmi malé objemy, tedy V' a $N'_1, ..., N'_n$ budou při vzniku nové fáze malé. Budeme studovat limitní chování limitní chování rovnice (1.3) v proměnné V', jinými slovy hodnotu $\lim_{V'\to 0} \frac{\Delta A}{V'}$. Za předpokladu, že $N'_i = c'_i V'$, kde c'_i jsou koncentrace složek nové fáze, platí

$$\frac{1}{V'}R_1(V', T, N'_1, ..., N'_n) = R_1(V', T, c'_1, ..., c'_n),$$

a $\lim_{V'\to 0} \frac{1}{V'}R_1(V', T, N'_1, ..., N'_n) = 0$.
Limitním přechodem pro $V' \to 0$ dostaneme rovnici (1.3) do tvaru

$$\lim_{V'\to 0} \frac{\Delta A}{V'} = a(T, c'_1, ..., c'_n) - a(T, c_1, ..., c_n) + \sum_{i=1}^{n} \mu_i(T, c_1, ..., c_n)(c_i - c'_i).$$

Zavedeme vektory $\boldsymbol{c} = (c_1, ..., c_n)^T$, $\boldsymbol{c'} = (c'_1, ..., c'_n)^T$ a $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}) = (\mu_1(c_1, ..., c_n), ..., \mu_n(c_1, ..., c_n))^T$. Potom můžeme rovnici (1.3) přepsat do tvaru

$$\lim_{V'\to 0} \frac{\Delta A}{V'} = a(T, \boldsymbol{c'}) - a(T, \boldsymbol{c}) + (\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c'}) \cdot \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}).$$

Poznámka. Pokud je teplota konstantní, bude vynechána v argumentech funkcí na ní závislých.

Definice 1.1.1. Nechť máme n-složkovou směs o teplotě T s vektorem koncentrací složek $\boldsymbol{c}^*$. Nechť dále pro vektor koncentrací $\boldsymbol{c}$ máme definované $a(\boldsymbol{c})$, $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c})$. Potom zavedeme funkci TPD vztahem

$$TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c}) = a(\boldsymbol{c}) - [a(\boldsymbol{c}^*) + (\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)],$$

kde $\boldsymbol{c}^*$ je koncentrace, jejíž stabilitu testujeme.

Věta 1.1.1. *Směs je nestabilní právě tehdy, když existuje přípustné $\boldsymbol{c}$ takové, že $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c}) < 0$.*

Důkaz. Funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ vznikla přeznačením podmínky stability, věta je přímým důsledkem jejího odvození. □

Poznámka. Název TPD (Tangent Plane Distance – „Vzdálenost tečné roviny“) vychází z tvaru funkce. Vztah $y = a(\boldsymbol{c}^*) - (\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^*)\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)$ je rovnice nadroviny tečné k $a(\boldsymbol{c}^*)$ v bodě $\boldsymbol{c}$, její pravá strana je odečtena od $a(\boldsymbol{c})$.

Poznámka. Tato věta nám dává způsob, jak testovat stabilitu směsi. Protože směs je nestabilní právě tehdy, když existuje $\boldsymbol{c}$ takové, že $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c}) < 0$, stačí nám najít globální minimum funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Pokud je záporné, směs je nestabilní, pokud je rovno 0, směs je stabilní. Kladné být nemůže, protože $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c}^*) = 0$ pro každou $\boldsymbol{c}^*$. Použitím této věty je úloha testování stability převedena na úlohu hledání globálního minima funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$.

1.2 Popis směsi

Testovány jsou směsi za konstantního celkového objemu, teploty a látkových množství (tzv. VT-stabilita). Podmínka fázové stability byla odvozena pro libovolný pevný objem a je na něm nezávislá. To nám umožňuje testovat fázovou stabilitu s omezením na zvolenou jednotku objemu. $V, T, \boldsymbol{N}$ popis můžeme převést na $T, \boldsymbol{c}$ popis a použít kritérium stability definované pomocí TPD funkce.

Tato práce je zaměřena na směsi popsané Pengovou a Robinsonovou stavovou rovnicí. Výpočet hodnot jejích parametrů je převzat z [1]. V [1] je tlak vyjádřen implicitně pomocí teploty T a molárního objemu v vztahem

$$\left[p + \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}\right](v-b) = RT$$

Parametry a a b závisí na zvolené směsi. Pro potřeby této práce je názornější formulace pomocí teploty T a koncentrace c. Rovnice v těchto proměnných má tvar

$$p^{PR}(c) = \frac{cRT}{1-bc} - \frac{ac^2}{1+2bc-b^2c^2}$$

Podmínkou pro platnost této stavové rovnice je $bc < 1$. Tato formulace je platná pro čisté látky a po vhodném zavedení a, b lze rovnice ve formálně stejném tvaru zobecnit i pro směsi látek popsaných touto rovnicí. Parametry jsou pro čistou látku popsány vztahy

$$b = 0,07780\frac{RT_c}{p_c},$$

$$a(T) = 0,45724\frac{R^2T_c^2}{p_c}\alpha,$$

kde $\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{\frac{1}{2}})\right]^2$ a

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

pro uhlovodíky s ω od 0 do 0,5. V těchto vzorcích jsou T_c kritická teplota, p_c kritický tlak, ω je acentrický faktor a T_r je relativní teplota, $T_r = \frac{T}{T_c}$. Pro vícesložkové směsi se nejdříve spočítají $a(T)$ a b jednotlivých složek, následně jsou z nich vytvořeny matice $\mathbb{A}$ a vektor $\boldsymbol{b}$. Vektor $\boldsymbol{b}$ je definován vztahem

$$\boldsymbol{b} = (b_1, ..., b_n)^T$$

a z parametrů a jednotlivých složek je vytvořena matice $\mathbb{A}$ rozměru $n \times n$, definovaná po složkách

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij})a_i^{\frac{1}{2}}a_j^{\frac{1}{2}},$$

kde a_i a a_j jsou koeficienty $a(T)$ i-té a j-té složky, δ_{ij} jsou interakční koeficienty pro dané 2 složky, o kterých předpokládáme, že jsou nezávislé na ostatních složkách, koncentracích a teplotě. Potom pro vektor koncentrací $\boldsymbol{c} = (c_1, ..., c_n)$ můžeme ve stavové rovnici ztotožnit následující výrazy:

$$bc = \sum_{i=1}^{n} b_i c_i = \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c},$$

$$ac^2 = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i c_j a_{ij} = \boldsymbol{c}^T \mathbb{A} \boldsymbol{c}.$$

S takto definovanými výrazy a, b, bc, a ac^2 lze Pengovu a Robinsonovu rovnici zobecnit pro směsi a použít ve formálně stejném tvaru.
Hustota volné energie $a(T, c_1, ..., c_n)$ a chemické potenciály $\mu_i(T, c_1, ..., c_n)$ jsou odvozeny ze stavové rovnice. Přípustné koncentrace zmíněné v definici funkce TPD jsou koncentrace, pro které je definována stavová rovnice.

Vztahy popisující $a(\boldsymbol{c})$ a $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c})$ jsou převzaty z [5]. V [5] jsou odvozeny jako jedna z jejich možných formulací. Pro potřeby této práce bude pouze ověřeno, že odpovídají Pengově a Robinsonově stavové rovnici.

Pro směsi popsané Pengovou a Robinsonovou stavovou rovnicí platí:

$$a^{PR}(\boldsymbol{c}) = RT \sum_{i=1}^{n} c_i \ln \frac{c_i}{c_i*} - cRT \ln(1 - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}) + \frac{\boldsymbol{c}^T \mathbb{A} \boldsymbol{c}}{2\sqrt{2}\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \ln \left| \frac{1 + \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}{1 - \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \right|$$

$$\begin{aligned} \mu_i^{PR}(\boldsymbol{c}) = RT\left(\frac{1 - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c} + cb_i}{1 - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}\right) + RT \ln \frac{c_i}{c_{0,i}} - RT \ln(1 - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}) - \frac{\boldsymbol{c}^T \mathbb{A} \boldsymbol{c} b_i}{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}(1 + 2\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c} - (\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c})^2)} + \\ \frac{2\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}(\mathbb{A}\boldsymbol{c})_i - \boldsymbol{c}^T \mathbb{A} \boldsymbol{c} b_i}{2\sqrt{2}(\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c})^2} \ln \left| \frac{1 + \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}{1 - \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \right| \end{aligned} \tag{1.4}$$

Dosazením těchto $a^{PR}(\boldsymbol{c})$ a $\mu^{PR}(\boldsymbol{c})$, kde $\boldsymbol{\mu}^{PR}(\boldsymbol{c}) = (\mu_1(\boldsymbol{c}), ..., \mu_n(\boldsymbol{c}))^T$, do TPD lze testovat fázovou stabilitu zvolené směsi.
Dosazením $a^{PR}(\boldsymbol{c})$ a $\mu^{PR}(\boldsymbol{c})$ do vztahu

$$p = \sum_{k=1}^{n} c_k \mu_k - a$$

dostaneme Pengovu a Robinsonovu stavovou rovnici. Skutečně se jedná o vyjádření hustoty volné energie a chemických potenciálů odpovídající této stavové rovnici.

Kapitola 2

Úvod do intervalové aritmetiky

Zavedením funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je úloha testování stability převedena na úlohu hledání globálního minima funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Derivace $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je rovna $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}) - \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)$, je dobře definovaná uvnitř celého definičního oboru $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$, problém však je s hledáním všech jejích nulových hodnot. Znamená to totiž nalezení všech řešení soustavy n nelineárních rovnic o n neznámých, které se vyskytují v racionálně lomených výrazech a logaritmech. Existují však globální optimalizační metody, které nevyžadují nalezení všech stacionárních bodů. Některé z nich využívají intervalovou aritmetiku, kterou se budeme dále zabývat.

2.1 Intervalová aritmetika

Značení. Reálnou funkcí rozumíme $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$, intervalovou funkcí rozumíme $F : I \to I$, kde $I = \{[a, b]; a, b \in \mathbb{R}, a \leq b\}$ je množina všech uzavřených intervalů.

Intervalová aritmetika je rozšíření standardní aritmetiky na reálných číslech. Místo čísel používá intervaly, formálně se s ní pracuje stejně. Jedná se o aritmetiku na množinách.
V rámci tohoto projektu se dá dobře využít jedna z jejích vlastností. Pokud podmnožinou definičního oboru funkce f je interval I, existuje k ní odpovídající intervalová funkce $F(I)$, jejíž hodnotou je interval J, který je nadmnožinou oboru hodnot funkce $f(I)$. Tento interval J ve většině případů $f(I)$ nadhodnotí (často i výrazně), ale většinou lze získat jednoduchým výpočtem (řádově stejně obtížným, jako spočítat hodnotu f v jednom bodě). To umožňuje omezit hodnotu globálního minima bez nutnosti spočítat funkci f v každém bodě.
Cílem této podkapitoly je vytvořit postup, který umožní přiřadit reálné funkci f vhodnou intervalovou funkci F, a postup umožňující spočítat hodnotu této funkce F. Nejdříve definujeme běžné aritmetické operace.

Definice operátorů sčítání, odčítání, násobení a dělení je převzata z [7]. Množinově jsou definovány následovně:
Nechť X, Y jsou intervaly, potom

$$X + Y = \{x + y; x \in X, y \in Y\}$$
$$X - Y = \{x - y; x \in X, y \in Y\}$$
$$X.Y = \{x.y; x \in X, y \in Y\}$$
$$X/Y = \{x/y; x \in X, y \in Y\}.$$

Pro dělení navíc požadujeme, aby $0 \notin Y$.

Tato definice není vhodná pro aritmetické výpočty, proto ji přeformulujeme do formy vhodnější pro praktické použití. Zavedeme značení mezí intervalu $X = [\underline{X}, \overline{X}]$ a $Y = [\underline{Y}, \overline{Y}]$. Potom sčítání a odčítání má tvar

$$X + Y = [\underline{X} + \underline{Y}, \overline{X} + \overline{Y}],$$

$$X - Y = [\underline{X} - \overline{Y}, \overline{X} - \underline{Y}].$$

Pro násobení potom platí

$$X.Y = [\min(S), \max(S)],$$

kde S = $\{\underline{XY}, \underline{X}\overline{Y}, \overline{X}\underline{Y}, \overline{XY}\}$ a podíl intervalů lze spočítat vztahem

$$X/Y = X.\left(\frac{1}{Y}\right),$$

kde

$$\frac{1}{Y} = \left[\frac{1}{\overline{Y}}, \frac{1}{\underline{Y}}\right].$$

Pro tento vztah předpokádáme $0 \notin J$, jinak nemá smysl.
Reálné číslo x lze ztotožnit s intervalem $[x, x]$. S tímto ztotožněním můžeme v rámci intervalové aritmetiky pracovat formálně stejným způsobem s čísly a intervaly bez nutnosti je rozlišovat. Pro výpočet hodnot funkce TPD_{c^*} budeme potřebovat vícerozměrné intervaly. Formálně se s nimi bude pracovat stejně, jako s vektory reálných čísel.

Definice 2.1.1. Nechť $X_1, ..., X_n$ jsou intervaly. Potom $\boldsymbol{X} = (X_1, ..., X_n)$ je n-rozměrný interval.

Formálně je n-rozměrný interval ekvivalentní vektoru v reálných číslech. Vektor $\boldsymbol{v}$ s n složkami lze ztotožnit s n-rozměrným intervalem $\boldsymbol{V}$ s hodnotou složek $V_i = [v_i, v_i]$ pro $i = 1, ..., n$. Sčítání a odčítání je provedeno po složkách, lze použít standardní skalární součin.

Definice 2.1.2. Nechť $\boldsymbol{X}$ a $\boldsymbol{Y}$ jsou n-rozměrné intervaly. Potom

$$\boldsymbol{X} + \boldsymbol{Y} = (X_1 + Y_1, ..., X_n + Y_n),$$

$$\boldsymbol{X} - \boldsymbol{Y} = (X_1 - Y_1, ..., X_n - Y_n),$$

$$\boldsymbol{X} \cdot \boldsymbol{Y} = \sum_{i=1}^{n} X_i.Y_i$$

Libovolná funkce f, která je definovaná pro každý bod intervalu X, má obor hodnot

$$f(X) = \{f(x); x \in X\}.$$

Intervalovou aritmetiku chceme použít na hledání globálního minima reálné funkce f. Další práce vyžaduje nalézt pro f intervalovou funkci F, která umožní najít extrémy funkce f. V práci [7] byl zaveden pojem intervalového rozšíření funkce.

Definice 2.1.3. Nechť $f(x)$ je reálná funkce a $F(X)$ je intervalová funkce. Pak F je intervalovým rozšířením f, pokud

$$F([x, x]) = f(x).$$

Při použití této definice je zřejmé, že $f(X) \subset F(X)$.
Intervalová aritmetika nám umožňuje spočítat $F(X)$, obecně se však jedná pouze o nadmnožinu $f(x)$, kterou hledáme. $\underline{F(X)}$ je dolní odhad $f(X)$ a $\overline{F(X)}$ je horní odhad $f(X)$. Navíc pro $f(x)$ její intervalové rozšíření $F(X)$ není jednoznačné a 2 různá rozšíření můžou vést k různým odhadům funkce na intervalu. Pro ilustraci těchto vlastností slouží následující příklady: Nechť $X = [-1, 1]$. Potom pro $f(x) = x^2$ platí

$$f(X) = \{x^2; x \in X\} = [0, 1],$$

ale

$$X^2 = X.X = \{x.y; x \in X, y \in X\} = [-1, 1].$$

Pro další demonstrací můžeme použít funkci definovanou vztahem $x(1 - x)$. V reálné aritmetice platí $x(1 - x) = x - x^2$. Dále budeme pracovat s intervalem $X = [0, 1]$. Výraz $X(1 - X) = [0, 1].[0, 1] = [0, 1]$ má jinou hodnotu než výraz $X - X^2 = [0, 1] - [0, 1] = [-1, 1]$. Pro reálnou funkci platí $f(X) = [0, \frac{1}{4}]$.
Problém zde spočívá v nezávislém zpracovávání hodnot, které jsou závislé.

Za pomocí již definovaných operací můžeme zpracovávat pouze polynomiální a racionální lomené funkce. Pro vyšší mocniny nemáme záruku, že naše intervalové odhady nemůžou výrazně nadhodnotit obor hodnot původní reálné funkce. Zadání funkce pomocí mocninné řady (např. jejího Taylorova rozvoje) proto nemusí vést k uspokojivým výsledkům ani v případech, kdy řada pro reálná čísla rychle konverguje. To znamená, že musíme najít jiné způsoby, jak intervalově rozšířit pro nás potřebné funkce. Pokud je funkce spojitá a monotonní, nejvhodnější volba je intuitivní dosazení mezí oboru hodnot.

Definice 2.1.4. Jestliže f je na intervalu $X = (\underline{X}, \overline{X})$ spojitá a monotonní, potom lze zavést intervalové rozšíření funkce f vztahem
$F(X) = [\min\{f(\underline{X}), f(\overline{X})\}, \max\{f(\underline{X}), f(\overline{X})\}] = f(X)$.

Tento vztah lze aplikovat i na funkci po částech spojitou a po částech monotonní. Interval lze rozdělit na podintervaly tak, že na každém z nich bude funkce monotonní. V případě funkce po částech spojité ji opět můžeme studovat na podintervalech, kde je spojitá. Pokud je funkce jen po částech spojitá, její obor hodnot nemusí být interval a potom nutně dojde k rozdělení výpočtu na více podintervalů nebo k potenciálnímu dalšímu nadhodnocení oboru hodnot.
Funkce studované v rámci tohoto textu jsou uvnitř definičního oboru všude spojité, nebude tedy problém s optimalizací řešení nespojitostí.

V rámci tohoto textu budeme využívat operace sčítání, odčítání, násobení a dělení, funkce logaritmus a absolutní hodnota. Logaritmus a absolutní hodnota jsou spojité a po částech monotonní, máme tedy všechny prostředky k jejich zavedení. Dále budeme potřebovat vícerozměrné intervaly.

Poznámka. Definovat absolutní hodnotu vystupující ve vzorcích popisujících $a^{PR}(\boldsymbol{c})$, $\mu_i^{PR}(\boldsymbol{c})$ není nezbytně nutné, protože výrazy, jejichž absolutní hodnota je počítána, jsou pro všechny přípustné koncentrace $\boldsymbol{c}$ nekladné. Vynásobení konstantou -1 je v tomto případě ekvivalentní použití absolutní hodnoty.

Intervalové rozšíření funkce f nám dává odhad jejího oboru hodnot na libovolném intervalu z jejího definičního oboru, pomocí malého počtu jednoduchých aritmetických operací lze omezit její obor hodnot. Tato vlastnost F umožňuje hledat globální extrémy f, aniž by bylo nutné znát všechny lokální extrémy funkce f. Často je nejde všechny snadno najít pomocí reálné aritmetiky, např. v případě, že hledání nulových hodnot derivace vede k řešení složitých rovnic. Pro nalezení globálních extrémů pomocí intervalové aritmetiky je nutné omezit nadhodnocení oboru hodnot f, které vznikne při výpočtu hodnoty jejího intervalového rozšíření F. Projeví se zde hlavně 2 faktory:

- Na menším intervalu obecně dochází k menšímu nadhodnocení.
- Různá intervalová rozšíření stejné funkce způsobují různá nadhodnocení.

Nadhodnocení oboru hodnot f lze redukovat rozdělením zkoumaného intervalu na více podintervalů, na kterých bude f odhadována separátně, a nalezením jiného vhodnějšího intervalového rozšíření, které způsobuje menší nadhodnocení. Oba tyto postupy lze kombinovat.

2.2 Metody větví a mezí

Metoda větví a mezí je obecná iterační globální optimalizační metoda. Tato metoda pracuje na množinách. Její hlavní myšlenka je postupné dělení definičního oboru funkce a vylučování podmnožin, na kterých funkce nenabývá hodnotu hledaného globálního extrému. Algoritmus je převzat z 5. kapitoly [4].

Metoda je použita na hledání extrémů funkce f na jejím definičním oboru M. Vyžaduje horní a dolní odhad hodnoty f pro každou testovanou podmnožinu M. Je použitelná pro hledání globálního minima i maxima. Dále se budeme zabývat jen úlohou hledání globálního minima, které potřebujeme pro testování fázové stability. Pro formulaci algoritmu metody větví a mezí budeme předpokládat, že umíme vytvořit horní a dolní odhady funkce f a že máme předpis umožňující libovolnou podmnožinu M rozdělit na dvě neprázdné podmnožiny.
Dále budeme pro dolní odhad f používat značení $lb(f)$ a pro horní odhad $ub(f)$. Postup metody větví a mezí je následující:

1. Nechť máme množiny $\mathcal{A} = \{M\}$ a $\mathcal{B} = \emptyset$.
2. Každou množinu z $\mathcal{A}$ rozděl na podmnožiny, které vlož do množiny $\mathcal{B}$.
3. Vyprázdni množinu $\mathcal{A}$.
4. $\forall m \in \mathcal{B}$ vytvoř $lb[f(m)]$ a $ub[f(m)]$.
5. Hodnotu nejmenšího z těchto horních odhadů označme S, tato hodnota je horním odhadem hodnoty globálního minima f. Všechny množiny $m \in \mathcal{B}$ takové, že $lb[f(m)] > S$, vyřaď z $\mathcal{B}$. Zbývající prvky množiny $\mathcal{B}$ (platí pro ně, že $lb[f(m)] \leq S$) vlož do množiny $\mathcal{A}$.
6. Pokud je splněna podmínka nalezení globálního minima, ukonči algoritmus.
7. Vyprázdní $\mathcal{B}$.
8. Pokud nebylo nalezeno minimum, vrať se do druhého kroku.

Způsob provedení dělení na podmnožiny, konkrétní odhady a podmínka ukončení závisí na dané úloze a její implementaci. Ideální podmínkou ukončení je stav, kdy horní i dolní odhad globálního minima jsou totožné. Tento stav je ve většině úloh nedosažitelný, proto hledáme globální minimum s omezenou přesností. Za této podmínky stačí omezit rozdíl jeho horního a dolního odhadu pod nějakou hodnotu (v [4] je metoda větví a mezí definována rovnou pro výpočet s omezenou přesností). Na hledané globální minimum můžou být kladeny i další požadavky (např. pro dokázání stability bude kromě hodnoty minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ testováno, jak odlišné jsou koncentrace, na kterých by funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ mohla nabýt minima, od $\boldsymbol{c}^*$).

Hlavní idea této metody je, že na menší množině dokážeme obor hodnot funkce odhadnout přesněji, než na větší. Pokud máme vhodný odhad, postupným dělením M bude f odhadována na zmenšujících

se množinách. Rozsah oboru hodnot na podmnožinách bude menší, než na původní mnnožině, a odhad bude přesnější. Pokud má funkce f globální minimum s, správná implementace této metody postupně vyloučí podmnožiny, na kterých f nenabývá s.

Pokud by bylo nutné hledat globální maximum f, metodu lze převést na hledání minima $-f$ a pokračovat stejným způsobem.

Kapitola 3

Algoritmus testování fázové stability

Značení. V této kapitole je M označení pro definiční obor $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Jedná se o množinu všech koncentrací, pro které jsou $a(\boldsymbol{c})$ a $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c})$ dobře definovány nebo spojitě dodefinovatelné a konečné. V tomto textu budeme předpokládat, že $\boldsymbol{c}^* \in M$, v opačném případě není funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ definovaná a stavová rovnice pro $\boldsymbol{c}^*$ není platná.

Poznámka. Všechny koncentrace $\boldsymbol{c}$ jsou n-rozměrné intervaly koncentrací, testované koncentrace $\boldsymbol{c}^*$ jsou n-rozměrné vektory koncentrací.

V této kapitole bude popsán konkrétní algoritmus testování fázové stability. Nejdříve budou vytvořeny odhady funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})$ pro každou dvojici $\boldsymbol{c}^*$, $\boldsymbol{c}$. Na každém intervalu uvnitř jejího definičního oboru M lze funkci $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ odhadnout použitím intervalové aritmetiky. Pro $\boldsymbol{c}$ taková, že $\boldsymbol{c} \not\subset M$ nebo $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})$ je nedefinovaný výraz (např. dělení intervalem obsahujícím 0), budou vytvořeny odhady využívající vlastnosti funkce na dané podmnožině M.
Tyto odhady budou použity pro vytvoření teoretického algoritmu založeného na metodě větví a mezí pro hledání globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$.
Ve 3. podkapitole bude podrobněji popsána implementace tohoto algoritmu.

3.1 Intervalové odhady funkce TPD

Pro směs popsanou Pengovou a Robinsonovou stavovou rovnicí je definiční obor $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ dán vztahy $\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c} < 1, c_i \geq 0$ pro $i = 1, ..., n$. Tato množina je n-rozměrný simplex, který s výjimkou $n = 1$ není intervalem. Intervalovou aritmetiku proto obecně nelze použít na celém simplexu M. Můžeme ji však použít na každém intervalu $J \subset M$, na kterém $c_i \neq 0$ pro všechna i.
Tvorba odhadů proto založíme na následující myšlence: chceme použít algoritmus implementující metodu větví a mezí na M. Vstupní množinou, na které bude hledáno minimum, bude interval I takový, že $M \subset I$. Pro každý podinterval $J \subset I$ nastane právě 1 ze 3 možností:

- $J \cap M = \emptyset$, potom se jím nebudeme dále zabývat.
- $J \subset M$, použijeme intervalovou aritmetiku.
- $J \cap M \neq \emptyset$, ale $J \not\subset M$, musíme použít nějaký jiný vhodný odhad.

Pokud $J \cap M = \emptyset$, tímto intervalem se nebudeme dále zabývat, intervaly $J \subset M$ zpracujeme pomocí intervalové aritmetiky. V případě, že $J \cap M \neq \emptyset$ a $J \not\subset M$, intervalovou aritmetiku nelze použít ($TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ není definována na části J, na které nemáme definované ani logaritmy a podíly). Pro takové intervaly J musíme vytvořit jiné odhady $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$.

Nejdříve připomeneme vztahy definující $TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c})$ a $a(\boldsymbol{c})$ v Pengově a Robinsonově stavové rovnici:

$$TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c}) = a(\boldsymbol{c}) - \left[a(\boldsymbol{c}^*) + (\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)\right]$$

$$a(\boldsymbol{c}) = RT \sum_{i=1}^{n} c_i \ln \frac{c_i}{c_i*} - cRT \ln(1 - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}) + \frac{\boldsymbol{c}^T \mathbb{A} \boldsymbol{c}}{2\sqrt{2}\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \ln \left| \frac{1 + \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}{1 - \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \right|$$

Ve funkci $TPD_{\boldsymbol{c}*}$ je $a(\boldsymbol{c})$ jediný člen, který není konstantní nebo lineární v $\boldsymbol{c}$. Ostatní členy jsou konstantní nebo lineární, máme jejich minima a maxima. Odhady proto budou zaměřeny na hodnotu $a(\boldsymbol{c})$.

Dříve, než použijeme intervalovou aritmetiku, musíme identifikovat koncentrace $\boldsymbol{c}$, pro které nelze získat odhad $TPD_{\boldsymbol{c}*}$ přímým výpočtem pomocí intervalové aritmetiky.
Simplex obecně nelze rozdělit na konečný počet intervalů, musíme jej překrýt intervalem I takovým, že $M \subset I$. První kategorií koncentrací, pro které nelze $TPD_{\boldsymbol{c}*}$ odhadnout pomocí intervalové aritmetiky, jsou koncentrace $\boldsymbol{c}$ takové, že $\boldsymbol{c} \not\subset M$. Musíme pro ně vytvořit zvláštní odhady neopírající se o intervalovou aritmetiku.
Druhá kategorie koncentrací, pro které nelze $TPD_{\boldsymbol{c}*}$ odhadnout pomocí intervalové aritmetiky, jsou koncentrace $\boldsymbol{c}$ takové, že vzorec $TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c})$ je nedefinovaný výraz. Pro funkci $TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c})$ tato situace nastane, právě když existuje i takové, že $0 \in c_i$ nebo $c_i^* = 0$. Existují-li nulové testované koncentrace c_i^*, jedná se o směs bez těchto komponent a úlohu lze převést na úlohu testování směsi s méně komponentami. Jestliže je vektor koncentrací $\boldsymbol{c}^*$ roven 0, test nemá fyzikální opodstatnění (byla by testována fázová stabilita vakua). V případě, že $0 \in c_i$ pro nějaké i, je nutné vytvořit odhady využívající konkrétní tvar funkce $TPD_{\boldsymbol{c}*}$.

Jediný výraz vyskytující se v $TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c})$, pro který není intervalová aritmetika definovaná pro všechny koncentrace $\boldsymbol{c}$, je $a(\boldsymbol{c})$. Na různých podmnožinách M jsou pro tento člen definovány různé odhady. V dalším textu budeme předpokládat, že odhadujeme $TPD_{\boldsymbol{c}*}$ na $\boldsymbol{c} \subset I$, kde $M \subset I$, $\boldsymbol{c} \cap M \neq \emptyset$.

První člen $a(\boldsymbol{c})$, který odhadneme, je $c_i \ln \frac{c_i}{c_i^*}$. Jedná se o funkci spojitou a po částech monotonní uvnitř intervalu $[0, \frac{1}{b_i}]$ s globálním minimem v bodě $c_i = \frac{c_i^*}{e}$ o hodnotě $-\frac{c_i^*}{e}$. Pro c_i lze v 0 spojitě dodefinovat limitou $\lim_{c_i \to 0} c_i \ln \frac{c_i}{c_i^*} = 0$. Tuto funkci můžeme přesně odhadnout dosazením jejího minima a maxima pro interval koncentrací c_i. Odhady $c_i \ln \frac{c_i}{c_i^*}$ pro (pokud nebude uvedeno jinak) $\overline{c_i} < \frac{1}{b_i}$ jsou následující:

Pokud $\underline{c_i} > 0$ a $\overline{c_i} < \dfrac{c_i^*}{e}$, potom $c_i \ln \dfrac{c_i}{c_i^*} \in \left[\overline{c_i} \ln \dfrac{\overline{c_i}}{c_i^*}, \underline{c_i} \ln \dfrac{\underline{c_i}}{c_i^*}\right]$.

Pokud $\underline{c_i} = 0$ a $\overline{c_i} < \dfrac{c_i^*}{e}$, potom $c_i \ln \dfrac{c_i}{c_i^*} \in \left[\overline{c_i} \ln \dfrac{\overline{c_i}}{c_i^*}, 0\right]$.

Pokud $\underline{c_i} < \dfrac{c_i}{e}$ a $\overline{c_i} > \dfrac{c_i^*}{e}$, potom $c_i \ln \dfrac{c_i}{c_i^*} \in \left[-\dfrac{c_i^*}{e}, \max\{\underline{c_i} \ln \dfrac{\underline{c_i}}{c_i^*}, \overline{c_i} \ln \dfrac{\overline{c_i}}{c_i^*}\}\right]$.

Pokud $\underline{c_i} > \dfrac{c_i}{e}$ a $\overline{c_i} > \dfrac{c_i^*}{e}$, potom $c_i \ln \dfrac{c_i}{c_i^*} \in \left[\underline{c_i} \ln \dfrac{\underline{c_i}}{c_i^*}, \overline{c_i} \ln \dfrac{\overline{c_i}}{c_i^*}\right]$.

Pokud $\underline{c_i} \leq \dfrac{c_i^*}{e}$ a $\overline{c_i} \geq \dfrac{1}{b_i}$, potom $c_i \ln \dfrac{c_i}{c_i^*} \in \left[-\dfrac{c_i^*}{e}, \dfrac{1}{b_i} \ln \dfrac{1}{b_i c_i^*}\right]$.

Pokud $\underline{c_i} > \frac{c_i^*}{e}$ a $\overline{c_i} \geq \frac{1}{b_i}$, potom $c_i \ln \frac{c_i}{c_i^*} \in \left[\underline{c_i} \ln \frac{\underline{c_i}}{c_i^*}, \frac{1}{b_i} \ln \frac{1}{b_i c_i^*}\right]$.

Zavedení těchto odhadů umožňuje odhadnout funkci $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ v případech, že existuje i takové, že $\underline{c_i} = 0$ a $\underline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} > 0$. Vytvoření odhadů pro $\underline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} = 0$ vyžaduje další úpravy.

Jednoduše lze najít horní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}*}$ v blízkosti hranice M, kde $\boldsymbol{bc} = 1$. Protože $\lim_{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\to 1} TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c}) = +\infty$, horní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ u hranic M, kde $\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c} \approx 1$, je roven $+\infty$.

Ve výrazu popisujícím hustotu volné energie

$$a(\boldsymbol{c}) = RT \sum_{i=1}^{n} c_i \ln \frac{c_i}{c_i *} - cRT \ln(1 - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}) + \frac{\boldsymbol{c}^T \mathbb{A} \boldsymbol{c}}{2\sqrt{2}\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \ln \left| \frac{1 + \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}{1 - \sqrt{2} - \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \right|$$

nazveme členy po řadě 1., 2. a 3. člen. Použijeme následující odhady $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ pro J (nazveme je 1. odhad, 2. odhad a 3.odhad):

- Pokud existuje c_i takové, že $\underline{c_i} > 0$, a $\overline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} < 1$, odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je proveden pomocí intervalové aritmetiky a výše uvedeného odhadu $c_i \ln \frac{c_i}{c_i^*}$.

- Pokud $\overline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} \geq 1$, horní odhad pro $a(\boldsymbol{c})$ je $+\infty$, vytváříme dolní odhad. Odhad prvního členu už máme, třetí člen lze zespodu odhadnout 0 a druhý člen lze odhadnout jeho nejmenší hodnotou pro zkoumaný interval (dosazením $\underline{\boldsymbol{c}}$). S tímto odhadem $a(\boldsymbol{c})$ lze vytvořit dolní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ na daném intervalu.

- Pokud $\overline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} < 1$ a $\underline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}} = 0$, je proveden pouze dolní odhad minimem prvního členu. Horní odhad tohoto členu není vytvořen, důvod je popsán v posledním odstavci této podkapitoly.

Pro takové koncentrace $\boldsymbol{c} \cap M$, že $\underline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}$ je dostatečně blízko 1, bude dolní odhad kladný, protože $\lim_{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}\to 1} TPD_{\boldsymbol{c}*}(\boldsymbol{c}) = +\infty$. Odhad nazvaný „2. odhad“ bude použit k vyloučení těchto koncentrací z množiny intervalů, na kterých je hledáno globální minimum.

Nyní vyřešme „3. horní odhad“. Protože $\lim_{\boldsymbol{c}\to 0} a^{PR}(\boldsymbol{c}) = 0$, v absolutní hodnotě největším členem $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c}) = a(\boldsymbol{c}) - [a(\boldsymbol{c}^*) + (\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)]$ se pro $\boldsymbol{c} \to 0$ stane $\boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*) - a(\boldsymbol{c}^*) = p(\boldsymbol{c}^*) > 0$, tento dolní odhad proto bude pro dost malé $\boldsymbol{c}$ kladný. To znamená, že pro $\boldsymbol{c} \approx 0$ platí $\underline{TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})} > 0$ a funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ nenabývá globálního minima v blízkosti $\boldsymbol{c} = 0$. Horní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ pro libovolnou koncentraci takovou, že $\underline{\boldsymbol{c}} = 0$, je kladný, a pro hledání globálního minima má význam jen dolní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})$, který pro dostatečně malou hodnotu $\overline{\boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{c}}$ umožní vyloučit nestabilitu na tomto intervalu.

3.2 Teoretická konstrukce algoritmu

V této podkapitole bude popsána teoretická konstrukce algoritmu implementujícího metodu větví a mezí, který využívá odhady vytvořené v předchozí podkapitole.

Použití metody větví a mezí vyžaduje pravidlo pro dělení množin. Dělenou množinou je v tomto případě n-rozměrný interval, jeho dělení bude realizováno půlením v jedné z jeho složek. Ve funkci $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ není dominantní složka c_i, která by měla na hodnotu funkce větší vliv než ostatní složky. Pokud by rozměr intervalu odpovídající koncentraci c_i jedné složky byl výrazně větší než rozměry intervalů

ostatních koncentrací, c_i by byla dominantní složkou nadhodnocení odhadu $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ a rozpůlení c_i by nejvíce zpřesnilo odhad. Zde implementovaný algoritmus proto půlí interval v největší z jeho složek.

Algoritmus je numerický a všechny výsledky budou zatížené nepřesností. Proto je nutné rozhodnout, co považujeme za dost přesný výsledek a vytvořit podmínku zastavení. Nalézt přesnou hodnotu globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ potřebujeme pouze pro fázově stabilní směsi, pro které je jeho hodnota rovna 0. Pokud bude nalezen interval, na kterém je funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ všude záporná, směs je nestabilní.
Pro stabilní směs nemusí být možné dokázat, že globální minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je rovno 0, protože numerická nepřesnost výpočtu většinou neumožňuje přesně určit hodnotu globálního minima. Podmínku proto upravíme na hledání hodnoty globálního minima s omezenou přesností. Směs je považována za stabilní, pokud $\min_M TPD_{\boldsymbol{c}^*} > -K$, kde $K > 0$ je zadaná přesnost, se kterou hledáme hodnotu minima, a $\max_{i=1,\dots,n} |\underline{\boldsymbol{c_i}} - \boldsymbol{c_i^*}| < L$, $\max_{i=1,\dots,n} |\overline{\boldsymbol{c_i}} - \boldsymbol{c_i^*}| < L$, kde $L > 0$ je zadané. Tato podmínka je formulací faktu, že pokud je směs stabilní, globální minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je rovné 0 a nachází se v $\boldsymbol{c}^*$. Jestliže koncentrace budou velmi podobné pro 2 různé fáze, vzniklé fáze budou v praxi nerozlišitelné a mohou být považovány za stejnou fázi. Pokud by hodnoty blízké 0 funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ nabývala pro $\boldsymbol{c}$ výrazně odlišnou od $\boldsymbol{c}^*$, jednalo by se o potenciální měřitelnou fázovou nestabilitu, v těchto případech proto není vhodné spoléhat se jen na hodnotu dolního odhadu $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$.

Praktické využití algoritmu vynucuje další podmínku zastavení. Algoritmus je implementován v programu a výpočet je proveden počítačem. Ten má omezené prostředky, proto je nutné omezit algoritmus na dostupné výpočetní prostředky (primárně paměť, protože nedostatek paměti způsobí selhání výpočtu). Toto omezení je provedeno nastavením maximálního počtu intervalů, které může mít algoritmus současně k dispozici pro ukládání testovaných intervalů. Pokud během výpočtů nebude zbývat dost volné paměti na ukládání intervalů koncentrací, na kterých funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ může potenciálně nabýt hodnotu globálního minima, algoritmus skončí a nahlásí ukončení pro nedostatek paměti. Výpočetní čas není nijak omezen.

Protože $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c}^*) = 0$, horní odhad globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je 0. Máme k dispozici odhady $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$, postup dělení intervalů a podmínky zastavení algoritmu, můžeme tedy použít metodu větví a mezí.

Byl vytvořen algoritmus, který bude v rámci této práce nazván „Metoda půlení intervalů“. Stručně jej lze popsat takto:

1. Nechť M je definiční obor $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ a I je nejmenší interval takový, že $M \subset I$, $K > 0$ je přesnost, se kterou hledáme minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ a $L > 0$.

2. Nechť máme množiny $\mathcal{A} = \{I\}$ a $\mathcal{B} = \emptyset$.

3. Pokud není dost paměti na rozdělení všech $m \in \mathcal{A}$, ukonči algoritmus a nahlaš nedostatek paměti, jinak pokračuj dalším krokem.

4. Každou množinu z $\mathcal{A}$ rozděl na podmnožiny, které vlož do množiny $\mathcal{B}$.

5. Vyprázdni množinu $\mathcal{A}$.

6. $\forall \boldsymbol{c} \in \mathcal{B}$ vytvoř $lb[TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})]$ a $ub[TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})]$.

7. Pokud existuje $\boldsymbol{c}$ takové, že $ub[TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})] < 0$, směs je nestabilní. Nahlaš nestabilitu a ukonči algoritmus.

8. Nechť $s = \min_{\boldsymbol{c}\in\mathcal{B}} lb[TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})]$ pro $\boldsymbol{c} \in \mathcal{B}$. Pokud $s > -K$ a $\forall \boldsymbol{c} \in \mathcal{B}, \max_{i=1,\dots,n} |\underline{c_i} - c_i^*| < L, \max_{i=1,\dots,n} |\overline{c_i} - c_i^*| < L$, směs je považována za stabilní, ukonči algoritmus a nahlaš stabilitu.

9. Všechny $\boldsymbol{c} \in \mathcal{B}$ takové, že $lb[TPD_{\boldsymbol{c}'}(m)] < 0$, vlož do $\mathcal{A}$.

10. Vyprázdni množinu $\mathcal{B}$

11. Vrať se do 3. kroku.

Jeden průchod tímto algoritmem od 3. kroku do konce bude dál nazýván „iterace“ půlení intervalů.

Poznámka. Tento algoritmus testuje zápornost globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Pokud je záporné, nehledáme jeho přesnou hodnotu ani hodnotu $\boldsymbol{c}$, ve které jej funkce nabývá (směs je nestabilní, právě když globální minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ je záporné).

3.3 Implementace algoritmu

Výstupem této práce je návrh, implementace a testování numerické metody testující fázovou stabilitu zadané směsi. Metoda je implementována v programu napsaném v jazyku C++, který staví na postupech probraných v předchozích kapitolách. Program je napsán objektově, obsahuje 4 zdrojové soubory. Použity byly překladače mingw32 a mingw-w64 (GCC). Jediný zaznamenaný rozdíl mezi nimi byl ten, že 64-bitový spustitelný program mohl pracovat s více než 2GB paměti.
V programu je implementován algoritmus popsaný v této kapitole. Popis implementace je zaměřen na konkrétní implementaci jednotlivých částí algoritmu a omezení vzniklá hardwarem.

Popis zdrojových souborů

Program je rozdělen do zdrojových souborů. Soubor „main.cpp“ obsahuje jednoduché rozhraní pro použití funkcí řešících fázovou stabilitu. Tento soubor byl vytvořen primárně pro účely testování kódu a neobsahuje deklaraci ani implementaci funkcí.

Soubor „intervals.h“ obsahuje implementaci intervalů. Nachází se v něm šablonová třída „interval<real>“, operátory sčítání, odčítání, násobení a dělení. Intervalová rozšíření použitých funkcí jsou v souboru „Solver.h“.

Soubor „vektory.h“ obsahuje implementaci vektorů a matic pro potřeby tohoto programu. Byly vytvořeny třídy „Vector1D<real>“ pro vektory a „Vector2D<real>“ pro matice. Obě jsou vytvořeny šablonově a mají zde definovány potřebné operátory pro typ „real“. Třída „Vector1D“ má operátory sčítání, odečítání, násobení skalárem a skalární součin. Třída „Vector2D“ má operátory sčítání a odčítání. Dále je definován operátor násobení pro násobení vektoru zleva maticí. Názvy těchto tříd byly zvoleny tak, aby nedocházelo ke kolizi se standardními knihovnami.

Soubor „solver.h“ obsahuje třídy „Solver“, její metody, potřebné operátory a pomocné třídy pro „Solver“. Využívá vektory, matice a intervaly implementované v „intervals.h“ a „vektory.h“. Nachází se zde třídy pro zavedení směsí a jejich komponent, pro zjednodušení práce s kódem byla vytvořena třída „TPDCouple<real>“, která obsahuje (obecně n-rozměrný) interval koncentrací $\boldsymbol{c}$ a hodnotu $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})$. Tato konstrukce zjednodušuje uchovávání mezí $TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})$, jejichž hodnotu algoritmus použije dvakrát. V tomto hlavičkovém souboru jsou dodefinovány potřebné intervalové funkce (logaritmus, absolutní hodnota), operátory * a -, ve kterých jsou operandy 1 vektor čísel a 1 vektor intervalů.

Popis implementace algoritmu

Budeme se zabývat třídou „Solver“ a konkrétní implementací a přizpůsobením algoritmů diskutovaných v kapitolách 1 a 2. „Solver“ načítá údaje o směsích, výpočty $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$, $a(\boldsymbol{c})$ a $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c})$ jsou implementovány jako její metody. V současné implementaci třídy „Solver“ jsou informace o směsi uchovány jako vektory koncentrací, kritických teplot, kritických tlaků a acentrických faktorů, interakční koeficienty jsou zadány pomocí matice. „Solver“ má dva konstruktory. Jeden konstruktor vyžaduje zadání těchto proměnných (ve formě instancí tříd implementovaných v souboru „vektory.h“), argumentem druhého je směs, teplota a testovaná koncentrace (ve formě pole). Druhá metoda nevyžaduje pro vytvoření „Solveru“ znát strukturu vektoru a matice, je však nutné mít hotovou instanci třídy „Mixture“.

Implementován je algoritmus popsaný v předchozích podkapitolách. Vzhledem k praktickým omezením a podstatě řešeného problému není nutné získat hodnotu $\boldsymbol{c}$ a min $(TPD\boldsymbol{c}^*)$ s přesností blízko zaokrouhlovací chyby, implementace maximálně přesných postupů, mezi které patří (viz [7]) vnější zaokrouhlování (rozšíření mezí intervalu směrem „ven“, tj. zaokrouhlení dolní meze dolů a horní meze nahoru, sloužící k zajištění, že hledaná hodnota nebuda ztracena vlivem zaokrouhlovací chyby) nebyla provedena. Potenciální zvýšení výpočetní náročnosti je v současné implementaci nežádoucí, zaokrouhlovací chyba je ve většině případů příliš malá na ovlivnění výsledků, neboť pomalost algoritmu neumožňuje narazit na limity přesnosti počítačové aritmetiky.

Jediný případ, ve kterém se projevila zaokrouhlovací chyba, byla podmínka $bc \geq 1$ v testu, který měl určit, zda je interval celý uvnitř M. Pokud je v první iteraci použit nejmenší interval I takový, že $\underline{M} \subset I$, mezi testovanými intervaly se v (potenciálně) mnoha iteracích vyskytuje interval, pro který platí $\overline{\boldsymbol{bc}} = 1$. Podmínka $bc \geq 1$, sloužící k vyřazení intervalu z testování intervalovou aritmetikou, byla v některých případech vyhodnocena jako „false“, ale následně ve výrazu $\ln(1-\boldsymbol{bc})$ byla hodnota $1-\overline{\boldsymbol{bc}}$ rovna 0. Tento problém byl vyřešen podhodnocením 1 v podmínce, byla použita hodnota $1 - 10^{-7}$. Funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ tak, jak je zavedená, bude v této blízkosti hranice M pro testované koncentrace kladná (v obecnějším případě by bylo vhodné svázat podhodnocení s $\boldsymbol{c}^*$).

Solver

Třída „Solver“ potřebuje parametry směsi, aby mohla být vytvořena. Vše ostatní (koeficienty a, b v Pengově a Robinsonově stavové rovnice atd.) vytvoří v konstruktoru třída bez vnějšího vstupu. „Solver“ po vytvoření slouží k testování 1 zadané směsi o zadané koncentraci a teplotě. Po jeho vytvoření konstruktorem lze „Solver“ inicializovat novou vstupní směsí (bude nastaven na testování této nové směsi), navíc má separátní metody pro změnu koncentrací a teploty (hodí se pro podrobné testování 1 směsi). Maximální počet intervalů, které „Solver“ může během jednoho výpočtu použít, je uložen v k tomu určenné členské proměnné N, jejíž hodnotu lze po vytvoření instance „Solveru“ změnit. Pro šetření výpočetního času „Solver“ v členských proměnných uchovává hodnoty $a(\boldsymbol{c}^*)$ a $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)$, které jsou pro danou směs, teplotu a $\boldsymbol{c}^*$ konstantní. Byla implementována metoda pro výpočet $\mu_i(\boldsymbol{c})$, 3 metody pro výpočet $a(\boldsymbol{c})$ a $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Tyto metody odpovídají 3 různým odhadům uvedeným v popisu algoritmu (hranice, kde $\boldsymbol{bc} = 1$, interval obsahující $\boldsymbol{c} = 0$ a odhad pro libovolný interval, na kterém lze použít intervalovou aritmetiku). Poslední důležitá součást Solveru je metoda hledající minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Algoritmus hledání minima je implementován v metodě *najdiMinimum*, která najde minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ na zadaném intervalu koncentrací. Hledání globálního minima funkce $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ na M je zprostředkováno metodou, která volá metodu *najdiMinimum* s vstupním intervalem definovaným vztahy $\underline{c_i} = 0$ a $\overline{c_i} = 1/b_i$ pro každé i, což je nejmenší interval obsahující M.

Průběh algoritmu

Intervaly testovaných koncentrací jsou uloženy v poli. Toto pole je vytvořeno v inicializaci metody *najdiMinimum* a jeho velikost je rovna maximálnímu počtu intervalů, které může daná instance „Solveru“ použít. Před zahájením výpočtu jsou nastaveny hodnoty tolerancí K a L. Algoritmus je implementován „while(true)“ cyklem, ukončení cyklu je v jeho těle. V průběhu jsou zaznamenávány hodnoty minima $lb(TPD_{\boldsymbol{c}^*})$ a $ub(TPD_{\boldsymbol{c}^*})$. Původně měly sloužit pouze pro hledání globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$, v praktických testech byly zdrojem dodatečných informací týkajících se chování algoritmu. Program tyto hodnoty vypsal po každé provedené iteraci.
Pole obsahující testované intervaly bylo rozděleno na 2 části: první část obsahovala intervaly vstupující do dané iterace, druhá část obsahovala intervaly vystupující. Začátek a konec jednotlivých části byl zaznamenán v k tomu určených proměnných. Po skončení iterace jsou vystupující intervaly po řadě zapsány na začátek pole a upraveny proměnné určující konec pole. Cyklický zápis do pole by snížil počet čtení a zápisů do pole, ale i bez něj většinu času spotřeboval výpočet $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$. Díky větší přehlednosti byla použitá implementace vhodnější pro ladění a testování programu.
Na začátku každé iterace je testováno omezení paměti. Pokud do ní vstupuje více intervalů, než je $1/3$ kapacity pole, algoritmus je ukončen pro nedostatek paměti. Pokud $ub[TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})] < 0$ pro nějaké $\boldsymbol{c}$, směs je označena za nestabilní, algoritmus končí a nahlásí nestabilitu. Pokud po skončení výpočtů v iteraci je $ub[TPD_{\boldsymbol{c}^*}(\boldsymbol{c})] > K$ a pro všechny vystupující intervaly platí $|\boldsymbol{c} - \boldsymbol{c}^*| < L$, směs je označena za stabilní, algoritmus končí a nahlásí stabilitu (s danou přesností).

Kapitola 4

Testování algoritmu

4.1 Testované příklady

Implementovaný algoritmus byl testován na příkladech. Některé testovací příklady byly převzaty z [6]. Metoda použitá v [6] zaručuje detekci nestability všude, kde minimum TPD_{c^*} vyšlo záporné, vzhledem k lokální povaze nalezených extrémů v použité metodě stabilita není zaručena v bodech, ve kterých vyšlo minimum funkce TPD_{c^*} nulové. Zde implementovaná metoda nutně musí detekovat nestabilitu ve všech v této práci nestabilních kombinacích koncentrací a teplot, tyto výsledky se tedy dají použít pro alespoň omezenou kontrolu výstupu zde implementovaného algoritmu.

Značení. V popisu uhlovodíků bude uveden jen počet atomů uhlíku, vodíky budou vynechány. nC_x je alkan s x atomy uhlíku.

Poznámka. Testování proběhlo na notebooku s operačním systémem Windows 10, procesorem AMD A12-9700P, 16GB 1866 MHz DDR4 RAM (dual channel). V průběhu testů byly často spuštěny i jiné nenáročné programy (mikTeX, notepad, Open Office, webový browser, ve kterém nebyl spsuštěn žádný výpočetně náročný obsah atd.), k úplnému využití výpočetních prostředků během testů nedocházelo. Dle monitorovacích programů procesor během testů pracoval na frekvenci od 2,5 do 3 GHz, občas běžel i na maximální dosažitelné frekvenci 3,6 GHz, která ale není dlouhodobě udržitelná v zátěži.

Testovány byly následující směsi, jejichž přesné parametry budou popsány v konkrétních příkladech:

1. CO_2
2. C_1,C_3
3. N_2,C_1,C_3,nC_{10}
4. N_2,C_1,nC_{10}

V následujících tabulkách jsou vypsány parametry látek, které se vyskytují v testovaných směsích.

Tabulka 4.1: Parametry látek tvořících směsi

Látka	T_c(K)	P_c(MPa)	ω
CO_2	304,14	7,375	0,2390
N_2	126,21	3,39	0,039
C_1	190,56	4,599	0,0110
C_3	369,83	4,248	0,153
nC_{10}	617,7	2,110	0,489

Tabulka 4.2: Binární koeficienty látek v testovaných směsích

Látka	N_2	C_1	C_3	nC_{10}
N_2	0	0,1	0,1	0,1
C_1	0,1	0	0,036	0,052
C_3	0,1	0,036	0	0
nC_{10}	0,1	0,052	0	0

Poznámka. V obrázcích popisujících naměřená data černá barva označuje prokázané nestabilní body, šedá barva stabilní body, bílá barva označuje body, ve kterých algoritmus nebyl schopen rozhodnout.

Metodika testování

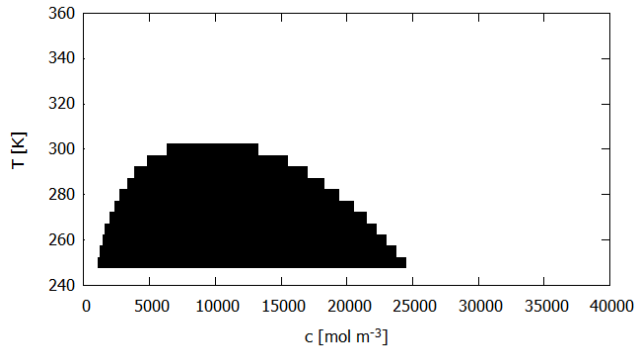
Směsi jsou testovány voláním funkce, která hledá minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ na nejmenším intervalu I takovém, že $M \in I$. Pro jednodušší vizualizaci výsledků je poměr koncentrací pro danou směs konstantní, mění se pouze celková koncentrace a teplota. Podmínka $\boldsymbol{bc} < 1$ je převedena na podmínku $|c|\frac{\boldsymbol{bc}}{|c|} < 1$, kde $|c|$ je celková koncentrace a při zachování poměru koncentrací je $\frac{\boldsymbol{bc}}{|c|}$ konstanta, nazveme ji c^{max}. Potom pro $n \in \mathbb{N}, n > 1$ máme rovnoměrné rozdělení testovaných koncentrací $c^{k,n} = \frac{k}{n}c^{max}$, kde $k = 1, ..., n-1$. Takto jsou voleny testované koncentrace ve všech příkladech, liší se však použitá n. Rozsah testovaných teplot závisí na konkrétní směsi. Konkrétní počet testovaných teplot a koncentrací je volen tak, aby test proběhl dostatečně rychle (v závislosti na testu to znamená většinou minuty nebo jednotky hodin).

1. příklad: 1-složková směs (CO_2)

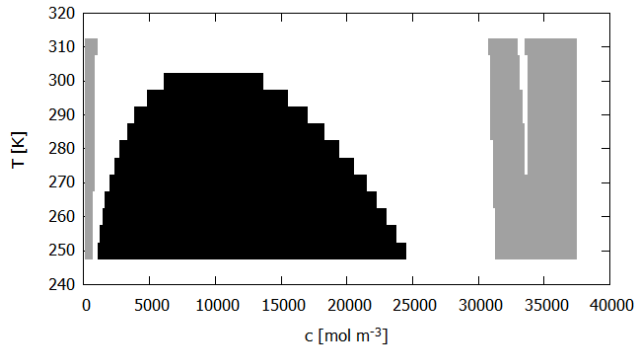
První testovaná směs je čistá látka, oxid uhličitý (CO_2). Byla testována stabilita pro teploty od 250 K do 350 K v krocích po 5°C a různé celkové koncentrace. Test byl proveden na množině všech přípustných koncentrací v cca 200 rovnoměrně rozložených bodech s omezením paměti na 10^4, 10^5 a 10^6 intervalů. Cílem testu bylo zjistit, zda je algoritmus schopný numericky konvergovat k řešení alespoň v nejjednodušších případech. Test s omezením na 10^5 intervalů byl proveden jako poslední, vzhledem k relativně nezajímavé stabilní oblasti pro teploty přes 310 K byla tato část testu vynechána.

Omezení na 10^6 intervalů bylo ve většině případů dostatečné pro odhalení stability i nestability. Algoritmus nebyl schopen rozhodnout pouze v okolí kritického bodu. Omezení na 10^4 neumožnilo dokázat

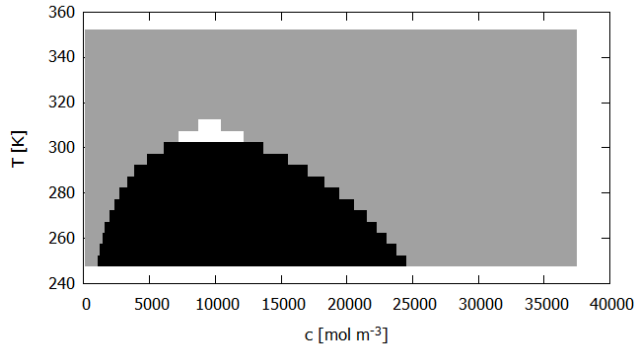
stabilitu pro žádnou testovanou teplotu a koncentraci, schopnost detekce nestability byla o něco nižší, než při omezení na 10^6 intervalů. Omezení na 10^5 intervalů mělo omezenou schopnost dokázat stabilitu, v některých případech však byla dostatečná (zejména pro koncentrace na krajích definičního oboru TPD_{c^*}).



Obrázek 4.1: Výsledky testu CO_2 s omezením na 10^4 intervalů



Obrázek 4.2: Výsledky testu CO_2 s omezením na 10^5 intervalů

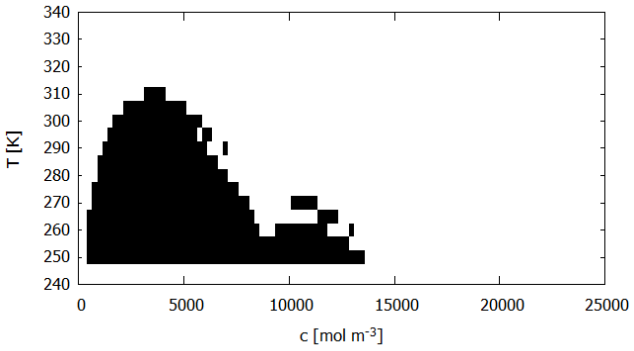


Obrázek 4.3: Výsledky testu CO_2 s omezením na 10^6 intervalů

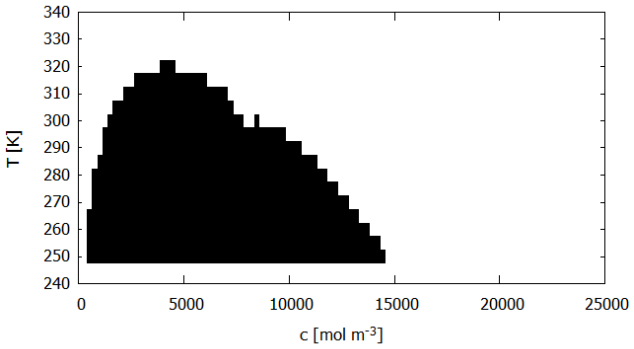
2. příklad: 2-složková směs (C_1, C_3)

Druhá testovaná směs je směs metanu (C_1) a propanu (C_3). Molární zlomky $z_{C_1} = 0,547413$ a $z_{C_3} = 0,547413$ jsou převzaty z [6]. Tato volba umožňuje porovnat výstup solveru s výstupem jiného algoritmu.
Byly provedeny 2 testy této směsi, jeden s omezením na 5.10^4 intervalů a jeden s omezením na 2.10^6 intervalů. V obou případech byla testována množina přípustných koncentrací v přibližně 100 rovnoměrně rozložených bodech, o teplotách od 250 K do 330 K, opět v krocích po 5°C.

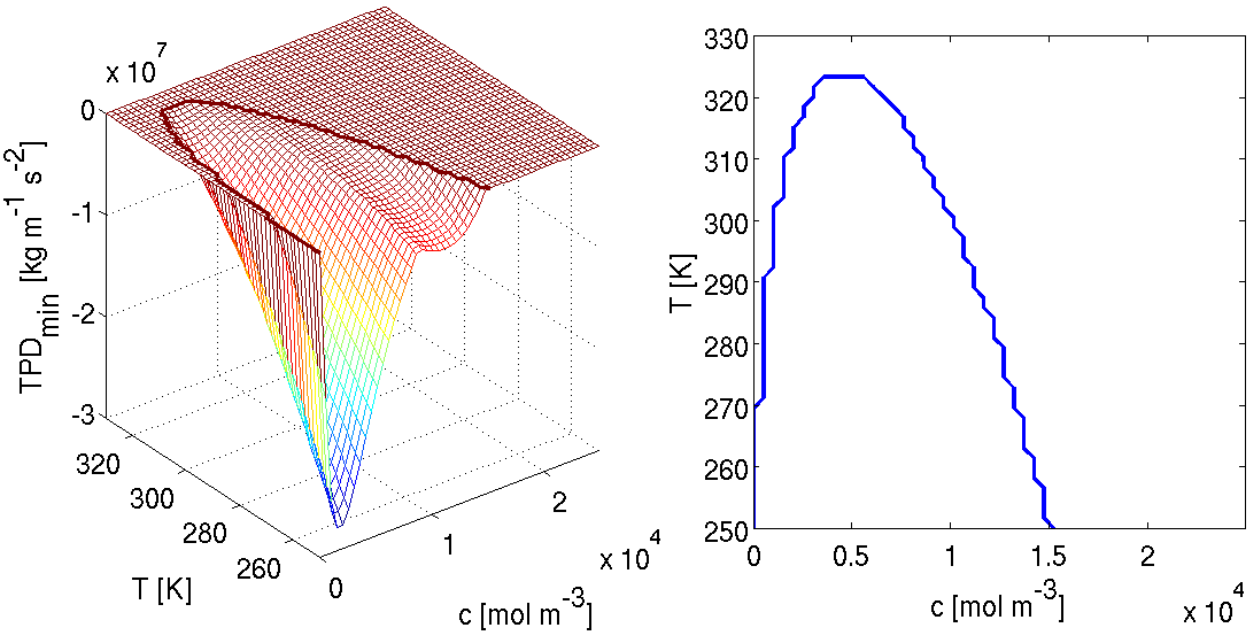
Větší kapacita paměti zlepšila rozlišovací schopnost nalezení nestability, dokázání stability bylo paměťově příliš náročné v obou testech. S vyšší kapacitou paměti byla výsledná potvrzená nestabilní oblast podobná výsledkům v [6], u nižší testované přesnosti byla rozlišovací schopnost horší. V [6] je použita metoda přímo počítající minimum TPD_{c^*}. Uvnitř oblasti s minimem $TPD_{c^*} < 0$ je lokální maximum globálního minima TPD_{c^*} za konstantní teploty. Pro tyto hodnoty c zde implementovaný algoritmus konvergoval pomaleji než pro okolní větší a menší koncentrace při stejné teplotě.
Test s omezením na 2.10^6 intervalů trval zhruba 13 hodin, paměťová náročnost byla cca 260MB.



Obrázek 4.4: Výsledky testu směsi s omezním na 5.10^4 intervalů



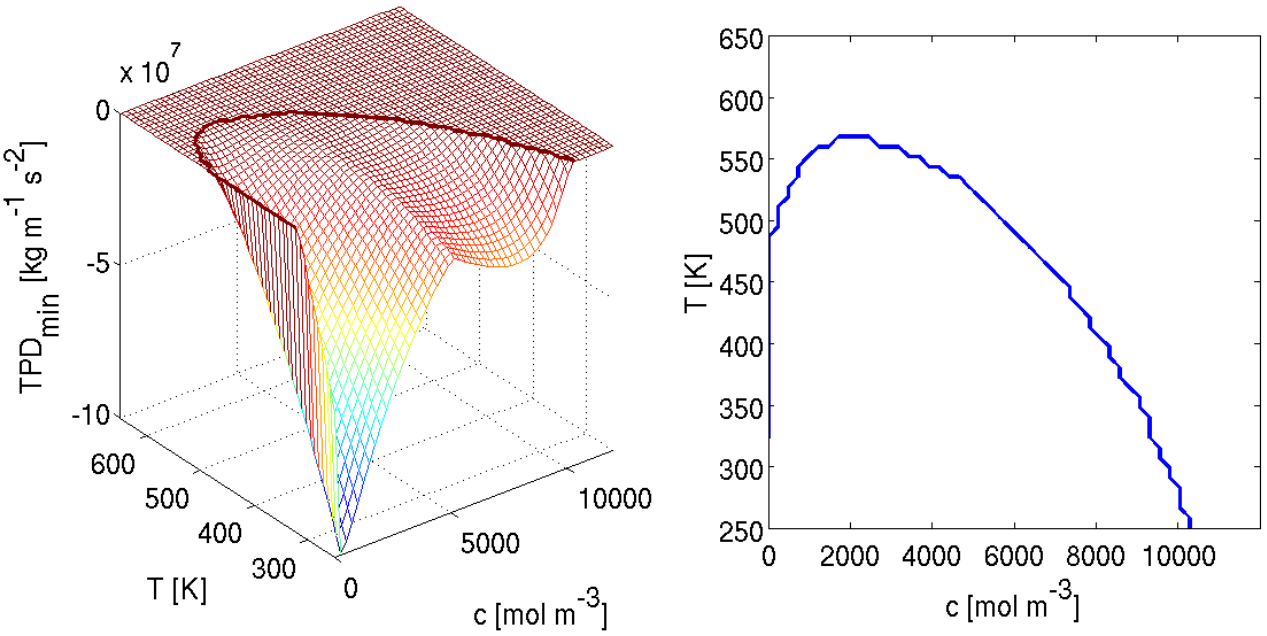
Obrázek 4.5: Výsledky testu směsi s omezním na 2.10^6 intervalů



Obrázek 4.6: Spočítané hodnoty minima TPD z [6] pro 2. příklad a jim odpovídající $cT-$křivka, pod kterou je směs nestabilní

3. příklad: 4-složková směs (N_2, C_1, C_3, nC_{10})

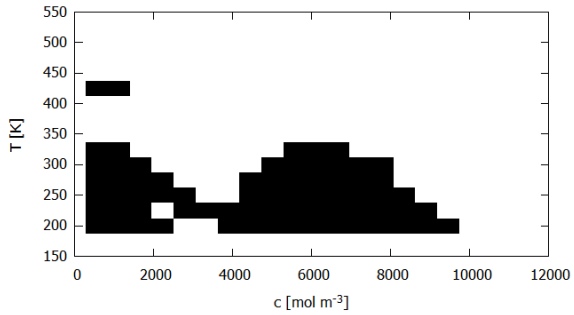
Třetí testovaná směs byla také převzata z [6]. Jedná se o čtyřsložkovou směs dusíku (N_2), metanu (C_1), propanu (C_3) a dekanu (nC_{10}). Molární zlomky jsou $z_{N_2} = 0,2463$, $z_{C_1} = 0,2208$, $z_{C_3} = 0,2208$ a $z_{nC_{10}} = 0,3121$. Test byl proveden s omezením na $2,5.10^5$ a $2,5.10^6$ intervalů pro teploty 280K, 380K, 480K, 580K a 9 rovnoměrně rozdělených přípustných celkových koncentrací. Provedení testu s omezením na $2,5.10^7$ intervalů bylo neúplné z důvodu přílišné časové náročnosti a stále nedostatečné rozlišovací schopnosti. Bylo ukončeno po otestování 280 K a 7 koncentrací pro 380 K.
Pro tuto směs byla největší přípustná celková koncentrace $c = 11993$ mol m^{-3}, test byl prováděn v bodech $\frac{k}{10}c$ pro k od 1 do 9. S omezením na $2,5.10^5$ intervalů byla potvrzena nestabilita pouze pro $T = 280$°C a $c^* = 1199,3$ mol m^{-3}. Oba testy s větší alokovanou pamětí potvrdily nestabilitu pro $T = 280$°C a koncentrace 1199,3 mol m^{-3}, 2398,6 mol m^{-3} a 3597,6 mol m^{-3}, pro $T = 380$°C a koncentraci 1199,3 mol m^{-3}. Ve všech ostatních testovaných případech algoritmus nedokázal rozhodnout.
Pro čtyřsložkovou směs se algoritmus v současné implementaci potýkal s nedostatkem výpočetních prostředků, testování mnoha různých teplot a koncentrací by vyžadovalo příliš mnoho času (na použitém hardwaru už zvolených 36 testů trvalo 40 minut při omezení na $2,5.10^6$ intervalů). Spočítání 16 testů s omezením na $2,5.10^7$ intervalů trvalo přes 2 hodiny, program v tomto testu využíval až 4GB operační paměti. Pro významné zlepšení přesnosti detekce nestability by bylo nutné řádově zvětšit alokovanou paměť. Program i s omezením na $2,5.10^7$ intervalů měl problémy s detekcí nestability (srovnáváno s původním zdrojem [6]), další testování této směsi bylo ukončeno z důvodu nedostatečných prostředků pro identifikaci nestability.



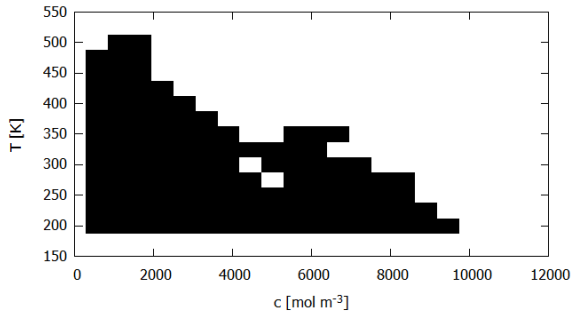
Obrázek 4.7: Spočítané hodnoty minima TPD z [6] pro 3. příklad a jim odpovídající cT-křivka, pod kterou je směs nestabilní

4. příklad: 3-složková směs (N_2, C_3, nC_{10})

Čtvrtá testovaná směs je třísložková směs dusíku (N_2), propanu (C_3) a dekanu (nC_{10}) s molárními zlomky $z_{N_2} = 0,2463$, $z_{C_3} = 0,4416$ a $z_{nC_{10}} = 0,3121$. Test byl proveden s omezením na 10^6 a 5.10^6 intervalů. Vždy bylo testováno 19 rovnoměrně rozložených koncentrací s teplotním krokem 25K. Testovaná teplota byla od 200 K do 700 K pro menší kapacitu paměti a od 200 K do 500 K pro větší. Snížení nejvyšší testované teploty je důsledkem výsledků prvního testu, výskyt identifikovatelné nestability pro teploty přes 500 K nebyl považován za příliš pravděpodobný (relativně malé zvýšení přesnosti, nestabilita nedetekována nad 425 K).
Test ukázal měřitelné zlepšení schopnosti detekce nestability, skutečná rozlišovací schopnost je neznámá, protože v době provedení testu nebyly k dispozici žádné výsledky týkající se této směsi. Opět nebylo možné detekovat stabilitu.
V tomto testu s omezením na 10^6 intervalů byly meze počátečního testovaného intervalu I zadány vztahem $[0, \frac{1,1}{b_i}]$. Nestabilita některých kombinaci teplot a koncentrací byla potvrzena pouze testem s menší kapacitou paměti, lze proto předpokládat, že v případech, které jsou na hraně konvergence algoritmu (5-krát více paměti nemusí rozdělit každý 3-rozměrný interval na polovinu ve všech složkách), různá volba I ovlivňuje konvergenci.



Obrázek 4.8: Výsledky testu směsi s omezním na 10^6 intervalů



Obrázek 4.9: Výsledky testu směsi s omezním na 5.10^6 intervalů

4.2 Rozbor pozorovaných vlastností algoritmu

Cílem testování implementace algoritmu bylo prostudování jeho chování a omezení. Předpokládáno bylo výrazné zhoršení konvergence k výsledku s rostoucím počtem složek směsi. Před testováním na příkladech nebylo zřejmé, jak rychlý/pomalý program bude, jaká bude paměťová náročnost apod., protože nebyl dobrý odhad, jak rychlá a efektivní bude identifikace intervalů, ve kterých se nenachází globální minimum. V této části textu budou postupně probrána pozorovaná omezení a chování programu.

Dokázání stability je prolém už u dvousložkových směsi. Ve všech testech pravděpodobně stabilních směsí, ve kterých bylo sledováno rozložení intervalů v původním definičním oboru, byly na konci průběhu algoritmu všechny intervaly okolo testované koncentrace. V případech, kdy se program takto chová, by mohly být efektivně použitelné rychlejší metody vyžadující počáteční odhad množiny, ve které se nachází extrém, který by byl dodán metodou půlení intervalů. Příkladem takové metody je intervalová Newtonova metoda a různá její zobecnění (více informací o ní lze najít v [7]).

Problém s použitím rychlejších metod hledání minima je, že všechny tyto metody vyžadují zajistit nějakou dostatečně omezenou množinu koncentrací, ve které se může nacházet extrém, na ní ho pak hledat. Pokud jich bude větší, ale (dopředu) dostatečně omezený počet, šlo by použít tyto efektivnější metody na každé z těchto množin a na nich pak hledat extrém. Dle [7] intervalová Newtonova metoda konverguje pro velký rozsah počátečních odhadů. Experimentálně bylo potvrzeno, že půlení intervalů postupně izoluje potenciální extrémy, konvergence zbývajících intervalů k nim však může být pomalá.

Jedna současně spuštěná instance řešiče je omezená primárně výpočetním výkonem. Program je v současné formě jednovláknový, jeho paměťová náročnost pro testované případy na použitém hardwaru umožnila pro některé testy spustit více instancí současně. Nebyly provedeny přesné testy náročnosti na rychlost paměti a procesoru, nicméně spuštění druhé instance nevedlo k výraznému zpomalení první instance a v průběhu celého běhu programu každá instance plně vytížila 1 procesorové jádro. Je velmi pravděpodobné, že limitující faktor je výkon jednoho procesorového jádra, ne rychlost (a v některých případech kapacita) systémové paměti. Za této situace lze zvýšit výkon paralelizací, ne nutně jen v rámci jedné instance Solveru. Použité algoritmy jsou potenciálně paralelizovatelné, pokud je ale zapotřebí testovat stabilitu více směsí, nebo i jedné směsi o různých teplotách a koncentracích, účinnou metodou paralelizace může být i spuštění více instancí Solveru současně, pokud je k dispozici dost paměti.

Testování stability jedné směsi o různých teplotách a koncentracích je v současné implementaci časově náročné. Ani pro dvousložkovou směs program neměl dostatečnou rozlišovací schopnost na potvrzení stability, primárně kvůli nedostatku operační paměti. Provedení cca 1600 testů (16 teplot a 99 koncentrací pro každou z nich) trvalo na použitém hardwaru přes 13 hodin a kapacita paměti byla zřejmě nedostatečná. Solver byl nastaven tak, aby v žádné iteraci nebylo použito více než 2 miliony intervalů. Snížením tohoto čísla na 50 000 intervalů byl průběh výrazně rychlejší (pod 1 hodinu), ale klesla schopnost programu odhalit nestabilitu (alespoň pro testovanou směs).

Pokud je testována koncentrace, u které je předpokládána stabilita, absolutní hodnota nejmenšího dolního odhadu a absolutní hodnota nejmenšího horního odhadu jsou na konci průběhu algoritmu velmi podobné (jejich rozdíl je o několik řádu menší než jejich hodnota). Pozorování vede k hypotéze, že algoritmus toto chování vykazuje pro všechny stabilní směsi, není to však dokázané a ani z platnosti této hypotézy neplyne, že nestabilní směsi nemůže vykazovat stejné chování (alespoň pro některé iterace, zejména pokud je minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ blízko 0). Bylo však pozorováno, že rozdíl těchto absolutních hodnot u prokazatelně nestabilních směsí nebyl po několik iterací řádově menší než každá z nich.

Hodnoty odhadů $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ během několika prvních iterací nevykazovaly nápadně pravidelné chování. Po provedení dostatečného počtu iterací se ve specifických případech začaly opakovat stejné jevy (jedná se o případy, ve kterých je hodnota globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ blízko 0). U dvousložkových směsí pro testované koncentrace, které by měly být fázově stabilní, měl minimální dolní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ a minimální horní odhad $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ zhruba stejnou absolutní hodnotu. Obě tyto hodnoty po dostatečném počtu iterací klesaly zhruba na polovinu po provedení každých dvou iterací. Na dalších příkladech bylo experimentálně pozorováno, že pro snížení absolutní hodnoty minimálního dolního odhadu $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ n-složkové směsi na polovinu je po určitém počtu iterací nutné zmenšit interval v každé složce na polovinu, tedy provést n iterací a vytvořit potenciálně až 2^n-krát více intervalů, které budou dál testovány.

V mnoha případech provedení 2 iterací znamenalo zhruba zdvojnásobení počtu intervalů testovaných v následující iteraci. V testované 2-složkové směsi při použití cca 260MB paměti byly absolutní hodnoty dolního odhadu globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ stále v řádech tisíců. Dle dosavadních pozorování algoritmu by pro detekci stability mělo být zapotřebí použít alespoň 1 TB operační paměti. Dokázání stability 3-složkové směsi tímto algoritmem pravděpodobně bude příliš náročné pro veškerý hardware existující v roce 2020.

I za předpokladu neomezené paměti a okamžitému přístupu do ní je algoritmus výpočetně pomalý. Už pro otestování relativně malého počtu nastavení 4-složkové směsi s omezením paměti na maximálně cca 4GB trvá výpočet dlouho a algoritmus s tímto omezením nebyl schopen ve většině případů rozeznat

ani fázovou nestabilitu. Nebyla provedena cílená optimalizace pro cache procesoru ani testována její proveditelnost. Beze změny algoritmu existují 3 potenciální způsoby zrychlení:

- zlepšení práce s pamětí (např. optimalizace pro využití rychle paměti cache s rychlou odezvou),
- paralelizace,
- zlepšení horních a dolních odhadů $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$.

V současné implementaci jsou odhady provedeny popsanou intervalovou aritmetikou použitou tam, kde je definována, a separátními dolními odhady na intervalech, kde není (všechny tyto intervaly budou postupně rozloženy na intervaly, které mají kladný dolní odhad nebo jsou zpracovatelné intervalovou aritmetikou). Teoreticky by však mělo jít vytvořit lepší odhady, které by mohly výrazně zlepšit konvergenci.
Jednoduché zlepšení je odhad minima hodnotou $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ v libovolném bodě v testovaném intervalu koncentrací. Tento odhad může v některých případech zlepšit detekci nestability, nemá však žádný vliv na výpočetně výrazně náročnější dokázání stability.

Optimalizace náročnosti jednoho výpočtu se stejným výsledkem ani paralelizace pravděpodobně výrazně nezrychlí metodu ani nezlepší konvergenci. Umožní provést o několik iterací více, ale nejedná se o řádové zrychlení (viz testované příklady). Tyto postupy nevyřeší problém s nedostatkem paměti a vzhledem k pozorovanému chování algoritmu několik iterací nevede k výraznému zlepšení konvergence k výsledku (zejména pro více než 2-složkové směsi, kdy je pravděpodobně zapotřebí provedení minimálně 3 iterací pro zdvojnásobení přesnosti dolního odhadu globálního minima $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$).

Další možností zrychlení je implementovat rychlejší algoritmus. Např. intervalová Newtonova metoda (použitá např. v pracích [3] a [2]) by ve vhodné implementaci mohla zlepšit dokazování stability, protože může konvergovat výrazně rychleji, než půlení intervalů. S intervalovou Newtonovou metodou a jejími zobecněními se však pojí problémy, které je nutné vyřešit. Tyto metody potřebují počáteční odhad, aby konvergovaly. Pokud půlením intervalů nepůjde získat počáteční odhad, Newtonova metoda nemusí jít použít na zlepšení konvergence. Další problém je v běžně se vyskytujících implementacích (potenciálně zobecněné) Newtonovy metody. Vyžadují n funkcí pro n proměnných s všude nenulovým Jakobiánem. Toto zřejmě nesplňuje funkce TPD pro jakoukoliv směs, která má více než 1 složku.
Potenciálně vhodnější může být studium derivace funkce TPD. Lze ji zapsat ve tvaru $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}) - \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{c}^*)$, jedná se o soustavu n rovnic o n neznámých. Některá zobecnění intervalové Newtonovy metody by mohla být použitelná pro nalezení všech nulových hodnot této funkce a mezi jim odpovídajícími koncentracemi $\boldsymbol{c}$ se bude nacházet koncentrace, ve které $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ nabývá globálního minima.

Shrnutí chování algoritmu

- Konvergence je pomalá, obecně čím blíže je globální minimum $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ k 0, tím pomaleji algoritmus konverguje k výsledku.
- Dostatečně malá hodnota $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ umožní odhalit nestabilitu, pro více než 1-složkové směsi je však potvrzení stability neproveditelné s využitím počítačů z roku 2020.
- U stabilních n-složkových směsí v testovaných příkladech bylo zapotřebí provést 2^n iterací pro snížení absolutní hodnoty dolního odhadu $TPD_{\boldsymbol{c}^*}$ na polovinu.
- Ve většině případů počet testovaných intervalů v každé iteraci algoritmu roste, po 2 iteracích byl počet testovaných intervalů často 2-násobný až 4-násobný.

- Pro testování většího množství dat s omezenou rozlišovací schopností je hlavní omezení rychlost CPU, pro test jedné konkrétní koncentrace je hlavní omezení v kapacitě paměti.
- Nejlepší kandidáti na výrazné zrychlení konvergence a snížení paměťových nároků dostatečně na to, aby šlo testovat stabilitu více než 1-složkových směsí, je použití efektivnějšího algoritmu (potenciálně na nějakou omezenou množinu koncentrací dodanou metodou půlení intervalů) nebo výrazné zpřesnění intervalových odhadů.

Závěr

V rámci této práce byla zformulována podmínka fázové stability vícesložkové směsi za konstantního objemu, teploty a látkových množství pomocí globálního minima funkce TPD. Následně byly popsány vybrané partie z intervalové aritmetiky vhodné pro vytvoření odhadů funkce TPD, která slouží k testování fázové stability. Tyto odhady, spolu s definovanou metodou dělení definičního oboru TPD na intervaly, umožnily navrhnout algoritmus hledající globální minimum této funkce pomocí metody větví a mezí. Jeho implementace byla testována na modelových příkladech. Porovnáním s již testovanými daty v [6] byla hodnocena jeho efektivita. Experimentálně bylo změřeno, že zde navržený algoritmus je paměťově i výpočetně velmi náročný. Spolehlivě otestoval pouze čisté látky. Prokázat stabilitu bylo nemožné už pro 2-složkové směsi, protože algoritmus neměl dost paměti na provedení testu. Schopnost testovat stabilitu byla porovnána s algoritmem implementovaným v [6] (ten byl schopen testovat stabilitu pro 7-složkové směsi).

Vlastním výstupem této práce je návrh použitého algoritmu a jeho praktické testování. Na provedených testech bylo pozorováno a následně popsáno chování, schopnost numerické konvergence v závislosti na alokované paměti a rychlost průběhu algoritmu při testování na modelových příkladech. Na základě výsledků těchto testů byla identifikována hlavní omezení algoritmu a navržena potenciální zlepšení.

Náměty pro další výzkum

Praktické využití algoritmu vyžaduje řádové snížení paměťových nároků a výpočetního času. Jeho další vývoj by se měl zaměřit primárně na zefektivnění využití výpočetních prostředků. V práci byly diskutovány 2 potenciální řešení této orázky. Vytvoření vhodnějších odhadů funkce TPD může až řádově snížit paměťové nároky i výpočetní náročnost implementovaného algoritmu (metody půlení intervalů). Druhé předpokládané vylepšení algoritmu je implementací rychlejší metody hledání globálního minima (již implentovaná metoda půlení intervalů může případně poskytnout počáteční odhad, bude-li jej tato metoda vyžadovat).

Literatura

[1] A. Firoozabadi: *Thermodynamics and applications of hydrocarbon energy production*. 1. vydání, Mc-Graw Hill Education, New York, 2015, ISBN 978-0-07-184330-0

[2] J. Z. Hua, J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr, *Enhanced interval analysis for phase stability: Cubic equation of state models*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37(4), 1998, 1519-1527, ISSN 0098-1354

[3] J. Z. Hua, J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr, *Reliable computation of phase stability using interval analysis: Cubic equation of state models*. Computers & Chemical Engineering, 22(9), 1998, 1207-1214, ISSN 0098-1354

[4] M. Locatelli, F. Schoen: *Global Optimization: Theory, Algorithms, and Applications*. 1. vydání, SIAM, Philadelphia, 2013 ISBN 978-1-611972-66-5

[5] J. Mikyška, *How to establish Helmholtz free energy and evaluate chemical potentials for a given pressure-explicit equation of state*, interní zpráva, FJFI ČVUT, 2016

[6] J. Mikyška, A. Firoozabadi: *Investigation of mixture stability at given volume, temperature, and number of moles*. Fluid Phase Equilibria, 321, 2012, 1–9, ISSN 0378-3812

[7] R. E. Moore, R. B. Kearfott, M. J. Cloud: *Introduction to interval analysis*. 1. vydání, SIAM, Philadelphia, 2009, ISBN 978-0-898716-69-6

[8] A.T. Souza, L. Cardozo-Filho, F. Wolff, R. Guirardello, *Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 23(1), 2006, 117–124, ISSN 0104-6632