



Ingeniería. Investigación y Tecnología

ISSN: 1405-7743

iit.revista@gmail.com

Universidad Nacional Autónoma de México
México

Bonilla-Petriciolet, A.; Tapia-Picazo, J.C.; Soto-Becerra, C.; Zapiain-Salinas, J.G.
Perfiles de comportamiento numérico de los métodos estocásticos simulated annealing y very fast
simulated annealing en cálculos termodinámicos
Ingeniería. Investigación y Tecnología, vol. XII, núm. 1, enero-marzo, 2011, pp. 51-62
Universidad Nacional Autónoma de México
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=40419887007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

Perfiles de comportamiento numérico de los métodos estocásticos *simulated annealing* y *very fast simulated annealing* en cálculos termodinámicos

Performance Profiles of Simulated Annealing and Very fast Simulated Annealing in Thermodynamic Calculations

Bonilla-Petriciolet A.

Departamento de Ingeniería Química
Instituto Tecnológico de Aguascalientes
E-mail: petriciolet@hotmail.com

Tapia-Picazo J.C.

Departamento de Ingeniería Química
Instituto Tecnológico de Aguascalientes
E-mail: tapiajc65@yahoo.com.mx

Soto-Becerra C.

Departamento de Ingeniería Química
Instituto Tecnológico de Aguascalientes
E-mail: casoto1960@yahoo.com

Zapiain-Salinas J.G.

Departamento de Ingeniería Química
Instituto Tecnológico de Aguascalientes
E-mail: zapiain@yahoo.com.mx

Información del artículo: recibido: abril de 2008, aceptado: julio de 2010

Resumen

En este trabajo se reporta la aplicación del concepto de perfiles de comportamiento en la comparación del desempeño numérico de los métodos *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en diversos cálculos termodinámicos asociados a la modelación de procesos en ingeniería química. Específicamente, la robustez y eficiencia de estos métodos estocásticos han sido comparadas empleando problemas de estabilidad de fases y equilibrio de fases en sistemas no reactivos, predicción de azeótropos homogéneos y en el ajuste de parámetros en modelos termodinámicos. Los resultados obtenidos indican que el método *Simulated Annealing* es más robusto para resolver dichos problemas, aunque menos eficiente que el *Very Fast Simulated Annealing*.

Abstract

In this study, we report the application of performance profiles to compare the numerical behavior of the Simulated Annealing and Very Fast Simulated Annealing methods in thermodynamic calculations for process modeling. Specifically, the reliability and efficiency of these stochastic optimization methods have been compared using global optimization problems related to phase stability and equilibrium calculations in non-reactive systems, the prediction of homogeneous azeotropes and the parameter estimation in thermodynamic models. Our results indicate that the Simulated Annealing is more robust to solve these global optimization problems; however, this method is less efficient than the Very Fast Simulated Annealing.

Descriptores

- optimización global
- cálculos termodinámicos
- *simulated annealing*
- *very fast simulated annealing*

Keywords

- Global optimization
- thermodynamic calculations
- *simulated annealing*
- *very fast simulated annealing*

Introducción

Los métodos estocásticos de optimización global son herramientas numéricas consideradas confiables y adecuadas para resolver diversos problemas de optimización que se caracterizan por ser multivariados y con funciones objetivo altamente no lineales y no convexas. En forma particular, en el área de la ingeniería química, diversos cálculos termodinámicos involucrados en la síntesis, diseño, optimización y control de procesos presentan tales características y por consecuencia, su resolución empleando métodos estocásticos ha tomado mayor importancia durante los últimos años (Teh *et al.*, 2003).

Bajo este contexto, varios estudios han demostrado que los métodos del tipo *Simulated Annealing* (SA) son robustos, fáciles de implementar y de aplicación general para la resolución de diversos problemas del área de ingeniería química (Henderson *et al.*, 2004). Específicamente, el método SA es una estrategia de optimización global clasificada como punto a punto, la cual emplea el criterio de Metropolis para diversificar la búsqueda y favorecer la localización del óptimo global de una función no convexa.

En el área de la termodinámica, estos métodos han sido empleados en cálculos de estabilidad y equilibrio de fases, en la predicción de puntos críticos y en el ajuste de parámetros en modelos termodinámicos para la representación del equilibrio líquido-líquido o líquido-vapor, entre otras aplicaciones (Rangaiah, 2001; Freitas *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2005; Bonilla *et al.*, 2006; Bonilla *et al.*, 2007).

Hasta el momento, se han desarrollado varios algoritmos para el método SA donde las diferencias principales radican en las características de la cédula de enfriamiento y la estrategia numérica para actualizar o modificar a las variables de optimización. De los métodos propuestos, el algoritmo desarrollado por Corana *et al.* (1987) ha demostrado ser uno de los más robustos para diversas aplicaciones en el área de ingeniería química. Sin embargo, dicha estrategia generalmente requiere un esfuerzo numérico significativo para sistemas multivariados, situación que puede ser una limitante para ciertas aplicaciones.

Con el objetivo de solventar tal problemática, otros algoritmos más eficientes han sido propuestos (Sharma y Kaikkonen, 1999; Ali *et al.*, 2002). Entre estos métodos se puede mencionar al *Very Fast Simulated Annealing* (VFSA), el cual ha sido utilizado con éxito en la resolución de problemas de optimización multivariados. Sin embargo, la aplicación y evaluación de este método en cálculos termodinámicos ha sido limitada (Bonilla *et al.*,

2006) y, como consecuencia, no se han establecido sus capacidades y ventajas relativas con respecto a otras estrategias de optimización.

Con base a lo anterior, en este trabajo se reporta un comparativo del comportamiento numérico de dos algoritmos del método *Simulated Annealing* en diversos cálculos termodinámicos asociados a la modelación de procesos en ingeniería química.

Específicamente, se ha realizado un comparativo entre el método propuesto por Corana *et al.* (1987) y el método VFSA de Sharma y Kaikkonen (1999). La comparación de estos métodos se ha realizado empleando el concepto de perfiles numéricos propuesto por Dolan y More (2002) con el objeto de establecer las diferencias relativas entre ellos en términos de robustez (capacidad de localizar al óptimo global) y eficiencia (esfuerzo numérico requerido durante la secuencia de optimización). Es importante indicar que este trabajo introduce la aplicación del VFSA para cálculos termodinámicos en el contexto de ingeniería química.

Descripción de los métodos estocásticos del tipo *Simulated Annealing*

a) Estructura general del método SA

El *Simulated Annealing* (SA) es una generalización de los métodos Monte Carlo para localizar estadísticamente al óptimo global de una función multivariada (Kirkpatrick *et al.*, 1983; Goffe *et al.*, 1994). Este algoritmo realiza una búsqueda estocástica dentro de la región permitida para las variables de optimización. En problemas de minimización, las perturbaciones que ocasionan incrementos en el valor de la función objetivo son aceptadas con una probabilidad controlada empleando el criterio de Metrópolis (Metropolis *et al.*, 1953). Estas perturbaciones permiten que el algoritmo escape de mínimos locales y se realizan en varias ocasiones hasta satisfacer el criterio de convergencia impuesto para el método.

Generalmente, el SA puede localizar el óptimo global de la función objetivo ó una aproximación a éste, en tiempos de cómputo razonables. Como se había indicado, diversos algoritmos han sido desarrollados para el método SA, los cuales difieren principalmente en los mecanismos para perturbar a las variables de optimización y en el procedimiento para modificar los parámetros del SA dentro de la secuencia de cálculo. A continuación se describen brevemente los algoritmos utilizados en el presente estudio.

b) *Simulated Annealing* de Corana *et al.* (1987)

El algoritmo propuesto por Corana *et al.* (1987) es el método más utilizado en cálculos termodinámicos (Zhu y Xu, 1999; Henderson *et al.*, 2001; Rangaiah, 2001; Henderson *et al.*, 2004; Sánchez-Mares y Bonilla *et al.*, 2006; Bonilla *et al.*, 2007a; Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2007b). En este algoritmo, un punto de prueba es generado en forma aleatoria partiendo de un valor inicial y empleando una longitud de paso VM para el conjunto de n variables del problema de optimización. Es conveniente mencionar que el tamaño de paso VM representa la magnitud de la perturbación de cada una de dichas variables y su valor generalmente se relaciona con los límites de búsqueda.

En el SA, la función objetivo es evaluada en el punto de prueba y su valor es comparado con el punto inicial donde el criterio de Metrópolis es utilizado para aceptar o rechazar el punto de prueba, con una probabilidad de aceptación definida por

$$M(T) = \exp(- (f_{new} - f_{old}) / T_{SA}) \quad (1)$$

donde f_{new} y f_{old} son los valores de la función objetivo en el punto de prueba y punto inicial; T_{SA} es una variable del SA que representa, hipotéticamente, al proceso de enfriamiento del sistema (es decir, función objetivo). En problemas de minimización, si el punto de prueba mejora el valor de la función objetivo, la probabilidad de aceptación asociada al criterio de Metropolis es igual a la unidad. Al inicio de la secuencia de optimización se sugieren valores altos para T_{SA} con la finalidad de permitir una búsqueda exhaustiva, es decir, bajo estas condiciones cualquier punto del espacio de solución tiene una amplia probabilidad de ser aceptado a pesar de no mejorar el valor de la función objetivo. Si el punto de prueba es aceptado, se continúa con la búsqueda a partir de este valor. En caso de rechazo, otro punto es seleccionado. Cada elemento del vector VM es ajustado en forma periódica considerando la cantidad de funciones evaluadas que son aceptadas. El parámetro T_{SA} es modificado después de realizar un conjunto de $NT*NS*n$ perturbaciones siendo NT el número de iteraciones antes de la reducción de la temperatura del método SA, NS es el número de ciclos para el ajuste de VM y n es el número de variables de optimización del problema bajo análisis, respectivamente. La actualización del parámetro T_{SA} se realiza a través de la siguiente expresión

$$T_{SA}^{j+1} = T_{SA}^j * RT \quad (2)$$

donde j es la contador de iteraciones, NT y RT es el factor para reducir a T_{SA} y cuyo valor es menor a la unidad, respectivamente. Después de reducir el valor del parámetro temperatura, el nuevo punto de partida para la perturbación de las variables corresponde al mejor valor localizado hasta el momento durante la secuencia de optimización. Por otra parte, si T_{SA} decrece, las perturbaciones que ocasionen incrementos en la función objetivo, para el caso de problemas de minimización, tiene menor probabilidad de ser aceptada.

Esto ocasiona que los componentes del vector VM se reduzcan y el SA se enfoca en la región más prometedora para la optimización. Una descripción completa de este algoritmo es proporcionada por Corana *et al.* (1987) mientras que la figura 1 muestra su diagrama de flujo.

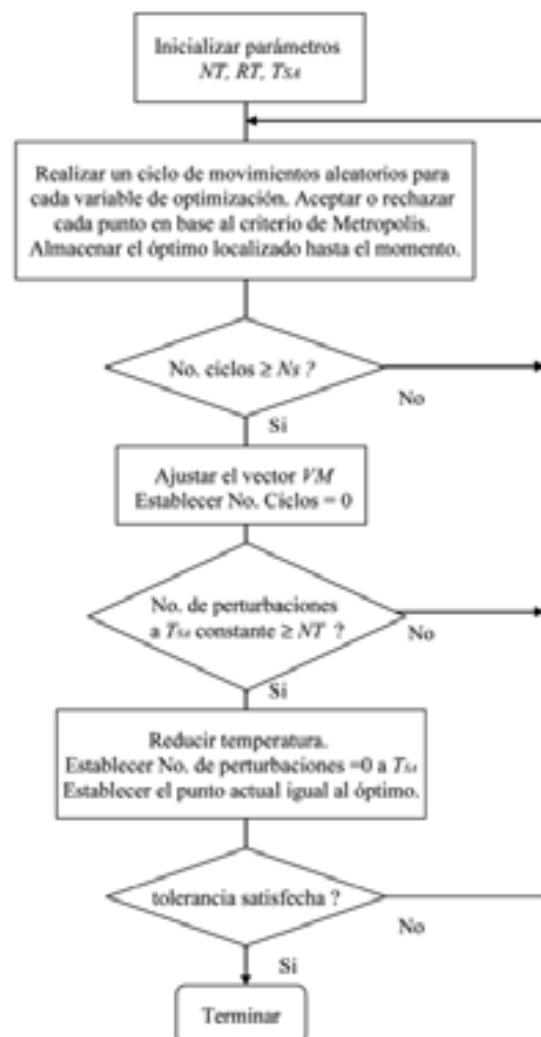


Figura 1. Diagrama de flujo del método de optimización *Simulated Annealing* propuesto por Corana *et al.* (1987)

Los parámetros más significativos del SA que afectan su robustez y eficiencia son el valor inicial para el parámetro temperatura T_{SA}^0 y los valores de las variables NT y RT . En este trabajo, estos parámetros se definieron considerando los resultados obtenidos en cálculos de estabilidad de fases (Bonilla *et al.*, 2006) y están dados por: $T_{SA}^0 = 10.0$, $NT = 5^*n$ y $RT = 0.85$ donde n es la cantidad de variables de optimización. Finalmente, la subrutina desarrollada por Goffe *et al.* (1994) fue utilizada en el presente estudio.

c) *Very Fast Simulated Annealing* de Sharma y Kaikkonen (1999)

El algoritmo VFSA fue propuesto por Szu y Hartley (1987) como una herramienta alternativa para el área de optimización global. Sen y Stoffa (1995) han sugerido que el algoritmo VFSA es más eficiente que otros métodos de optimización global y ha sido aplicado exitosamente en problemas multivariados (Sharma y Kaikkonen, 1999). Sin embargo, el VFSA no ha sido estudiado plenamente en el área de la termodinámica. Así, este trabajo introduce nuevas aplicaciones para este algoritmo en dicha área.

En el método VFSA, la secuencia para reducir a T_{SA} es exponencial y más eficiente que la utilizada para el método SA convencional. Cada variable de la función objetivo es perturbada conforme a una distribución de probabilidad del tipo de Cauchy (Sen y Stoffa, 1995). La aplicación de la distribución de Cauchy implica perturbaciones ocasionales con un tamaño de paso prolongado que, en teoría, permiten escapar de óptimos locales. De esta manera, la secuencia para reducir a la variable T_{SA} puede ser menos rigurosa (Szu y Hartley, 1987). El factor de perturbación Δx_i para la variable i es calculado con la siguiente expresión

$$\Delta x_i = \text{sgn}(u_i - 0.5) T_{SA}^i \left[\left(1 + \frac{1}{T_{SA}^i} \right)^{|2u_i - 1|} - 1 \right] \quad (3)$$

donde u_i es un número aleatorio entre 0 y 1, T_{SA}^i es el parámetro temperatura que puede ser igual o diferente para cada variable del problema y Δx_i varía dentro del intervalo (-1, 1). Cada variable de optimización es perturbada a partir de su valor anterior empleando Δx_i , de acuerdo a la siguiente expresión

$$x_i^{i+1} = x_i^i + \Delta x_i (x_i^{\text{máx}} - x_i^{\text{mín}}) \quad (4)$$

donde $x_i^{\text{máx}}$ y $x_i^{\text{mín}}$ son los límites del espacio de búsqueda para la variable i . Para cada valor de T_{SA} , todas las

variables son perturbadas en varias ocasiones y la nueva configuración es aceptada o rechazada utilizando el criterio de Metrópolis, ver Ec. (1). El número de perturbaciones para cada variable (NP), en cada nivel de T_{SA} , es constante y generalmente depende de la dimensión del problema. Después de realizar el número deseado de perturbaciones a un nivel de T_{SA} específico, este parámetro es reducido empleando la siguiente expresión

$$T_{SA}^i(k) = T_{SA}^{0i} \exp(-c_i k^{cs}) \quad (5)$$

donde k es el contador de iteraciones, c_i es una constante que puede ser distinta para cada variable, T_{SA}^{0i} es el valor inicial para el parámetro temperatura que también puede variar para cada incógnita del sistema y cs es un parámetro que es utilizado para controlar la reducción de T_{SA} . En este trabajo se ha establecido que $c_i = 1$ y se ha utilizado la misma temperatura T_{SA} para todas las variables. En forma equivalente que en el algoritmo anterior, después de la reducción de la variable T_{SA} , el punto de inicio para la perturbación de las variables de decisión corresponde al punto con el mejor valor de la función objetivo localizado durante la secuencia de optimización.

Para este algoritmo, las variables clave son el valor inicial del parámetro temperatura T_{SA}^{0i} , el número de perturbaciones para cada variable NP y el valor para el parámetro de la cedula de enfriamiento cs . Nuevamente, los parámetros del VFSA se establecieron considerando los resultados reportados por Bonilla *et al.* (2006), es decir: $T_{SA}^{0i} = 10000$, $NP = 5^*n$ y $cs = 0.45$, respectivamente. El algoritmo VFSA se ha implementado en una subrutina codificada en lenguaje FORTRAN, la cual ha sido utilizada en los cálculos realizados en este estudio. La figura 2 muestra el diagrama de flujo para dicho algoritmo.

d) Formulación del problema de optimización y casos de estudio

Diversos problemas termodinámicos fueron considerados para comparar el comportamiento numérico de los métodos SA y VFSA. Estos problemas han sido aplicados en otros trabajos para estudiar métodos deterministas y estocásticos de optimización global (Harding *et al.*, 1997; Esposito y Floudas, 1998; Maier *et al.*, 1998; Hua *et al.*, 1998; Gau *et al.*, 2000; Harding y Floudas, 2000; Domínguez *et al.*, 2002; Gau y Stadtherr, 2002; Teh y Rangaiah, 2002). Los casos de estudio considerados son multivariados, con modelos no lineales y cuya función

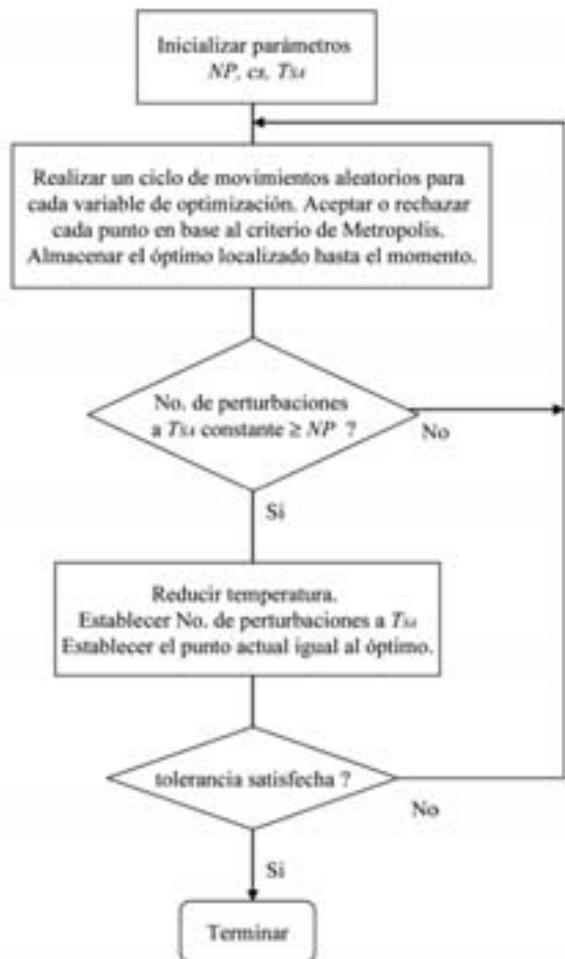


Figura 2. Diagrama de flujo del método de optimización Very Fast Simulated Annealing propuesto por Sharma y Kaikkonen (1999)

objetivo generalmente presenta varios óptimos locales. Estos casos corresponden a cálculos involucrados en la determinación de la estabilidad y equilibrio de fases en sistemas no reactivos, la predicción de azeótropos homogéneos y el ajuste de parámetros en modelos termodinámicos.

Una descripción detallada del fundamento de estos problemas termodinámicos, sus funciones objetivo y variables de decisión se encuentra disponible en el estudio reportado por Bonilla *et al.* (2007). La totalidad de estos casos de estudio puede formularse como el siguiente problema de optimización sin restricciones: minimizar $f_{obj}(x)$ sujeto a $x \in \Omega$ donde $f_{obj}: R^n \rightarrow R$ y Ω es un grupo compacto que contiene al óptimo global x^* de f_{obj} . Las tablas 1-5 muestran las características de los diferentes problemas termodinámicos considerados para la comparación de los métodos estocásticos. Es conve-

niente indicar que estos casos de estudio tienen un valor teórico y práctico para la implementación y evaluación de nuevos métodos de optimización global. En forma particular, los autores consideran que las características de este conjunto de problemas termodinámicos son adecuadas para evaluar y comparar los métodos de optimización global analizados en este estudio.

e) Determinación de los perfiles numéricos de los métodos estocásticos

La comparación del comportamiento numérico (robustez y eficiencia) de los métodos SA y VFSA se realizó empleando el concepto de perfiles de comportamiento. El perfil de comportamiento para un método de optimización se define como la función de distribución acumulativa para una métrica de comportamiento o desempeño numérico (Dolan y More, 2002). Por ejemplo, dicha métrica puede corresponder al tiempo de cómputo necesario para alcanzar la convergencia del método de optimización, la cantidad de funciones evaluadas durante la secuencia de cálculo o la capacidad del método para localizar al óptimo global de la función objetivo. En este trabajo, las siguientes métricas han sido consideradas para la comparación de los dos métodos estocásticos: la distancia relativa entre el óptimo localizado por el método de optimización y el óptimo global conocido, d , y la cantidad de funciones evaluadas durante la secuencia de optimización (NFE). La primera métrica fue asociada con la robustez del método (es decir, la capacidad de la estrategia numérica para localizar al óptimo global de la función objetivo) mientras que la segunda corresponde a una medida de la eficiencia de los métodos estocásticos (Montaz *et al.*, 2005).

Para la evaluación de estas métricas, se asume que existen $n_s = 2$ métodos de optimización y $n_p = 22$ problemas o casos de estudio. Cada uno de los casos de estudio fue resuelto en 25 ocasiones con estimaciones iniciales aleatorias y diferentes secuencias de números aleatorios, considerando una tolerancia de 1.0E-06 en el valor de la función objetivo como criterio de convergencia para ambos métodos. Para cada problema y método de optimización, las métricas $t_{p,s}$ fueron calculadas empleando los resultados de los 25 cálculos y las siguientes expresiones

$$t_{p,s}^d = \frac{\hat{f}_{obj} - f_{obj}^*}{f_{obj}^* - f_{obj}} \quad (6)$$

$$t_{p,s}^{NFE} = NFE \quad . \quad (7)$$

Tabla 1. Casos de estudio considerados en la evaluación del comportamiento numérico de los métodos *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en cálculos termodinámicos: Predicción de azéotropos homogéneos

Núm..	Caso de estudio	Función objetivo	Variables de optimización	Óptimo global
1	Cálculo del azéotropo homogéneo del sistema Benceno – Isopropanol a 1 atm. Modelo NRTL y Gas Ideal (Maier <i>et al.</i> , 1998)	$F_{obj} = \sum_{i=1}^c [\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta]^2$ donde μ_i^k es el potencial químico del componente <i>i</i> en la fase <i>k</i> .	$x_i^{azeo} \in (0, 1)$ $T \in (10, 100)^\circ C$ $n = 2$ donde <i>x</i> y <i>n</i> es la fracción molar y el numero de moles, respectivamente.	$F_{obj} = 0$ $x^{azeo} (0.58770, 0.4123)$ y $71.832^\circ C$
2	Cálculo del azéotropo homogéneo del sistema Acetona – Cloroforomo - Metanol - Benceno a 1 atm. Modelos NRTL y Gas Ideal (Maier <i>et al.</i> , 1998)	$n_i^{azeo} \in (0, 1) \quad i = 1, \dots, c$ $T \in (10, 100)^\circ C$ $n = 5$		$F_{obj} = 0$ $x^{azeo} (0.356902, 0.165492,$ $0.427351, 0.050256)$ y $57.045^\circ C$
3	Cálculo del azéotropo homogéneo del sistema CO_2 - Etano a 1730.445 KPa. Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales. (Gow <i>et al.</i> , 1997)	$x_i^{azeo} \in (0, 1)$ $T \in (220, 260) K$ $n = 2$		$F_{obj} = 0$ $x^{azeo} (0.652211, 0.347789)$ y $243.15 K$
4	Cálculo del azéotropo homogéneo del sistema Cloroforomo - Etanol a 55°C. Modelo de Margules y Ecuación Virial (Smith y Van Ness, 1987)	$x_i^{azeo} \in (0, 1)$ $P \in (0, 200) KPa$ $n = 2$		$F_{obj} = 0$ $x^{azeo} (0.840888, 0.159112)$ y $86.747 KPa$

Tabla 2. Casos de estudio considerados en la evaluación del comportamiento numérico de los métodos *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en cálculos termodinámicos: Modelación de coeficientes de actividad en sistemas electrolíticos

Núm..	Caso de estudio	Función objetivo	Variables de optimización	Óptimo global
5	Correlación de los coeficientes de actividad del electrolito acuoso $[(CH_3)_4N^+][SO_3^-]$ a 25°C. Modelo NRTL-electrolito (Belvezze <i>et al.</i> , 2004)	$F_{obj} = \sum_i^{ndat} [\ln(\gamma_{\pm}^{exp})_i - \ln(\gamma_{\pm}^{calc})_i]^2$ donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad promedio de la sal en la solución.	Parámetros del modelo NRTL-electrolito $\tau_{cas} \in (-50, 10)$ $\tau_{sca} \in (-10, 50)$ $n = 2$	$F_{obj} = 1.14E-02$ $\tau_{cas} = -4.2474$ $\tau_{sca} = 8.8873$
6	Correlación de los coeficientes de actividad del electrolito acuoso $[(C_4H_9)_4N^+][C_2H_5SO_3^-]$ a 25°C. Modelo NRTL-electrolito (Belvezze <i>et al.</i> , 2004)	$F_{obj} = \sum_i^{ndat} [\ln(\gamma_{\pm}^{exp})_i - \ln(\gamma_{\pm}^{calc})_i]^2$ donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad promedio de la sal en la solución.	Parámetros del modelo NRTL-electrolito $\tau_{cas} \in (-50, 10)$ $\tau_{sca} \in (-10, 50)$ $n = 2$	$F_{obj} = 6.13E-02$ $\tau_{cas} = -3.4530$ $\tau_{sca} = 5.8167$
7	Correlación de los coeficientes de actividad del electrolito acuoso $[NH_4^+][I^-]$ a 25°C. Modelo NRTL-electrolito (Belvezze <i>et al.</i> , 2004)			$F_{obj} = 9.90E-04$ $\tau_{cas} = -1.2605$ $\tau_{sca} = 0.5612$
8	Correlación de los coeficientes de actividad del electrolito acuoso $[(CH_3)_4N^+][Br^-]$ a 25°C. Modelo NRTL-electrolito (Belvezze <i>et al.</i> , 2004)			$F_{obj} = 6.20E-03$ $\tau_{cas} = -4.2846$ $\tau_{sca} = 8.9783$
9	Correlación de los coeficientes de actividad del electrolito acuoso $[(CH_3)_3(C_2H_4OH)N^+][Cl^-]$ a 25°C. Modelo NRTL-electrolito (Belvezze <i>et al.</i> , 2004)			$F_{obj} = 7.16E-03$ $\tau_{cas} = -4.5457$ $\tau_{sca} = 9.3785$

Tabla 3. Casos de estudio considerados en la evaluación del comportamiento numérico de los métodos *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en cálculos termodinámicos: Cálculos de equilibrio de fases empleando minimización de la energía libre de Gibbs

Num.	Caso de estudio	Función objetivo	Variables de optimización	Óptimo global
10	Cálculo flash del sistema $C_1 - C_2 - C_3 - iC_4 - C_4 - iC_5 - C_5 - C_6 - iC_{15}$ a 19.84 atm y 314 K $z (0.614, 0.10259, 0.04985, 0.00898, 0.02116, 0.00722, 0.01187, 0.01435, 0.16998)$ Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales. (Rangaiah, 2001)	$F_{obj} = \sum_{k=\alpha}^{\beta} n^k g^k \quad n_i^{\alpha} = z_i \chi_i$ $t_i^{\beta} = z_i - n_i^{\alpha} \quad i = 1, \dots, c$ donde n_i^k es el numero de moles del componente i en la fase k mientras que g^k es la energía libre de Gibbs de mezclado de la fase k .	$\chi_i \in (0, 1) \quad i = 1, \dots, c$ $n = 9$	$F_{obj} = -0.76977$ $x^{\alpha} (0.083652, 0.054879, 0.061769, 0.017338, 0.04676, 0.020578, 0.035595, 0.049032, 0.630398)$ $x^{\beta} (0.809794, 0.120204, 0.04545, 0.005895, 0.011709, 0.002288, 0.003111, 0.001546, 0.000003)$
11	Cálculo flash del sistema $C_2 - C_3 - C_4 - C_5 - C_6$ a 390 K y 5580 KPa $z (0.39842, 0.29313, 0.20006, 0.07143, 0.03696)$ Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales. (Ammar y Renon, 1987)	$F_{obj} = \sum_{k=\alpha}^{\beta} n^k g^k \quad n_i^{\alpha} = z_i \chi_i$ $t_i^{\beta} = z_i - n_i^{\alpha} \quad i = 1, \dots, c$ donde t_i^k es el numero de moles del componente i en la fase k mientras que g^k es la energía libre de Gibbs de mezclado de la fase k .	$\chi_i \in (0, 1) \quad i = 1, \dots, c$ $n = 5$	$F_{obj} = -1.18678$ $x^{\alpha} (0.388318, 0.292743, 0.204656, 0.07475, 0.039534)$ $x^{\beta} (0.404938, 0.29338, 0.197095, 0.069288, 0.035299)$
12	Cálculo flash del sistema $H_2O - CO_2 - 2\text{-propanol} - Etanol$ a 350 K y 2250 KPa $z (0.03154, 0.9328, 0.02311, 0.01255)$ Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales. (Harding y Floudas, 2000)		$\chi_i \in (0, 1) \quad i = 1, \dots, c$ $n = 4$	$F_{obj} = -0.09314$ $x^{\alpha} (0.02003, 0.943901, 0.023384, 0.012684)$ $x^{\beta} (0.996862, 0.001728, 0.000111, 0.001299)$

siendo \hat{f}_{obj} el valor promedio de la función objetivo calculado por el método de optimización, f_{obj}^* es el óptimo global de la función objetivo, f_{obj}^w es un valor máximo para la función objetivo encontrado dentro de la secuencia de cálculo y \bar{NFE} es el valor promedio del número de funciones evaluadas para alcanzar la convergencia del método estocástico. Es importante indicar que los valores promedio de \hat{f}_{obj} y \bar{NFE} se determinaron empleando los 25 experimentos numéricos realizados para caso de estudio. Conforme a lo establecido por Montaz *et al.* (2005), en la literatura generalmente se utilizan los valores promedio para las métricas de comportamiento con objeto de describir el desempeño de los métodos estocásticos. Con base a lo anterior, el presente estudio también emplea dicho enfoque.

Por otra parte, para ambas métricas, la tasa de comportamiento numérico $r_{p,s}$ se define como

$$r_{p,s} = \frac{t_{p,s}}{\min\{t_{p,s}; s \in S\}} \quad (8)$$

donde S corresponde al conjunto de métodos de optimización analizados. Se puede observar que el valor de

dicha tasa es igual a 1 para el método que presenta el mejor comportamiento en un problema específico, ya que para ambas métricas es deseable obtener el valor mínimo posible (Dolan y More, 2002; Montaz *et al.*, 2005). Finalmente, la tasa de probabilidad acumulativa $\rho_s(\zeta)$ para el método de optimización s y la métrica en cuestión se define como

$$\rho_s(\zeta) = \frac{1}{n_p} \text{ cantidad } \{p \in P : r_{p,s} \leq \zeta\} \quad (9)$$

donde ζ es un factor que está definido en $(1, \infty)$. Dolan y More (2002) han establecido que la gráfica del perfil de comportamiento, es decir el gráfico de ρ_s versus ζ , compara el desempeño relativo entre los métodos de optimización para el grupo de problemas considerados. Hasta el momento, los perfiles de comportamiento han sido utilizados por Montaz *et al.* (2005) en la comparación de diferentes métodos estocásticos empleando funciones objetivo clásicas del área de optimización global. No obstante, dicho concepto no ha sido empleado en la evaluación de métodos estocásticos en el contexto de la ingeniería química. Todos los cálculos fueron

Tabla 4. Casos de estudio considerados en la evaluación del comportamiento numérico de los métodos *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en cálculos termodinámicos: Modelación de datos de equilibrio líquido-vapor empleando modelos de composición local.

N.º	Caso de estudio	Función objetivo	Variables de optimización	Óptimo global
13	Correlación del equilibrio líquido-vapor del sistema tertbutanol – 1 butanol a 100 mm de Hg. Modelo de Wilson y Gas ideal (Gau <i>et al.</i> , 2000)	$F_{obj} = \sum_{j=1}^{ndat} \sum_{i=1}^c \left(\frac{\gamma_{ij}^{exp} - \gamma_{ij}^{calc}}{\gamma_{ij}^{exp}} \right)^2$ donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i .	Parámetros de energía del modelo de Wilson $\theta_1, \theta_2 \in (-8500, 320000)$ $n = 2$	$F_{obj} = 0.0103$ $\theta_1 = -568$ $\theta_2 = 745.3$
14	Correlación del equilibrio líquido-vapor del sistema agua – 1,2 etanodiol a 430 mm de Hg. Modelo de UNIQUAC y Gas ideal (Bonilla-Petriciolet <i>et al.</i> , 2007)		Parámetros de energía del modelo UNIQUAC $\theta_1, \theta_2 \in (-5000, 20000)$ $n = 2$	$F_{obj} = 1.4085$ $\theta_1 = -1131.8$ $\theta_2 = 3617.7$
15	Correlación del equilibrio líquido-vapor del sistema benceno – hexafluorobenceno a 30 °C. Modelo de Wilson y Gas ideal (Gau <i>et al.</i> , 2000)	$F_{obj} = \sum_{j=1}^{ndat} \sum_{i=1}^c \left(\frac{\gamma_{ij}^{exp} - \gamma_{ij}^{calc}}{\gamma_{ij}^{exp}} \right)^2$ donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i .	Parámetros de energía del modelo de Wilson $\theta_1, \theta_2 \in (-8500, 320000)$ $n = 2$	$F_{obj} = 0.0118$ $\theta_1 = -467.8$ $\theta_2 = 1313.9$
16	Correlación del equilibrio líquido-vapor del sistema benceno – hexafluorobenceno a 70 °C empleando el enfoque de errores en variables. Variables de estado (x_i, y_i, P, T) con el siguiente vector de desviaciones estándar (0.001, 0.01, 0.75, 0.1). Modelo de Wilson y Gas ideal (Gau y Stadtherr, 2002)	$F_{obj} = \sum_{j=1}^{ndat} \left[\frac{(x_{ij}' - x_{ij})^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y_{ij}' - y_{ij})^2}{\sigma_{y_i}^2} + \frac{(T_{ij}' - T_{ij})^2}{\sigma_T^2} + \frac{(P_{ij}' - P_{ij})^2}{\sigma_P^2} \right]$ donde σ representa la desviación estándar y el superíndice t se refiere al valor desconocido de la variable de estado.	Parámetros de energía del modelo de Wilson $\theta_1, \theta_2 \in (-8500, 320000)$ y variables de estado $\bar{z}^t = (\bar{x}_i^t, \bar{T}^t)$ donde $z^t \in (z^{exp} - 3\sigma, z^{exp} + 3\sigma)$ siendo σ la desviación estándar mientras que el superíndice exp indica el valor experimental de la variable de estado. $n = 20$	$F_{obj} = 8.503$ $\theta_1 = -424.2$ $\theta_2 = 1006.8$
17	Correlación del equilibrio líquido-vapor del sistema metanol – 1,2 dicloroetano empleando el enfoque de errores en variables. Variables de estado $x_i, y_i, P, \frac{1}{T_r}$ con el siguiente vector de desviaciones estándar (0.005, 0.015, 0.75, 0.000309). Modelo de van Laar y Gas ideal (Esposito y Floudas, 1998)	$F_{obj} = \sum_{j=1}^{ndat} \left[\frac{(x_{ij}' - x_{ij})^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y_{ij}' - y_{ij})^2}{\sigma_{y_i}^2} + \frac{(P_{ij}' - P_{ij})^2}{\sigma_P^2} + \frac{(TS_i' - TS_i)^2}{\sigma_{TS}^2} \right]$ donde $TS = T / T_r$, $T_r = 323.15$ K y el superíndice t se refiere al valor desconocido de la variable de estado.	Parámetros del modelo de van Laar $\bar{\theta} = \left(\frac{A}{RT_r}, \frac{B}{RT_r} \right) \in (1, 2)$ y variables de estado $\bar{z}^t = (\bar{x}_i^t, \bar{T}^t)$ donde $z^t \in (z^{exp} - 3\sigma, z^{exp} + 3\sigma)$ siendo σ la desviación estándar mientras que el superíndice exp indica el valor experimental de la variable de estado. $n = 12$	$F_{obj} = 3.326$ $\frac{A}{RT_r} = 1.912$ $\frac{B}{RT_r} = 1.608$

realizados en una estación de trabajo HP con procesador AMD de doble núcleo 2.19 GHz y 1.87 GB de RAM. En este equipo, el tiempo de cómputo por cada cálculo fue inferior a un segundo para el caso del problema de optimización con mayor número de variables.

Resultados y discusión

El perfil de comportamiento para la métrica $t_{p,s}^d$, la cual está asociada a la capacidad del método estocástico para acercarse al óptimo global en los problemas considerados, se muestra en la figura 3. Como se puede observar, el método SA presenta un mejor comportamiento para esta métrica, en contraste con el método VFSA,

dentro del rango analizado para ζ . También, estos resultados indican que en el 63% de los casos de estudio, el método SA proporciona la mejor solución ($\zeta = 1$) mientras que el VFSA solamente lo consigue en el 36% de los casos. Para el caso de la eficiencia (NFE), es indudable que el método VFSA supera al método SA en un rango amplio de ζ (figura 4). Solamente, para un caso de estudio, el método SA presentó un esfuerzo numérico inferior y este comportamiento corresponde al problema con mayor número de variables de optimización ($n = 20$).

Con el objeto de proporcionar más elementos para el comparativo de estos métodos estocásticos, en la tabla 6 se muestran los valores de \hat{f}_{obj} y (NFE) para las dos estrategias de optimización y todos los casos de estudio

Tabla 5. Casos de estudio considerados en la evaluación del comportamiento numérico de los métodos *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en cálculos termodinámicos: Análisis de estabilidad de fases en sistemas no reactivos.

N.º	Caso de estudio	Función objetivo	Variables de optimización	Óptimo global
18	Estabilidad de fases del sistema $N_2-C_1-C_2$ a 270 K y 7,600 KPa $z (0.25, 0.2, 0.55)$ Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales (Hua <i>et al.</i> , 1998)	$F_{obj} = \sum_{i=1}^c y_i (\mu_i _y - \mu_i _z)$ donde $\mu_i _y$ y $\mu_i _z$ son los potenciales químicos evaluados a las composiciones y y z , respectivamente.	$n_i \in (0, 1) \forall i = 1, \dots, c$ $n = 3$	$F_{obj} = -7.2874E-03$ $x^{est} (0.1193826, 0.141070, 0.7395473)$
19	Estabilidad de fases del sistema $C_1-C_2-C_3-C_4-C_5-C_6-C_{7-16}-C_{17+}$ a 353 K y 38,500 KPa $z (0.6598, 0.09084, 0.04726, 0.03509, 0.01492, 0.01657, 0.1047, 0.03082)$ Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales (Harding y Floudas, 2000)		$n_i \in (0, 1) \forall i = 1, \dots, c$ $n = 8$	$F_{obj} = -1.7220E-03$ $x^{est} (0.770526, 0.090623, 0.040465, 0.026596, 0.010260, 0.010172, 0.047103, 0.004255)$
20	Estabilidad de fases del sistema $C_1-C_2-C_3-C_4-C_5-C_6-C_7-C_8-C_9-C_{10}$ a 162.2 °C y 18,900 KPa $z (0.6436, 0.0752, 0.0474, 0.0412, 0.0297, 0.0138, 0.0303, 0.0371, 0.0415, 0.0402)$ Ecuación de estado SRK con reglas de mezclado convencionales (Ammar y Renon, 1987)		$n_i \in (0, 1) \forall i = 1, \dots, c$ $n = 10$	$F_{obj} = -1.017E-04$ $x^{est} (0.589140, 0.073634, 0.048673, 0.044369, 0.033425, 0.016202, 0.037067, 0.047230, 0.054955, 0.055306)$
21	Estabilidad de fases del sistema <i>Etilenglicol</i> – <i>Lauril alcohol</i> – <i>Nitrometano</i> a 1 atm y 298 K $z (0.4, 0.3, 0.3)$ Modelo de solución UNIQUAC (McDonald y Floudas, 1995)		$n_i \in (0, 1) \forall i = 1, \dots, c$ $n = 3$	$F_{obj} = -1.0839E-01$ $x^{est} (0.752529, 0.002407, 0.245063)$
22	Estabilidad de fases del sistema <i>Agua</i> – <i>fenol</i> – <i>Hexano</i> a 81.6343 °C $z (0.6, 0.15, 0.25)$ Modelo de solución NRTL (Heidemann y Andel-Ghani, 2001)	$F_{obj} = \sum_{i=1}^c y_i (\mu_i _y - \mu_i _z)$ donde $\mu_i _y$ y $\mu_i _z$ son los potenciales químicos evaluados a las composiciones y y z , respectivamente.	$n_i \in (0, 1) \forall i = 1, \dots, c$ $n = 3$	$F_{obj} = -3.0886E-01$ $x^{est} (0.9961865, 0.0038097, 0.0000038)$

considerados. Como se había mencionado, generalmente el método SA es más confiable para minimizar a la función objetivo en los problemas analizados. No obstante, dicho método aún puede converger a óptimos locales en algunos casos de estudio, principalmente en aquellos casos relacionados con el ajuste de parámetros en modelos termodinámicos. También, se puede apreciar que no existe una tendencia entre el número de variables de optimización de los casos de estudio y el comportamiento de la métrica asociada a la robustez de ambos métodos estocásticos. Por otra parte, como era de esperarse, el esfuerzo numérico de ambas estrate-

gias de optimización incrementa conforme el número de variables de optimización también aumenta.

Para el caso de los problemas de análisis de estabilidad de fases en sistemas no reactivos, los resultados obtenidos son consistentes con el estudio de Bonilla *et al.* (2006) donde se indica que el método SA es más robusto que el método VFSA. También, la ejecución de cálculos flash empleando la minimización de la energía libre de Gibbs y el método SA es más conveniente. Resulta interesante notar que la determinación de azeotropos homogéneos en sistemas no reactivos es eficiente y robusta empleando el método VFSA, en contraste

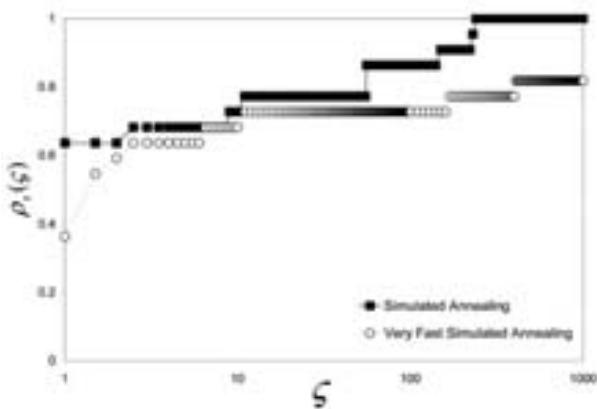


Figura 3. Perfiles de comportamiento numérico para la métrica $t_{p,s}^d = \frac{\hat{f}_{obj} - f_{obj}^*}{f_{obj}^w - f_{obj}^*}$ empleando los métodos estocásticos SA y VFSA en cálculos termodinámicos

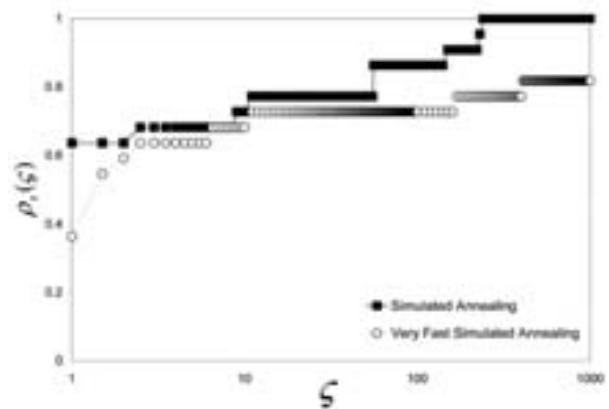


Figura 4. Perfiles de comportamiento numérico para la métrica $t_{p,s}^{NFE} = NFE$ empleando los métodos estocásticos SA y VFSA en cálculos termodinámicos

Tabla 6. Valores promedio de f_{obj} y NFE para los casos de estudio considerados para la evaluación y comparación del *Simulated Annealing* y *Very Fast Simulated Annealing* en cálculos termodinámicos

N.º problema	Simulated Annealing		Very Fast Simulated Annealing	
	\hat{f}_{obj}	NFE	\hat{f}_{obj}	NFE
1	8.05E-10	40593	5.51E-12	17790
2	8.18E-09	265801	7.93E-10	127951
3	8.92E-10	40417	4.05E-12	17708
4	8.25E-10	40929	1.49E-11	17974
5	0.0613	39505	0.0793	3768
6	0.0905	40209	0.1766	13991
7	0.2246	40529	0.2864	14286
8	0.0010	39745	0.0075	5179
9	0.1831	40705	0.2271	17061
10	-0.7698	897805	-0.7698	475422
11	-1.1868	267701	-1.1868	130106
12	-0.0914	168129	-0.0903	81566
13	0.0111	39825	13.2344	2930
14	1.7059	40033	1.8187	3152
15	0.0160	40769	0.6975	2506
16	8.5034	4582401	8.5034	11784641
17	3.3258	1612801	3.3258	848046
18	-0.0073	91981	-0.0073	42980
19	-0.0017	700929	-0.0016	364238
20	-0.0001	1104801	-0.0001	583281
21	-0.1084	91657	-0.1084	42657
22	-0.3089	92917	-0.3089	39567

con los diferentes métodos deterministas que han sido desarrollados para este tipo de problemas (Harding *et al.*, 1997; Maier *et al.*, 1998). Generalmente, tales métodos deterministas requieren reformulaciones del problema y exhiben un tiempo de cómputo significativo para sistemas multivariados. También, el método SA es confiable para esta aplicación, pero presenta un esfuerzo numérico significativamente mayor que el correspondiente al otro método estocástico. Considerando estos resultados, la aplicación de métodos estocásticos para la determinación de azeótropos homogéneos supera en algunos aspectos a los métodos deterministas disponibles para este tipo de cálculos.

Finalmente, el método VFSA no es adecuado para los casos de estudio que comprenden el ajuste de parámetros en la modelación del equilibrio líquido-vapor y en la modelación de coeficientes de actividad en sistemas electrolíticos acuosos. Los resultados obtenidos indican que para estos problemas, el método VFSA frecuentemente converge a óptimos locales de la función objetivo. Es conveniente mencionar que el método SA también convergió en

varias ocasiones a óptimos locales en estos problemas termodinámicos. Estos resultados indican que las características de este tipo de problemas son útiles para evaluar la robustez de cualquier método estocástico o determinista de optimización global a pesar de que presentan solamente dos variables de optimización.

Conclusiones

Este trabajo describe la aplicación del método VFSA y la comparación de sus perfiles de comportamiento con respecto al SA en cálculos termodinámicos. Los resultados obtenidos indican que el método *Simulated Annealing* de Corana *et al.* (1987) es más robusto que el método *Very Fast Simulated Annealing* de Sharma y Kaikkonen (1999) para los casos de estudio considerados en este trabajo. Sin embargo, existen diferencias significativas entre la eficiencia de ambos métodos, siendo el método VFSA más rápido para alcanzar la convergencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades del Instituto Tecnológico de Aguascalientes para la realización del presente trabajo.

Referencias

- McDonald C.M., Floudas C.M. Global Optimization for the Phase Stability Problem. *AIChE Journal*, 41:1798, 1995.
- Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21:1087, 1953.
- Montaz M.A., Khompatorn C., Zabinsky Z.B. A Numerical Evaluation of Several Stochastic Algorithms on Selected Continuous Global Optimization Test Problems. *Journal of Global Optimization*, 31:635, 2005.
- Rangaiah G.P. Evaluation of Genetic Algorithms and Simulated Annealing for Phase Equilibrium and Stability Problems. *Fluid Phase Equilibria*, 187-188:83, 2001.
- Sánchez-Mares F., Bonilla-Petriciolet A. Calculos de puntos críticos empleando una estrategia de optimización global estocástica. *Afinidad*, 63:396, 2006.
- Sen M., Stoffa P.L. *Global Optimisation Methods in Geophysical Inversion*. Elsevier Publication. 1995.
- Sharma S.P., Kaikkonen P. Global Optimisation of Time Domain Electromagnetic Data Using Very Fast Simulated Annealing. *Pure and Applied Geophysics*, 155:149, 1999.
- Singh M.K., Banerjee T., Khanna A. Genetic Algorithm to Estimate Interaction Parameters of Multicomponent Systems for Liquid-Liquid. *Computers Chemical Engineering*, 29:1712, 2005.
- Smith J.M., Van-Ness H.C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York. McGraw-Hill. 1987.
- Szu H., Hartley R. Fast Simulated Annealing. *Physics Letters A*, 122:157, 1987.
- Teh Y.S., Rangaiah G.P. A Study of Equation-Solving and Gibbs Free Energy Minimization Methods for Phase Equilibrium Calculations. *Chemical Engineering Research and Design*, 80:745, 2002.
- Teh Y.S., Rangaiah G.P. Tabu Search for Global Optimization of Continuous Functions with Application to Phase Equilibrium Calculations. *Computers Chemical Engineering*, 27:1665, 2003.
- Zhu Y., Xu Z. A Reliable Prediction of the Global Phase Stability for Liquid-Liquid Equilibrium Through the Simulated Annealing Algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC Equations. *Fluid Phase Equilibria*, 154:55, 1999.

Semblanza de los autores

Adrián Bonilla-Petriciolet. Es profesor investigador del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Actualmente, es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I. Su producción científica comprende la publicación de artículos en revistas indizadas, capítulos de libros y memorias de congresos internacionales y nacionales.

Juan Carlos Tapia-Picazo. Es profesor investigador del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Actualmente, es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel I. Su producción científica comprende la publicación de artículos en revistas indizadas y memorias de congresos internacionales y nacionales.

Carlos Soto-Becerra. Es profesor investigador del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Su producción científica comprende la publicación de artículos en revistas arbitradas y memorias de congresos nacionales.

Javier Gerson Zapiain-Salinas. Es profesor investigador del Departamento de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Su producción científica comprende la publicación de artículos en revistas arbitradas y memorias de congresos nacionales.