

08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios - RJ

## APLICAÇÃO DO MÉTODO SIMULATED ANNEALING NA RESOLUÇÃO DO TESTE DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

**Mateus Braga Oliveira**<sup>1</sup> - mateus.broli@gmail.com

**Joviana Sartori de Souza**<sup>2</sup> - joviana.sartori@gmail.com

**Thiago Jordem Pereira**<sup>2</sup> - tjordem@gmail.com

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Computação Científica - Petrópolis, RJ, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal Fluminense, Instituto do Noroeste Fluminense de Educação Superior - Santo Antônio de Pádua, RJ, Brasil

**Resumo.** Neste trabalho será realizado a comparação entre a metaheurística Simulated Annealing e a hibridização Simulated Annealing/Hooke Jeeves, que adiciona o método determinístico Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Simulated Annealing. Essa hibridização visa verificar o funcionamento de métodos com características distintas trabalhando em conjunto com o objetivo de obter minimizadores globais do teste de Estabilidade Termodinâmica. A comparação entre os métodos será feita analisando-se o tempo computacional para obtenção dos mínimos globais do problema proposto, e também do número de avaliações da função objetivo de cada um dos problemas que aqui são trabalhados.

**Keywords:** Simulated Annealing, Hibridização, Estabilidade Termodinâmica, Minimização.

### 1. INTRODUÇÃO

O cálculo do equilíbrio de fases é um problema de muita importância em processos da engenharia química. Para resolvê-lo é necessário que faça-se uma análise prévia da estabilidade termodinâmica do sistema. Este problema pode ser abordado como um problema de otimização, sendo conhecido como a minimização da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar. Modelos termodinâmicos, de natureza não convexa e não linear, são utilizados para descrever este problema.

É enfatizado por Michelsen (1982), Sun et. al. (1953), Stadtherr et. al. (1995) e também, mais recentemente por Lucia et. al. (2005), que para ter-se uma completa predição do equilíbrio de fases, faz-se necessário a obtenção de todos os seus pontos estacionários da função objetivo do teste de estabilidade. Assim, o foco do presente trabalho é apresentar os resultados encontrados pela metaheurística Simulated Annealing. Também utiliza-se uma hibridização do método Simulated Annealing, que inclui o método determinístico Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Simulated Annealing (SA). Esta hibridização foi apresentada em Oliveira (2018).

## 2. O TESTE DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Para a análise do Teste de Estabilidade Termodinâmica, considera-se uma mistura com  $r$  componentes. Tem-se que 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  $\mu_i$  é o potencial químico do componente  $i$ .

Com isso, o critério de estabilidade pode ser realizado através da função  $d$ : se  $d(x_1, \dots, x_r) \geq 0$ , para todo  $(x_1, \dots, x_r)^T$  em  $\Omega$  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.

A seguir, tem-se uma possível maneira de se implementar um teste de estabilidade, baseada no critério do plano tangente de Gibbs, que consiste em resolver o problema de otimização global que segue.

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

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  $x \in \Omega$ . Consequentemente, o teste de estabilidade da mistura pode se restringir ao sinal da função  $d$  em um minimizador global  $x^*$ .

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.

Utiliza-se neste trabalho um procedimento, mostrado em Souza (2010), que permite uma caracterização global da função do teste de estabilidade. Como o interesse principal é o de encontrar todos os pontos estacionários da função distância  $d$ . Assim, devido ao 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 a seguir,

$$\frac{\partial d}{\partial x_j} = [\mu_j(x_1, \dots, x_r) - \mu_j(z_1, \dots, z_r)] - [\mu_r(x_1, \dots, x_r) - \mu_r(z_1, \dots, z_r)] = 0, \quad \forall j = 1, \dots, r-1, \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1. \quad (6)$$

Estas  $r$  equações, possivelmente não lineares, nas  $r$  variáveis  $x_1, \dots, x_r$  constituem o problema proposto, o qual descreve-se adiante.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0, \\ \text{Encontrar todos os } x = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ que resolvem o sistema} \\ (\mu_j(x_1, \dots, x_r) - \mu_j(z_1, \dots, z_r)) - \forall j = 1, \dots, r-1 \\ \sum_{i=1}^r x_i = 1 \\ \text{Sujeito à restrição:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r. \end{array} \right. \quad (7)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P, \\ \text{Encontrar todos os } x = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_r(x) - \mu_r(z))]^2 + \left[ \sum_{i=1}^r x_i - 1 \right]^2 \\ \text{Sujeito à restrição:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r. \end{array} \right. \quad (8)$$

Elimina-se as restrições existentes no problema anterior, transformando (8) em um problema de minimização sem restrições. Para isso, considera-se a seguinte mudança de variáveis  $y_i \mapsto x_i$ , dada por

$$x_i = \frac{1}{e^{y_i} + 1}, \text{ para todo } i = 1, \dots, r. \quad (9)$$

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. (9) o problema (8) toma a forma pretendida, sem restrições:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P, \\ \text{Encontrar todos os } y = (y_1, \dots, y_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(y) - \mu_j(z)) - (\mu_r(y) - \mu_r(z))]^2 + \left[ \sum_{i=1}^r \left( \frac{1}{e^{y_i} + 1} \right) - 1 \right]^2. \end{array} \right. \quad (10)$$

### 3. METODOLOGIA

Neste trabalho utilizam-se dois métodos. O método Simulated Annealing, a metaheurística estocástica (um método heurístico para resolver de forma genérica problemas de otimização), que trabalha com números aleatórios em sua execução. Também é usado o método determinístico Hooke Jeeves. Esse método é usado para compor um método híbrido, em conjunto com o método Simulated Annealing, para a resolução do teste de estabilidade termodinâmica.

#### 3.1 Método SA

O método Simulated Annealing (Recozimento Simulado, SA) foi proposto por Kirkpatrick et. al. (1983). Ele simula o processo de recozimento de metais, apresentando diversas etapas. Em Costa (2012) descreve-se essas etapas, em que o resfriamento rápido conduz a produtos meta-estáveis, de maior energia interna. Já o resfriamento lento conduz a produtos mais estáveis, estruturalmente fortes, de menor energia. Durante o recozimento, o material passa por diferentes estados possíveis.

A fundamentação, que está presente em Izquierdo (1998), descreve o método SA:

1. A cada iteração do método, um novo estado é gerado a partir do estado corrente por uma modificação aleatória neste;
2. Se o novo estado é de energia menor que o estado corrente, esse novo estado passa a ser o estado corrente;
3. Se o novo estado tem uma energia maior que o estado corrente em  $\Delta$  unidades, a probabilidade de se mudar do estado corrente para o novo estado é:  $e^{\frac{-\Delta}{kT}}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura atual;
4. Este procedimento é repetido até se atingir o equilíbrio térmico (algoritmo de Metropolis) Metropolis et. al. (1953).

Portanto, pode-se observar que, como foi destacado por Costa (2012), a altas temperaturas, cada estado tem a mesma chance de ser o estado corrente; em baixas temperaturas, somente estados com baixa energia têm alta probabilidade de se tornar o estado corrente; quando atingi-se o equilíbrio térmico em uma dada temperatura, a temperatura é reduzida e aplica-se novamente o passo de Metropolis. O método termina quando a temperatura se aproxima de zero. No início do processo, a temperatura é alta e a probabilidade de se aceitar soluções cujo valor é pior que o valor atual é maior; As soluções onde ocorre a piora no método são aceitas para escapar de pontos de ótimos locais; quanto menor a temperatura, menor a probabilidade de se aceitar soluções de piora; A taxa de aceitação de movimentos de piora é, portanto, diminuída com o decorrer das iterações.

A seguir, apresenta-se o algoritmo do método SA (Algoritmo 1). Partindo de uma solução inicial  $s$ , o método inicia seus procedimentos, que dependem de alguns parâmetros, como a temperatura inicial  $T_0^{SA}$ , que é atualizada ao longo das iterações sendo multiplicada pela constante de redução de temperatura  $\alpha_{SA}$ , o número de iterações antes da redução de temperatura, que é um parâmetro de controle das iterações, antes de cada redução de temperatura executada pelo método e a tolerância, utilizada para verificação do critério de parada do método.

---

### Algoritmo 1: Simulated Annealing

---

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

---

### Espaço Contínuo para o Método Simulated Annealing

Usualmente, o método SA é utilizado em um domínio discreto. Mas, no problema considerado neste trabalho trata-se de um problema no espaço contínuo, onde deseja-se calcular os minimizadores globais de uma função. Assim, seguindo a modificação proposta em Corana (1987), foi feita uma modificação no método SA descrito anteriormente. Diferentemente da proposta presente em Corana (1987), este trabalho baseou-se apenas na ideia de um controle no espaço das soluções do problema. Assim, previamente define-se a região onde a função será minimizada, reduzindo esta região no decorrer das iterações do método SA.

Com essa alteração, não alterou-se a essência do método Simulated Annealing, mantendo todos os seus conceitos, apenas delimitando uma região do domínio, para evitar o alto custo computacional na minimização da função que define o teste de estabilidade termodinâmica.

### 3.2 Método Hooke Jeeves

O Método Hooke Jeeves (HJ), proposto em 1961 Hooke & Jeeves (1961) é um algoritmo determinístico de busca local. Dois tipos de busca são realizadas por este método: a busca exploratória e a busca padrão. Como é mostrado em Oliveira & Souza (2016), a primeira etapa é a busca exploratória. Partindo de um ponto inicial, o método explora todas as direções de busca para cada variável, selecionando a melhor direção de busca. Essa etapa define um novo ponto com um valor melhor para a função objetivo. Depois de explorar todas as direções de busca, o método executa a próxima etapa, a busca padrão, também conhecida como de progressão ou aceleração, avançando na direção definida na última iteração multiplicado por um valor  $\alpha_h > 0$  (fator de aceleração). A seguir, na Figura 1 encontra-se ilustrado as duas etapas do método.

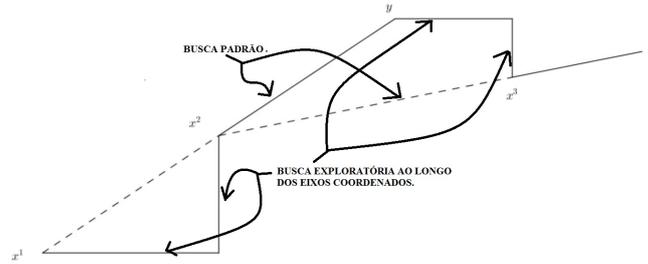


Figura 1- Ilustração dos passos do método de Hooke Jeeves.

Fonte: O Autor.

De acordo com a Figura 1, a partir do ponto inicial  $\mathbf{x}^1$ , o método executa uma busca exploratória em todas as direções, escolhendo a direção relacionada ao menor valor de  $f(x^i)$ ,  $i = 1, 2$ , para cada eixo, chegando ao ponto  $\mathbf{x}^2$ . Neste ponto, o método executa uma busca ao longo da direção  $(\mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1)$ , multiplicada por um fator de aceleração  $\alpha_h$ , alcançando o ponto resultante  $\mathbf{y}$ .

A seguir, de Silva (2011), o método de Hooke Jeeves é apresentado no Algoritmo 2:

---

### Algoritmo 2: Hooke Jeeves

---

```

1 Passo de Inicialização:
2 Defina  $dc_1, \dots, dc_n$  como as direções coordenadas. Escolher um escalar  $\epsilon > 0$  para determinar a parada do algoritmo. Escolher o tamanho do passo inicial  $\Delta_h \geq \epsilon$ , e o fator de aceleração  $\alpha_h > 0$ . Escolha o ponto de partida  $\mathbf{x}^1$ , faça  $\mathbf{y}^1 = \mathbf{x}^1$  e  $k = j = 1$  e vá ao passo principal.
3 Passo Principal:
4 Passo 1
5 se  $f(y^i + \Delta_h dc_i) < f(y^i)$  então
6   | "sucesso", faça  $y^{i+1} = y^i + \Delta_h dc_i$  e vá ao passo 2.
7 fim
8 se  $f(y^i + \Delta_h dc_i) \geq f(y^i)$  então
9   | "falha". Neste caso:
10  | se  $f(y^i - \Delta_h dc_i) < f(y^i)$  então
11  |   |  $y^{i+1} = y^i - \Delta_h dc_i$  e vá ao passo 2.
12  | fim
13  | se  $f(y^i - \Delta_h dc_i) \geq f(y^i)$  então
14  |   | faça  $y^{i+1} = y^i$  e vá ao passo 2.
15  | fim
16 fim
17 Passo 2
18 se  $j < n$  então
19   | troque  $j$  por  $j + 1$  e repita o passo 1.
20   | senão
21   |   | se  $f(\mathbf{y}^{n+1}) < f(\mathbf{x}^k)$  então
22   |   |   | vá ao passo 3.
23   |   | fim
24   |   | se  $f(\mathbf{y}^{n+1}) \geq f(\mathbf{x}^k)$  então
25   |   |   | vá ao passo 4.
26   |   | fim
27   | fim
28 fim
29 Passo 3
30 Faça  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{y}^{n+1}$ , e  $\mathbf{y}^1 = \mathbf{x}^{k+1} + \alpha_h(\mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k)$ . Troque  $k$  por  $k + 1$ , faça  $j = 1$  e vá ao passo 1.
31 Passo 4
32 se  $\Delta_h \leq \epsilon$  então
33   | Pare,  $\mathbf{x}^k$  é a solução.
34   | senão
35   |   | troque  $\Delta_h$  por  $\frac{\Delta_h}{2}$ . Faça  $\mathbf{y}^i = \mathbf{x}^k$ ,  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k$ , troque  $k$  por  $k + 1$ , faça  $j = 1$  e repita o passo 1.
36   | fim
37 fim

```

---

### 3.3 Método SA/HJ

O método Híbrido visa a inserir o método Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Simulated Annealing. Quando uma solução é gerada pelo método SA, seguindo os critérios de aleatoriedade do método, é feita uma busca com o método HJ nesta solução, após o processo de aceite deste novo ponto gerado. O método HJ realiza seus passos, buscando melhorar a solução gerada pelo método SA. Se uma melhora é realizada no ponto inicial gerado pelo método SA, esta nova solução é aceita e seguem-se os passos do método Simulated Annealing, realizando a redução de temperatura e reiniciando a iteração. Caso contrário, a solução gerada pelo SA é mantida, seguindo o procedimento normal.

Portanto, em cada ponto aceito pelo método SA é realizada uma busca local por meio do método HJ. Essa busca visa a melhorar a qualidade da solução gerada pelo Simulated Annealing nas proximidades da região onde este ponto (solução) gerado se encontra.

Por se tratar de um problema de minimização global, o método Simulated Annealing facilita com que ocorra o distanciamento de mínimos locais, com a devida aproximação a mínimos globais. Assim, o método Hooke Jeeves trabalha buscando refinar a região onde está a solução gerada pelo método SA. Este refinamento pode influenciar no tempo computacional gasto na resolução do problema proposto.

### 3.4 Parâmetros para os Métodos

O método estocástico utilizado neste trabalho é o Simulated Annealing. Em sua formulação há um grande número de parâmetros que devem ser definidos previamente. Assim, neste capítulo é feita uma análise para verificar quais são os melhores conjuntos a serem trabalhados no problema do teste de estabilidade termodinâmica. A escolha dos parâmetros a serem estudados deve-se à influência que estes valores podem ter na resolução do problema de minimização estudado.

Em Oliveira (DISSERTAÇÃO) fez-se uma análise de um conjunto de parâmetros para a resolução do problema proposto. A Tabela 1 traz os parâmetros que são utilizados para a resolução do problema proposto.

Tabela 1- Melhor Conjunto de Parâmetros para o Método SA.

Temperatura Inicial	1000
Coefficiente de Redução de Temperatura	0, 20
Número de Iteração antes da Redução de Temperatura	$3n$

## 4. RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste trabalho são utilizadas misturas de dois componentes e três componentes. Para cada conjunto diferente de variáveis testadas é feita uma análise dos resultados obtidos em função deles terem sido obtidos com o método Simulated Annealing ou com o método Híbrido, que consiste da junção dos métodos SA e de Hooke Jeeves. Os pontos estacionários obtidos pelo método SA foram os mesmos valores que estão presentes em Souza (2010). Assim, evita-se a repetição de valores nas tabelas que trazem os resultados numéricos para os testes realizados.

Na realização dos testes, para garantir uma equivalência dos resultados obtidos, foi utilizado o mesmo gerador de números aleatórios. Com isso, foi possível verificar que não se faz necessário a execução dos métodos mais de uma vez para se obter os pontos estacionários das misturas. Utilizando o mesmo gerador aleatório, os resultados obtidos, referentes ao tempo computacional e número de avaliações, se repetiam ao longo de várias execuções. Assim, foi realizado apenas uma execução de cada método para obter cada um dos pontos estacionários.

#### 4.1 Mistura de 2 componentes

Foram realizados testes para 2 misturas binárias. Mostra-se o tempo gasto por cada método para encontrar cada um dos minimizadores das funções testadas. Também é mostrado o número de avaliações que foram realizadas. Os parâmetros do método Simulated Annealing considerados para as misturas binárias foram aqueles apresentados na Tabela 1.

##### Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)

Para esta primeira mistura os resultados presentes na Tabela 2 mostram o tempo computacional gasto na minimização da função objetivo, na obtenção de cada ponto estacionário, variando-se a alimentação inicial da mistura. Também na Tabela 2 tem-se o número de avaliações para a mistura binária considerada e os dois métodos de otimização.

Tabela 2- Mistura Binária 1

Resultados Numéricos					
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0160	0,0150	229	229
	(0,1268 0,8732)	0,0160	0,0160	229	229
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	0,0160	229	229
	(0,0692 0,9308)	0,0160	0,0150	229	229
	(0,1500 0,8500)	0,0150	0,0150	205	205
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0160	0,0150	193	193
	(0,0692 0,9308)	0,0160	0,0160	217	217
	(0,1000 0,9000)	0,0150	0,0150	229	229
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0150	0,0160	205	205
	(0,0812 0,9188)	0,0160	0,0150	217	217

Na Tabela 2 é possível perceber que os dois métodos convergem com muita eficiência para todos os pontos estacionários da Mistura 1 (n-pentanol/2,2-dimetilbutano). Como se trata de um problema bidimensional, o tempo gasto na minimização desta função é muito pequeno. Observa-se uma similaridade entre o método Simulated Annealing e a sua hibridização. O tempo utilizado por ambos os métodos é o mesmo, na maioria dos casos.

O número de avaliações foi o mesmo em todos minimizadores globais obtidos. Assim, por meio dos resultados desta primeira mistura testada, não pode-se concluir em relação ao desempenho dos métodos, ou seja, qual método tem melhores resultados, mas pode-se verificar com clareza que os dois métodos foram eficientes, visto que o tempo computacional é muito pequeno.

### Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2)

A segunda mistura é formada pelo *n*-pentanol e pelo 2-metilpentano, onde o *n*-pentanol é o primeiro componente da mistura e o componente 2-metilpentano é o segundo componente. Os resultados obtidos para esta mistura encontram-se na Tabela 3. É importante ressaltar a obtenção de todos os pontos estacionários para esta mistura.

Tabela 3- Mistura Binária 2

Resultados Numéricos					
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0150	0,0150	181	181
	(0,1351 0,8649)	0,0180	0,0160	229	229
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	0,0150	229	229
	(0,1657 0,8343)	0,0160	0,0150	229	229
	(0,0688 0,9312)	0,0160	0,0310	241	241
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	0,0150	0,0150	193	193
	(0,1582 0,8418)	0,0160	0,0160	205	205
	(0,0654 0,9346)	0,0150	0,0160	229	229
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	0,0160	0,0150	229	229
	(0,1495 0,8505)	0,0150	0,0160	217	217
	(0,0633 0,9367)	0,0150	0,0310	229	229
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0160	0,0310	241	241
	(0,0812 0,9188)	0,0160	0,0150	217	217
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0160	0,0310	241	229
	(0,0813 0,9187)	0,0160	0,0310	241	241

Como é possível ver na Tabela 3, em poucos casos o método SA encontrou alguns pontos estacionários em um tempo menor do que o gasto pelo método Híbrido SA/HJ. Ainda assim, o tempo consumido pelos dois métodos é muito pequeno. Percebe-se a funcionalidade dos métodos, obtendo-se os minimizadores globais do problema de estabilidade termodinâmica.

O número de avaliações obtidos para a mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2) também é muito próximo aos valores presentes na Tabela 2 para a Mistura 1. Como se trata de um problema bidimensional, todos os resultados para misturas binárias são semelhantes, e o tempo computacional é inferior a 0,050 segundos, assim como o número de avaliações que é inferior a 300 avaliações.

Percebe-se também que, apesar do método SA/HJ ter um tempo computacional maior do que o método SA, para alguns pontos estacionários o número de avaliações é equivalente, como ocorreu na Mistura 1. Assim, pode-se atestar a eficiência dos dois métodos na resolução do problema de estabilidade termodinâmica para essa mistura binária.

### 4.2 Mistura acetoneitrilo (1)/benzeno (2)/*n*-heptano (3)

A mistura acetoneitrilo/benzeno/*n*-heptano é uma mistura ternária testada para a obtenção de seus pontos estacionários, por meio da metodologia apresentada neste trabalho. São testados os métodos SA e SA/HJ, verificando qual dos métodos é mais eficiente na resolução do problema proposto.

Nesta mistura, há um aumento da dimensão do problema. Este aumento deve acarretar em um aumento no tempo computacional e também no número de avaliações, em comparação aos resultados obtidos para as misturas binárias. Assim, também é possível verificar como é o desempenho dos métodos SA e SA/HJ na resolução de um problema com uma complexidade maior do que os problemas já testados.

Na Tabela 4 são mostrados os pontos estacionários desta mistura e o tempo computacional gasto na obtenção de cada um deles.

Tabela 4- Mistura Ternária

Resultados Numéricos					
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,400 0,050 0,550)	(0, 2215 0, 0481 0, 7304)	0,0780	0,0940	568	406
	(0, 9114 0, 0236 0, 0650)	0,0780	0,1090	541	487
(0,450 0,050 0,500)	(0, 1919 0, 0473 0, 7608)	0,0780	0,1100	514	460
	(0, 9049 0, 0248 0, 0704)	0,0780	0,1100	541	487
(0,600 0,050 0,350)	(0, 1320 0, 0467 0, 8213)	0,0780	0,1100	541	433
	(0, 8658 0, 0319 0, 1023)	0,0780	0,1250	514	568
(0,700 0,050 0,250)	(0, 1118 0, 0493 0, 8389)	0,0780	0,1250	514	460
	(0, 8114 0, 0412 0, 1474)	0,1090	0,1250	784	622
(0,500 0,100 0,400)	(0, 1720 0, 0953 0, 7327)	0,0780	0,1100	568	433
	(0, 8526 0, 0589 0, 0885)	0,0940	0,1100	568	433
(0,550 0,100 0,350)	(0, 1536 0, 0956 0, 7508)	0,0790	0,0940	541	433
	(0, 8341 0, 0646 0, 1014)	0,0780	0,0940	514	460
(0,650 0,100 0,250)	(0, 1309 0, 1006 0, 7685)	0,0780	0,0940	514	406
	(0, 7736 0, 0823 0, 1442)	0,0780	0,0930	595	487
(0,450 0,150 0,400)	(0, 2023 0, 1460 0, 6518)	0,0780	0,0940	514	460
	(0, 8171 0, 0919 0, 0910)	0,1250	0,1090	811	541
(0,500 0,150 0,350)	(0, 1805 0, 1465 0, 6730)	0,0940	0,1100	541	487
	(0, 7976 0, 0995 0, 1029)	0,0620	0,0940	487	406
(0,600 0,150 0,250)	(0, 1548 0, 1538 0, 6914)	0,0940	0,0940	595	433
	(0, 7311 0, 1246 0, 1443)	0,0780	0,1090	541	541
(0,450 0,200 0,350)	(0, 2154 0, 1989 0, 5857)	0,0940	0,1090	622	487
	(0, 7528 0, 1387 0, 1085)	0,0940	0,1090	622	487
(0,550 0,200 0,250)	(0, 1863 0, 2085 0, 6051)	0,0780	0,0940	514	433
	(0, 6805 0, 1700 0, 1495)	0,1090	0,1410	784	703

Com estes resultados, percebe-se que o método SA gastou menos tempo para a obtenção de cada ponto estacionário desta mistura ternária, quando comparado ao método Híbrido. Essa diferença é pequena, mas serve para destacar o desempenho de cada um dos métodos. Percebe-se também que os dois métodos foram capazes de obter todos os pontos estacionários desta mistura. O tempo gasto também é inferior a um segundo, como ocorreu com as misturas binárias.

Com clareza, observa-se o bom funcionamento da metaheurística SA, trabalhando em conjunto com o método determinístico Hooke Jeeves. Apesar de uma pequena variação no tempo, o método demonstrou ser eficiente em todas as situações testadas.

O método Híbrido convergiu com um número menor de avaliações da função objetivo, apesar do tempo computacional ser um pouco maior. Estes valores podem ser considerados como uma consequência do método Hooke Jeeves, que direciona melhor, por meio de sua busca local, a localização de mínimos globais do problema do teste de estabilidade. Como se trata de um método determinístico, o tempo computacional gasto por ele pode ser maior mas, em conjunto

com o método Simulated Annealing, foi necessário um número inferior de avaliações para a obtenção dos pontos estacionários.

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Analisando-se os resultados apresentados, vê-se a eficiência do método Simulated Annealing e de sua hibridização Simulated Annealing/Hooke Jeeves. Os dois métodos obtiveram todos os pontos estacionários dos problemas trabalhados. O tempo computacional e número de avaliações foram apresentados, destacando a diferença entre os dois métodos.

Para as misturas binárias, os resultados para ambos os métodos foi equivalente, com a grande parte dos pontos estacionários encontrados com o mesmo tempo computacional e número de avaliações.

Para a mistura ternária, o tempo computacional gasto pelo método híbrido foi superior ao gasto pelo método Simulated Annealing. No entanto, o número de avaliações da função objetivo deste problema foi inferior. Essa é a diferença entre os métodos na resolução do problema proposto.

Portanto, pode-se concluir a eficiência dos métodos trabalhados, tendo resolvido o problema proposto sem dificuldades.

### 5.1 Trabalhos Futuros

Dando continuidade a este trabalho, pode-se desenvolver os seguintes trabalhos, analisando os resultados aqui obtidos:

- A realização de uma análise de outros fatores que influenciam na eficiência do método SA. Como exemplo, pode-se citar o estudo de como é realizada a redução da temperatura no método SA;
- a proposição de outras hibridizações, considerando uma mistura de métodos de otimização de diferentes características, por exemplo, métodos estocásticos e determinísticos, além de métodos de busca direta, para aplicação na resolução do problema de estabilidade termodinâmica;
- realizar um estudo sobre as principais causas do aumento do tempo computacional gasto pelo método híbrido, de modo a verificar-se o que pode ser feito para a sua redução, tornando o método híbrido mais competitivo do ponto de vista da eficiência computacional.

## REFERÊNCIAS

- Corana, A., Marchesi, M., Martini, C., & Ridella, S. (1987). "Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm." *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 13(3), 262-280.
- Costa, M. F. (2012), "Aplicação de meta-heurísticas no escalonamento de motoristas para o transporte florestal." *Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo.*
- Hooke, R., & Jeeves, T. A. (1961). "Direct Search Solution of Numerical and Statistical Problems." *Journal of the ACM (JACM)*, 8(2), 212-229.
- Izquierdo, V. B. and Toscani (1998), L., "Aspectos da Fundamentação Teórica do Simulated Annealing." *Semana Acadêmica do CPGCC, Porto Alegre - RS*, p. 193-196.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., Vecchi, M. P. (1983), "Optimization by Simulated Annealing". *Science*, Vol 220, Number 4598, p. 671-680.

- Lucia, A., DiMaggio, P. A., Bellows, M. L. and Octavio L. M. (2005), “The Phase Behavior of n-Alkane Systems”, *Computers and Chemical Engineering*, 29, 2363-2379.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A., Teller, E. (1953), “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines”, *Journal of Chemical Physics* 21, 1087.
- Michelsen, M.L. (1982), “The Isothermal Flash Problem. Part I - Stability Analysis. Part II - Phase Split Calculation”, *Fluid Phase Equilibria* 9, 1-19, 21-40.
- Oliveira, M. B. and Souza, J. S., (2016). “Determinação de minimizadores globais de funções por meio de métodos híbridos com base no método Luus Jaakola.” *Anais do XLVIII SBPO, XLVIII SBPO, Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional*, Vitória - ES.
- Oliveira, M. B., Silva, A. A. M. ; Souza, J. S., (2018). “Comparação Entre os Métodos PSO e Simulated Annealing na Minimização de Funções Não Lineares.” *REVISTA CEREUS*, v. 10, p. 376-388.
- Silva, M. R., (2011). “Um Novo Método Híbrido Aplicado à Solução de Sistemas Não-Lineares com Raízes Múltiplas.” *Anais do XLIII SBPO*, p. 1753-1764, SOBRAPO, Ubatuba - SP.
- Souza, J. S. (2010), “Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo com o método do conjunto gerador”, Tese de Doutorado, IPRJ-Uerj.
- Stadtherr, M. A.; Schnepfer, C.A.; Brennecke, J. F. (1995), “Robust phase stability analysis using interval methods”, *AIChE Symp. Ser.*, v. 91, n. 304, p. 356-359.
- Sun, A. C. and Seider, W.D. (1995), “Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of Gibbs Free Energy”, *Fluid Phase Equilibria*, 103, 213-249.

## APPLICATION OF THE SIMULATED ANNEALING METHOD IN THE RESOLUTION OF THE THERMODYNAMIC STABILITY TEST

**Abstract.** *In this work the comparison between the simulated annealing metaheuristic and the hybridization Simulated Annealing/Hooke Jeeves, which adds the deterministic method Hooke Jeeves along the iterations of the Simulated Annealing method, will be carried out. This hybridization aims to verify the operation of methods with distinct characteristics working together with the objective of obtaining global minimizers of the test of Thermodynamic Stability. The comparison between the methods will be done by analyzing the computational time to obtain the global minimums of the proposed problem, as well as the number of evaluations of the objective function of each one of the problems that are worked out here.*

**Keywords:** *Simulated Annealing, Hybridization, Thermodynamic Stability, Minimization.*