

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS SIMULATED ANNEALING E LUUS JAAKOLA NA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICA
COMPARISON BETWEEN THE SIMULATED ANNEALING AND LUUS JAAKOLA METHODS IN THE RESOLUTION OF THE PROBLEM OF THERMODYNAMIC STABILITY

Mateus Braga Oliveira¹
Joviana Sartori de Souza²
Thiago Jordem Pereira³

Resumo: O cálculo do equilíbrio de fases de uma dada mistura é um problema muito presente em processos químicos. Para resolvê-lo, é aconselhável se conhecer previamente o número de fases presentes na mistura. Assim, a solução de um outro problema se faz necessária, o problema do teste de estabilidade, que pode ser abordado como um problema de otimização. É ressaltado na literatura que, para proporcionar uma completa predição do equilíbrio de fases, faz-se necessário não apenas a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários. Nesse trabalho aborda-se um método de busca aleatória, o método Luus Jaakola juntamente com a metaheurística Simulated Annealing, com o objetivo de encontrar todos os pontos estacionários de uma mistura cujos resultados numéricos já são abordados na literatura. Assim, objetiva-se realizar a comparação entre os métodos Luus Jaakola e Simulated Annealing, na resolução do problema de Estabilidade Termodinâmica, determinando qual metodologia é mais eficiente na resolução deste problema.

Palavras-chave: Estabilidade termodinâmica. Simulated Annealing. Luus Jaakola.

Abstract: The calculation of the phase equilibrium of a given mixture is a very present problem in chemical processes. In order to solve it, it is advisable to know beforehand the number of phases present in the mixture. Thus, the solution of another problem becomes necessary, the stability test problem, which can be approached as an optimization problem. It is emphasized in the literature that, in order to provide a complete prediction of phase equilibrium, it is necessary not only to determine the overall minimizer of the objective function of the stability test, but also to obtain all its stationary points. In this work a random search method, the Luus Jaakola method together with the meta-Simulation Annealing, is proposed, aiming to find all the stationary points of a mixture whose numerical results are already addressed in the literature. Thus, the objective is to compare Luus Jaakola and Simulated Annealing methods in solving the

¹ Mestre em Modelagem Computacional, Universidade Federal Fluminense, UFF, Brasil. E-mail: mateus.broli@gmail.com

² Doutora em Modelagem Computacional, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Brasil. E-mail: joviana.sartori@gmail.com

³ Doutor em Modelagem Computacional, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Brasil. E-mail: tjordem@gmail.com

problem of thermodynamic stability, determining which methodology is most efficient in solving this problem.

Keywords: Thermodynamic stability. Simulated Annealing. Luus Jaakola.

1 INTRODUÇÃO

O cálculo do equilíbrio de fases é um problema de grande importância em processos da engenharia química. E para resolvê-lo é aconselhável que se faça uma análise prévia da estabilidade termodinâmica do sistema. Tal problema pode ser abordado como um problema de otimização, conhecido como a minimização da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar, onde modelos termodinâmicos, de natureza não convexa e não linear, são utilizados para descrevê-lo.

Como enfatizado por Michelsen (1982), Sun et. al. (1995), Stadtherr et. al. (1995) e mais recentemente por Lucia et. al. (2005), para proporcionar uma completa predição do equilíbrio de fases, faz-se necessário não apenas a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários. Desta maneira, o foco do presente trabalho é apresentar os resultados encontrados pelo método de busca aleatória Luus Jaakola (1973) e pela metaheurística Simulated Annealing (1983).

2 O PROBLEMA DO TESTE DE ESTABILIDADE

Considerando uma mistura com r componentes, a função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar pode ser definida como:

$$d(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)] \quad (1)$$

para todo $(x_1, \dots, x_r)^T$ pertencente ao conjunto

$$\Omega = \left\{ (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r; 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r \text{ e } \sum_{i=1}^r x_i = 1 \right\} \quad (2)$$

onde x_i é a fração molar do componente i presente na mistura, z_i é a

composição global do componente i na mistura e μ_i é o potencial químico do componente i .

O critério de estabilidade pode ser realizado através da função d : se $d(x_1, \dots, x_r) \geq 0$, para todo $(x_1, \dots, x_r)^T \in \Omega$ a mistura com composições globais z_1, \dots, z_r é estável e permanecerá no estado homogêneo inicial, nas referidas temperatura e pressão. Caso contrário, a mistura é instável e deve se dividir em duas (ou mais) fases.

Uma possível maneira de se implementar um teste de estabilidade baseado no critério do plano tangente de Gibbs consiste em resolver o problema de otimização global descrito a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } z = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0, \\ \text{Encontrar } x = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } d(T_0, P_0, x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(T_0, P_0, x_1, \dots, x_r) - \mu_i(T_0, P_0, z_1, \dots, z_r)] \\ \text{Sujeito à seguinte restrição:} \\ x \in \Omega = \left\{ (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r; 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r \text{ e } \sum_{i=1}^r x_i = 1 \right\} \end{array} \right. \quad (3)$$

Se $x^* \in \Omega$ é um minimizador global do problema (3), então tem-se que $d(T_0, P_0, x^*) \leq d(T_0, P_0, x)$, para todo $x \in \Omega$. Conseqüentemente, o teste de estabilidade da mistura pode se restringir ao sinal da função d em um minimizador global x^* .

Sabe-se que um ponto x é denominado um ponto estacionário da função d , se

$$\nabla d(x) = 0 \quad (4)$$

Dentre esses pontos estacionários encontram-se todos os minimizadores (locais) de d , os seus maximizadores (locais) e os possíveis pontos de sela dessa função.

Neste trabalho utiliza-se um procedimento que permita uma caracterização global da função do teste de estabilidade, mostrado em Souza (2010). Mais precisamente, o interesse principal é o de encontrar todos os pontos estacionários da função distância d . Assim, do fato de x_r cumprir a restrição $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$, nota-se que tais pontos estacionários devem satisfazer simultaneamente as duas equações seguintes,

$$\frac{\partial d}{\partial x_j} = [\mu_j(x_1, K, x_r) - \mu_j(z_1, K, z_r)] - [\mu_r(x_1, K, x_r) - \mu_r(z_1, K, z_r)] = 0$$

$$\forall j = 1, K, r-1 \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1$$

Estas r equações, possivelmente não lineares, nas r variáveis x_1, K, x_r constituem o problema proposto, o qual é descrito a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } z = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0 \\ \text{Encontrar todos os } x = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r \text{ que resolvem o sistema} \\ (\mu_j(x_1, \dots, x_r) - \mu_j(z_1, \dots, z_r)) - (\mu_r(x_1, \dots, x_r) - \mu_r(z_1, \dots, z_r)) = 0, \\ \forall j = 1, \dots, r-1 \text{ e } \sum_{i=1}^r x_i = 1 \\ \text{Sujeito às restrições :} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r. \end{array} \right. \quad (6)$$

Para permitir o emprego de métodos de otimização, o problema relacionado com as soluções desse sistema de equações é transformado no seguinte problema de minimização equivalente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } z = (z_1, K, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P \\ \text{Encontrar todos os } x = (x_1, K, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_r(x) - \mu_r(z))]^2 + \left[\sum_{i=1}^r x_i - 1 \right]^2 \\ \text{Sujeito às restrições:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, K, r. \end{array} \right. \quad (7)$$

É possível eliminar as restrições existentes no problema acima, transformando o problema (7) em um problema de minimização sem restrições.

Para isso, considera-se a seguinte mudança de variáveis $y_i \propto x_i$, dada por

$$x_i = \frac{1}{e^{y_i} + 1}, \forall i = 1, \dots, r. \quad (8)$$

Com essa troca de variáveis nota-se que x_i se mantém no intervalo (0,1) para qualquer que seja o valor de $y_i \in (-\infty, +\infty)$. Além disso, $x_i \rightarrow 0$, quando $y_i \rightarrow +\infty$, e $x_i \rightarrow 1$, quando $y_i \rightarrow -\infty$.

Com a mudança de variáveis definida na Eq. (8) o problema (7) toma a forma pretendida, sem restrições:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P \\ \text{Encontrar todos os } y = (y_1, \dots, y_r) \in \mathfrak{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(y) - \mu_j(z)) - (\mu_r(y) - \mu_r(z))]^2 + \left[\sum_{i=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_i} + 1} \right) - 1 \right]^2 \end{array} \right. \quad (9)$$

3 O MÉTODO LUUS JAAKOLA

O algoritmo de Luus Jaakola é um método de busca aleatória. Este método utiliza somente informações da função a ser otimizada. Ele foi apresentado inicialmente pelos autores Luus e Jaakola em 1973. A ideia utilizada no algoritmo é a seguinte: a partir de uma ampla região de busca no domínio da função objetivo, geram-se soluções aleatórias enquanto a região de busca é reduzida de tamanho ao longo das iterações. Quando uma melhor solução é encontrada, o valor da função objetivo é calculado para esta solução e é comparado com uma tolerância desejada. Caso essa tolerância seja alcançada, o algoritmo é encerrado e esse valor encontrado é o ponto ótimo.

A seguir, o algoritmo do método Luus Jaakola é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Algoritmo do método de Luus Jaakola.

Algoritmo 1: Luus Jaakola

```
1 Dados  $x^0$  - ponto inicial;  $r_a$  - raio inicial de busca;  $n_{in}$  - número máximo de iterações
  internas por loop externo;  $n_{out}$  - número máximo de iterações externas;  $\varepsilon_l$  - Fator de
  redução da região de busca;  $\epsilon$  - tolerância para o critério de parada.
2 para  $i = 1, 2, \dots, n_{out}$  faça
3   para  $j = 1, 2, \dots, n_{in}$  faça
4      $x^j = x^0 + R_j \cdot r_a$ , onde  $R_j$  é um vetor de números aleatórios entre  $-0,5$  e  $0,5$ ,
     que segue uma distribuição uniforme.
5     se  $f(x^j) < f(x^0)$  então
6        $x^0 = x^j$ 
7     fim
8     se  $f(x^0) < \epsilon$  então
9       Pare.
10    fim
11  fim
12   $r_a = (1 - \varepsilon_l) \cdot r_a$ 
13 fim
```

Fonte: O Autor.

4 O MÉTODO SIMULATED ANNEALING

O Método Simulated Annealing (Recozimento Simulado), foi proposto por Scott Kirkpatrick et. al. (1983). O método simula o processo de recozimento de metais, onde, o resfriamento rápido conduz a produtos metaestáveis, de maior energia interna. O resfriamento lento conduz a produtos mais estáveis, estruturalmente fortes, de menor energia. Durante o recozimento o material passa por vários estados possíveis.

O Annealing Simulado funciona da seguinte maneira, o Algoritmo de Metropolis (1953) é empregado numa sequência de temperaturas decrescentes para gerar soluções de um problema de otimização; o processo começa com um valor T elevado e a cada T geram-se soluções até que o equilíbrio àquela temperatura seja alcançado; a temperatura é então rebaixada e o processo prossegue até o congelamento (ou seja, não se obtêm mais uma diminuição de custo). A sequência de temperaturas empregada, juntamente com o número de iterações a cada temperatura, constitui uma prescrição de annealing que deve ser definida empiricamente.

É possível fazer uma analogia com um problema combinatório, considerando os seguintes fatores:

- os estados possíveis de um metal correspondem a soluções do espaço de busca;
- a energia em cada estado corresponde ao valor da função objetivo;
- a energia mínima (se o problema for de minimização ou máxima, se de maximização) corresponde ao valor de uma solução ótima local, possivelmente global.

O algoritmo a seguir, mostrado na Figura 2, ilustra a fundamentação do Método Simulated Annealing:

Figura 2 – Algoritmo do método Simulated Annealing.

Algoritmo 2: - Simulated Annealing

```

1  $s^* \leftarrow s$  (Melhor solução obtida até então)  $IterT \leftarrow 0$  (Número de iterações na temperatura T)
   $T \leftarrow T_0$  (temperatura corrente) enquanto ( $T > tolerância$ ) faça
2   enquanto ( $IterT < SA_{max}$ ) faça
3      $IterT \leftarrow IterT + 1$  Gerar um vizinho ( $s'$ ) aleatoriamente na vizinhança de ( $s$ )
4      $\Delta = f(s') - f(s)$  se ( $\Delta < 0$ ) então
5        $s \leftarrow s'$ 
6     fim
7     se ( $f(s') < f(s^*)$ ) então
8        $s^* \leftarrow s'$  senão
9         Tome  $x \in [0, 1]$ 
10        fim
11       se ( $x < e^{-\frac{\Delta}{T}}$ ) então
12          $s = s'$ .
13       fim
14     fim
15    $T = T \times \alpha$ 
16    $IterT = 0$ 
17 fim
18 Retorne  $s^*$ .
```

Fonte: O Autor.

5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Nesta seção serão apresentados os resultados numéricos na resolução do problema do teste de estabilidade. Foi escolhida a mistura n-propanol /n-butanol /benzeno /água.

5.1 Mistura de 4 Componentes

Foram realizados testes para 1 mistura quaternária. A Tabela a seguir traz estes resultados, mostrando o tempo gasto por cada método para encontrar cada um dos minimizadores das funções testadas.

A Tabela 1 mostra o resultado encontrado para esta mistura de quatro componentes, trazendo o tempo computacional gasto pelos métodos testados.

Tabela 1 – Empréstimos realizados no segundo semestre pelos alunos do Curso de Administração com habilitação em marketing

Resultados Numéricos			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo (s) SA	Tempo (s) LJ
(0,148, 0,052, 0,60, 0,20)	(0,0461, 0,0189, 0,9162, 0,0187)	0,2810	3,1740
	(0,0181, $6,2 \cdot 10^{-4}$, $4,48 \cdot 10^{-3}$, 0,977)	0,2660	3,5270
(0,25, 0,25, 0,25, 0,25)	(0,1329, 0,0802, 0,0520, 0,7349)	0,2490	3,2510
	(0,0353, 0,0057, 0,0067, 0,9522)	0,2810	5,3590
(0,148, 0,052, 0,70, 0,10)	(0,0820, 0,0307, 0,8544, 0,0329)	0,2500	3,1100
	(0,0240, $7,86 \cdot 10^{-4}$, 0,0047, 0,9703)	0,2430	3,5510
(0,25, 0,15, 0,40, 0,20)	(0,1945, 0,0786, 0,1140, 0,6129)	0,2500	3,2980
	(0,0367, 0,0030, 0,0074, 0,9527)	0,2660	4,8280
(0,25, 0,15, 0,35, 0,25)	(0,2061, 0,0947, 0,1396, 0,5596)	0,2660	3,4530
	(0,0332, 0,0027, 0,0067, 0,9574)	0,2970	5,2040

Fonte: O Autor.

É possível observar com os resultados mostrados, que os dois métodos convergiram para todos os pontos estacionários. No entanto, o tempo gasto pelo método Simulated Annealing foi muito inferior ao tempo gasto pelo método Luus Jaakola.

6 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados, podemos ver a grande eficiência do método Simulated Annealing. Os pontos estacionários foram todos obtidos, em um tempo computacional pequeno. Quando comparado ao método Luus Jaakola, o método Simulated Annealing foi muito superior, fazendo a análise do tempo gasto para a obtenção de cada um dos pontos estacionários.

Mas, é importante destacar também, que o método Luus Jaakola conseguiu obter todos os pontos estacionários desta mistura quaternária testada. Apesar de ser inferior ao método Simulated Annealing, este método conseguiu resolver o problema proposto.

Portanto, a metodologia presente neste trabalho é uma boa ferramenta para a resolução do problema do teste de estabilidade termodinâmica, onde os métodos obtiveram todos os pontos estacionários para a mistura aqui testada.

REFERÊNCIAS

KIRKPATRICK, Scott; GELATT, C. Daniel; VECCHI, Mario P. Optimization by Simulated Annealing. **Science**, v. 220, n. 4598, p. 671-680, 1983.

LUCIA, A., DIMAGGIO, P. A., BELLOWS, M. L. e OCTAVIO, L. M. The phase behavior of n-alkane systems. **Computers & chemical engineering**, v. 29, n. 11-12, p. 2363-2379, 2005.

LUUS, R., JAAKOLA, T. H. I. Optimization by direct search and systematic reduction of the size of search region. **AIChE Journal**, v. 19, n. 4, p. 760-766, 1973.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A., ROSENBLUTH, M., TELLER, A., TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.

MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I - Stability Analysis. Part II - Phase Split Calculation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, p. 1-19, 21-40, 1982.

SOUZA, J. S. **Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo com o método do conjunto gerador**. 2010. 138 f. Tese

Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão. Paranaguá, PR, v.3, n.2, maio de 2018.

(Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

STADTHERR, M. A., SCHNEPPER, C. A., BRENNECKE, J. F. Robust Phase Stability and Analysis using Interval Methods. In: **AIChE Symposium Series**. New York, NY: American Institute of Chemical Engineers, v. 91, n. 304, p. 356-359, 1995.

SUN, A. C., SEIDER, W. D. Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, n. 2, p. 213-249, 1995.

Edição especial - XX ENMC (Encontro Nacional de Modelagem Computacional) e VIII ECTM (Encontro de Ciência e Tecnologia dos Materiais), realizado entre 16 e 19 de outubro de 2017 na cidade de Nova Friburgo – RJ.

Editor – Mateus das Neves Gomes