

## Inicialização Global Topográfica Aplicada à Análise de Estabilidade de Fases

M. S. RÊGO<sup>1</sup>, J. I. C. RÊGO<sup>2</sup>, L. N. H. G. OLIVEIRA<sup>3</sup> e M. S. SÁ<sup>4</sup>

Recebido em 5 de dezembro de 2023 / Aceito em 11 de novembro de 2024

**RESUMO.** A resolução do problema de análise de estabilidade de fases é fundamental no estudo do equilíbrio de fases, presente em vários processos da engenharia química onde é necessário prever o número de fases e calcular a composição das mesmas. Na prática, para determinar a estabilidade de uma mistura multicomponente, deve-se resolver um problema de otimização não linear restrita. Neste trabalho, estudamos a estabilidade de sistemas termodinâmicos multicomponentes. Para resolver o problema de otimização, empregamos a Inicialização Global Topográfica para selecionar bons pontos iniciais para um método de direções viáveis e pontos interiores, que foi empregado na busca local. Os resultados indicam que a presente metodologia é uma estratégia promissora para avaliar a estabilidade de misturas.

**Palavras-chave:** FDIPA, Análise de Estabilidade de Fases, Inicialização Topográfica.

### 1 INTRODUÇÃO

A análise de estabilidade de fases constitui um passo fundamental no cálculo do equilíbrio multifásico de misturas multicomponentes, tal análise indica se uma mistura (a temperatura e pressão especificadas) em uma determinada composição é estável e deve permanecer em estado homogêneo, ou é instável e deve se dividir em mais fases [9].

Para avaliar a estabilidade de fase utiliza-se o chamado critério do plano tangente de Gibbs (GPT), que é uma condição de estabilidade termodinâmica global cuja demonstração formal é descrita em [1]. Na prática, utiliza-se a chamada função Distância do Plano Tangente de Gibbs (TPD), que indica a distância vertical entre o plano tangente a superfície da energia livre de

---

\*Autor correspondente: Marroni Rêgo – E-mail: marroni.rego@ifpa.edu.br

<sup>1</sup>Instituto Federal do Pará, Rod. PA 437, S/N, 68250-000, Óbidos, PA, Brasil – E-mail: marroni.rego@ifpa.edu.br  
<https://orcid.org/0000-0001-9121-7202>

<sup>2</sup>Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. Hormindo Silva, 25, 28625-570, Nova Friburgo, RJ, Brasil – E-mail: janainaimbiriba@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-0151-4738>

<sup>3</sup>Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. Hormindo Silva, 25, 28625-570, Nova Friburgo, RJ, Brasil – E-mail: neliohenderson@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-3355-8356>

<sup>4</sup>Universidade da Amazônia, UNAMA, R. Rosa Vermelha, 335, 68010-200, Santarém, PA, Brasil – E-mail: 270102987@prof.unama.br – <https://orcid.org/0000-0001-7470-2636>

Gibbs na composição de alimentação e a própria superfície na composição relativa a fase de teste [17]. Assim, uma mistura multicomponente é estável se, e somente se, o plano tangente (na composição de alimentação) estiver sempre abaixo da superfície de energia de Gibbs, isto é, se, e somente se, a função distância do plano tangente de Gibbs nunca assumir valores negativos [1].

O primeiro a formular metodologias numéricas para a análise da estabilidade global baseada no critério GPT foi Michelsen em [17]. Este autor utilizou duas abordagens. A primeira abordagem consiste em obter todos os pontos estacionários da função TPD. Tais pontos são as soluções de um sistema de equações não lineares que constituem as condições necessárias de otimalidade de primeira ordem do problema. Neste caso, os sinais da função distância do plano tangente de Gibbs avaliada em todos os seus pontos estacionários determinam o resultado da análise de estabilidade de fase. Outra abordagem consiste em resolver um problema de otimização não linear com restrições de caixa e igualdade, onde busca-se determinar a estabilidade do sistema minimizando a função TPD em seu conjunto viável.

Em alguns casos, a primeira abordagem é a mais adequada nas aplicações práticas. De fato, para fornecer boas estimativas de composição para subseqüentes cálculos de equilíbrios multifásicos, é necessário encontrar não apenas o minimizador global, mas todos os pontos estacionários da função TPD [9]. Além disso, a existência de múltiplos pontos estacionários indica a tendência da mistura multicomponente para exibir diferentes tipos de equilíbrios de fase: “vapor-líquido”, “líquido-líquido” e “vapor-líquido-líquido” [9].

Aqui, utilizaremos a primeira abordagem para analisar a estabilidade de sistemas termodinâmicos. Em geral, para resolver tal problema, são utilizados métodos numéricos de otimização. Nesse contexto, temos os métodos tipo Newton, que a cada iteração realizam uma busca local partindo de um determinado ponto inicial [15]. Devido as características locais da teoria matemática utilizada no desenvolvimento desses métodos, não é dada preferência aos minimizadores globais da função *TPD*, sendo necessário o uso de pontos iniciais suficientemente próximos das soluções. Entretanto, pontos iniciais apropriados nem sempre estão disponíveis na formulação dos problemas de estabilidade.

Para contornar tal dificuldade, uma alternativa é utilizar a Inicialização Global Topográfica (IGT) [25, 28]. Tal algoritmo de agrupamento, utiliza uma abordagem baseada em conceitos elementares da teoria dos grafos, para a partir de pontos amostrais distribuídos de modo uniforme no interior da região viável, selecionar pontos de partida adequados para os métodos de busca local [11].

Recentemente, a IGT foi utilizada para resolver problemas de otimização com restrições de desigualdade [11], calcular soluções múltiplas de sistemas de equações não lineares com restrições [9] e para obter os minimizadores globais em problemas de otimização com restrições de caixa [10]. A heurística IGT foi também aplicada no cálculo de pontos críticos de misturas multicomponentes [16] e na determinação dos pontos estacionários da função TPD [8, 24].

Em [11], os autores reescreveram o problema de análise de estabilidade de forma que o conjunto viável foi determinado por meio de restrições de caixa e desigualdade. Para resolver tal

problema, esses autores utilizaram um método desenvolvido para problemas com restrições de desigualdade, que determinou os minimizadores globais da função TPD partindo de pontos selecionados pela IGT. Entretanto, tal abordagem tem como desvantagem a dificuldade de obter pontos viáveis conforme o número de componentes das misturas aumentam.

No presente trabalho, avaliamos a estabilidade de 6 sistemas termodinâmicos descritos na literatura. Para isso, usamos a IGT para obter as estimativas iniciais adequadas para o método de otimização tipo Newton, denominado Algoritmo de Direções Viáveis e Pontos Interiores (FDIPA), desenvolvido para resolver problemas com restrições de igualdade e/ou desigualdade e empregado aqui para encontrar as soluções globais do problema. Em todos os experimentos realizados neste trabalho, o método foi capaz de obter as soluções globais.

Este artigo está estruturado da seguinte forma. O problema de análise de estabilidade de fases é apresentado e em seguida são descritos o método de busca local FDIPA e a Inicialização Global Topográfica. Após a descrição do método de otimização, são apresentados os resultados numéricos, e por fim são feitas as conclusões.

## 2 PROBLEMA DE ANÁLISE DE ESTABILIDADE

Dada uma mistura com  $n$  componentes a temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ) constantes, seja  $z = (z_1, \dots, z_n)^T$  o vetor das composições (frações molares) da fase analisada (denotada por  $\alpha$ ) e  $x = (x_1, \dots, x_n)^T$  o vetor da composição de uma fase de testes (denotado por  $\beta$ ) [11]. A formulação moderna da análise de estabilidade de fase de uma mistura é feita utilizando a função Distância do Plano Tangente (TPD) dada por

$$TPD(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i [\mu_i^\beta(x_1, \dots, x_n) - \mu_i^\alpha(z_1, \dots, z_n)], \quad (2.1)$$

onde  $\mu_i^j$  representa o potencial químico do componente  $i = 1, \dots, n$  na fase  $j = \alpha, \beta$  [1]. Em geral, o potencial químico é descrito por modelos termodinâmicos altamente não lineares que dependem também de  $T$  e  $P$ .

De acordo com Baker et al. [1], a mistura é estável a  $T$  e  $P$  constantes e apresenta uma única fase, se  $TPD(x_1, \dots, x_n) \geq 0$  para todo  $x \in \mathbb{R}^n$  tal que  $0 < x_i < 1$  e  $1 - \sum_{i=1}^n x_i = 0$ . Por outro lado, se  $TPD(x_1, \dots, x_n) < 0$  para algum  $x$ , então a mistura é instável e uma nova fase aparecerá. Esse critério de estabilidade é chamado de Critério do Plano Tangente de Gibbs (GPT) [11].

Em [7] os autores reescreveram a função  $TPD$  como

$$f(x) = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^n x_i \{ [\mu_i^\beta(x) - \mu_i^\alpha(z)] - [\mu_n^\beta(x) - \mu_n^\alpha(z)] \} + [\mu_n^\beta(x) - \mu_n^\alpha(z)], \quad (2.2)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases. Assim, utilizando o critério GPT e a função  $f$  descrita na Eq. (2.2), a análise de estabilidade pode ser formulada como um problema de otimização restrita, caracterizado como

$$\text{minimizar } f(x) \text{ sujeito a } x \in D, \quad (2.3)$$

onde

$$D = \{x \in H \subset \mathbb{R}^n; 1 - \sum_{i=1}^n x_i = 0\}. \tag{2.4}$$

O subconjunto  $H$  é um hipercubo definido por  $H = [0, 1] \times [0, 1] \times \dots \times [0, 1]$ , onde "×"denota o produto cartesiano. Assim, para avaliar a estabilidade de um sistema termodinâmico, deve-se resolver o problema (2.3), onde o sinal do valor ótimo de  $f$  em  $D$  irá determinar se o sistema é estável ou instável [11].

Para equilíbrio de fase à pressão baixa ou moderada, o potencial químico  $\mu_i$  é escrito em termos do coeficiente de atividade  $\rho_i$  [8]. Neste caso, a função distância  $f$  assume a forma:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n x_i \{ [\ln(x_i \rho_i(x)) - \ln(x_i \rho_i(z))] - [\ln(\psi_n) - \ln(\vartheta_n)] \} + [\ln(\psi_n) - \ln(\vartheta_n)], \tag{2.5}$$

onde  $\psi_n = x_n \rho_n(x)$ ,  $\vartheta_n = x_n \rho_n(z)$ .

Para calcular  $\ln(x_i \rho_i(x))$  utiliza-se os modelos de coeficiente de atividade como “Non-Random Two Liquid” (NRTL) e “UNIversal QUAsi-Chemical” (UNIQUAC) [8]. No modelo NRTL temos,

$$\ln(x_i \rho_i(x)) = \ln(x_i) + \left[ s_i + \sum_{j=1}^n \left( \frac{x_j M_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k M_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} M_{kj}}{\sum_{k=1}^n x_k M_{kj}} \right) \right) \right], \tag{2.6}$$

onde

$$s_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} M_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k M_{ki}} \tag{2.7}$$

e  $\tau_{ij}$  e  $M_{ij}$  são parâmetros de iteração binária tais que  $\tau_{ii} = 0$  e  $M_{ii} = 1$ .

No modelo UNIQUAC,  $\ln(x_i \rho_i(x))$  é descrito como,

$$\ln(x_i \rho_i(x)) = \ln(v_i) + 5q_i \ln(\theta_i/v_i) + l_i - \frac{v_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j - q_i s_i, \tag{2.8}$$

com  $l_i = 4r_i - 5q_i + 1$ ,  $v_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}$ ,  $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}$  e

$$s_i = \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\theta_k \tau_{kj}}. \tag{2.9}$$

Os parâmetros  $v_i$  e  $\theta_i$  são a fração de volume e a fração de área do componente  $i$ , respectivamente. Os parâmetros de iteração binária  $\tau_{ij}$  são tais que  $\tau_{ii} = 1$ .

Por outro lado, para o equilíbrio de fases a alta pressão, o potencial químico  $\mu_i$  do componente  $i$  é modelado utilizando os coeficiente de fugacidade  $v_i$ , do componente  $i$ ,

$$\frac{\mu_i(x)}{RT} = \ln(P x_i v_i(x)) + \frac{\mu_i^0}{RT}, \tag{2.10}$$

onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico da componente  $i$  em um estado padrão, a temperatura  $T$  [11].

Neste caso, a função  $f$  é escrita como

$$f(x) = \sum_{i=1}^n x_i \{ [\ln(x_i v_i(x)) - \ln(x_i v_i(z))] - [\ln(\zeta_n) - \ln(\zeta_n)] \} + [\ln(\zeta_n) - \ln(\zeta_n)], \quad (2.11)$$

onde  $\zeta_n = x_n v_n(x)$ ,  $\zeta_n = x_n v_n(z)$ .

Para determinar os coeficientes de fugacidade emprega-se as equações cúbicas de estado para o equilíbrio líquido-vapor. Para isso, considera-se a equação cúbica de estado de duas constantes na forma

$$Z^3 - [1 + \delta_1 \delta_2 B] Z^2 + [A - \delta_3 (B + B^2) + \delta_1 \delta_2 B^2] Z - [AB + \delta_1 \delta_2 (B^2 + B^3)] = 0, \quad (2.12)$$

onde  $\delta_3 = \delta_1 + \delta_2$  e  $Z$  é o fator de compressibilidade da fase [11]. Os parâmetros  $A$  e  $B$  são dados pelas regras de misturas,

$$A = \Omega_A \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_{ij} \text{ e } B = \Omega_B \sum_{i=1}^n B_i, \quad (2.13)$$

com

$$A_{ij} = \frac{(P_{r_i} \alpha_i)^{0,5}}{T_{r_i}} \frac{(P_{r_j} \alpha_j)^{0,5}}{T_{r_j}} x_i x_j (1 - K_{ij}), \quad (2.14)$$

$$B_i = \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} x_i \quad (2.15)$$

e

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i (1 - T_{r_i}^{0,5}), \quad (2.16)$$

onde  $P_{r_i} = \frac{P}{P_{c_i}}$  e  $T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}}$  representam, respectivamente, pressão reduzida e temperatura reduzida do componente  $i$  [11]. Por sua vez,  $K_{ij}$  são os parâmetros de iteração binária para o modelo cúbico, tais que  $K_{ii} = 0$  e  $K_{ij} = K_{ji}$ .

Partindo do modelo cúbico mostrado na Eq. (2.12), podemos escrever  $\ln(x_i v_i)$  como

$$\ln(x_i v_i) = \ln(x_i) + \frac{\Omega_B B_i}{B} \frac{1}{x_i} (Z - 1) - \ln(\Gamma) - \frac{1}{\varpi} \frac{A}{B} b_i \ln\left(\frac{\chi}{\kappa}\right), \quad (2.17)$$

com  $\Gamma = Z - B$ ,  $\varpi = \delta_1 - \delta_2$ ,  $\chi = Z + \delta_1 B$ ,  $\kappa = Z + \delta_2 B$  e

$$b_i = 2 \frac{\Omega_A}{A} \frac{\sum_{j=1}^n A_{ij}}{x_i} - \frac{\Omega_B B_i}{B} \frac{1}{x_i}. \quad (2.18)$$

A equação Soave–Redlich–Kwong (SRK) é um caso particular de Eq. (2.12), onde  $\delta_1 = 1$ ,  $\delta_2 = 0$ ,  $\Omega_A = 0,42747$ ,  $\Omega_B = 0,08664$  e  $m_i = 0,48 + 1,57\omega_i - 0,17\omega_i^2$ . Aqui,  $\omega_i$  denota o fator acêntrico da componente pura  $i$ . Por outro lado, se  $\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$ ,  $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$ ,  $\Omega_A = 0,45724$ ,  $\Omega_B = 0,07780$  e  $m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,2699\omega_i^2$ , temos a equação Peng-Robinson (PR) [11].

### 3 MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO

#### 3.1 Algoritmo de Direções Viáveis e Pontos Interiores

O método FDIPA foi proposto em [12] para resolver o problema geral de otimização

$$\text{minimizar } f(x) \text{ sujeito a } x \in \overline{\Omega}, \quad (3.1)$$

onde  $\overline{\Omega} = \{x \in S; g_i(x) \leq 0 \text{ e } h_j(x) = 0, i = 1, \dots, m, j = 1, \dots, l\}$ . O subconjunto  $S$  é um hiper-cubo no  $\mathbb{R}^n$ . As funções  $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $g_i: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  e  $h_j: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  são por hipótese continuamente diferenciáveis, mas não necessariamente convexas [12]. Note que o conjunto  $D$  descrito na Eq. (2.4) é um caso particular do conjunto  $\overline{\Omega}$ .

Sendo que as restrições de igualdade devem ser ativas na solução, recorre-se ao uso de uma função de penalidade  $\phi$  [14]. Aqui,  $\phi$  é dada por

$$\phi(x) = f(x) + \sum_{j=1}^l c_j |h_j(x)|,$$

onde  $c_j > 0$ ,  $j = 1, \dots, l$ . Neste caso, existe  $c \in \mathbb{R}^l$  tal que o valor mínimo de  $\phi$  sujeito apenas a restrições de desigualdade ocorre na solução do problema (3.1). No entanto, embora não existam parâmetros de penalidade indefinidamente crescentes, a função  $\phi$  não possui derivadas em pontos onde as restrições de igualdade estão ativas [12]. Para contornar essa limitação, considera-se apenas os pontos onde as funções  $h_j$ ,  $j = 1, \dots, l$ , apresentam o mesmo sinal (não positivo) [12]. Assim, o conjunto viável do problema assume a forma

$$\Omega = \{x \in S; g_i(x) \leq 0 \text{ e } h_j(x) \leq 0, i = 1, \dots, m, j = 1, \dots, l\}, \quad (3.2)$$

cujo interior é o conjunto não vazio denotado por  $\Omega^0$ . Aqui, assumimos que o conjunto viável  $\Omega$  possui o interior não vazio. Além disso, por definição, tal conjunto é limitado e fechado, garantindo a existência de soluções do problema de minimização restrita [15].

De acordo com [12], as seguintes hipóteses deverão ser observadas para haver convergência: (i) Existe um número real  $a$  tal que o conjunto  $\Omega_a = \{x \in \Omega; f(x) \leq a\}$  é compacto; (ii) as funções  $f$ ,  $g$  e  $h$  são continuamente diferenciáveis em  $\Omega_a$  e têm derivadas que satisfazem a condição de Lipschitz, e (iii) dado  $x \in \Omega_a$ , para todo  $i$  tal que  $g_i(x) = 0$ ,  $i = 1, \dots, m$ , os vetores  $\nabla g_i(x)$  são linearmente independentes.

Sob essas hipóteses, dado um ponto inicial  $x_0 \in \Omega^0$  o método FDIPA gera uma sequência de pontos  $\{x_k\} \subset \Omega^0$ , onde  $x_{k+1}$  é definido por  $x_{k+1} = x_k + t_k d_k$  [12]. O vetor  $d_k$  é uma direção de descida para  $\phi$  e viável em relação a  $\Omega$ . Por sua vez,  $t_k$  é o comprimento do passo obtido em uma busca linear inexata ao longo de  $d_k$ , exigindo a viabilidade das restrições e um decréscimo satisfatório de  $\phi$ . Aqui, a busca linear é baseada na condição de Armijo para otimização irrestrita [14]. De acordo com [12], a sequência  $\{x_k\}$  converge para um ponto Karush-Kuhn-Tucker (KKT) do problema (3.1).

A direção de busca  $d_k$  é definida como  $d_k = d_\alpha + \rho d_\beta$ , onde  $\rho > 0$  é definido de forma a garantir que  $d_k$  seja de descida para  $\phi$  e viável em relação ao conjunto  $\Omega$ . Por sua vez, os vetores  $d_\alpha$  e  $d_\beta$  são obtidos resolvendo os seguintes sistemas de equações

$$\begin{bmatrix} Q_k & \nabla g(x_k) & \nabla h(x_k) \\ \Lambda_k \nabla g^T(x_k) & G(x_k) & 0 \\ \nabla h^T(x_k) & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_k^\alpha \\ \lambda_k^\alpha \\ \mu_k^\alpha \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla f(x_k) \\ 0 \\ h(x_k) \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

e

$$\begin{bmatrix} Q_k & \nabla g(x_k) & \nabla h(x_k) \\ \Lambda_k \nabla g^T(x_k) & G(x_k) & 0 \\ \nabla h^T(x_k) & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_k^\beta \\ \lambda_k^\beta \\ \mu_k^\beta \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 0 \\ \Lambda_k \omega^g \\ \omega^h \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

onde  $G(x) \in \mathbb{R}^{m \times m}$  é uma matriz diagonal, com  $G_{ii}(x) = g_i(x)$ , para todo  $i = 1, \dots, m$ ,  $\Lambda_k \in \mathbb{R}^{m \times m}$  é a matriz diagonal definida como  $\Lambda_{kii} = \lambda_{ki}$ ,  $i = 1, \dots, m$ . Os vetores  $\lambda_k$  e  $\mu_k$  são os multiplicadores de Lagrange associados às restrições de desigualdade e igualdade, respectivamente. Observe que os sistemas definidos nas Eqs. (3.3) e (3.4) independem do valor atual de  $\mu$ .

A matriz  $Q_k(x_k, \lambda_k, \mu_k) \in \mathbb{R}^{n \times n}$  é a aproximação quasi-Newton BFGS da Hessiana da Lagrangiana associada ao problema (3.1) [3, 12, 15]. Para garantir  $Q$  definida positiva, a atualização BFGS utiliza a chamada condição de curvatura  $\delta^T \gamma > 0$ , que pode não ser satisfeita quando a função é a Lagrangiana. Para solucionar esse problema, em [12], recomenda-se o uso da fórmula BFGS com a modificação de Powell [5, 22].

De acordo com [12], a direção  $d_k^\alpha = x_{k+1} - x_k$  é de descida para  $\phi$ , mas pode não ser viável em relação a  $\Omega$ . Para garantir a viabilidade da direção de busca, utiliza-se o vetor  $d_k^\beta \in \mathbb{R}^n$  para desviar o vetor  $d_k^\alpha \in \mathbb{R}^n$  para o interior da região viável. O vetor  $d_k^\beta$  é obtido resolvendo a Eq. (3.4), onde  $\omega^g > 0$  e  $\omega^h > 0$ , são fatores de deflexão associados a restrições de desigualdade e igualdade, respectivamente.

Os passos do método FDIPA são descritas no Algoritmo 1.

**Algorithm 1** FDIPA

**Dados:**  $\varepsilon > 0$ ,  $\varphi > 0$ ,  $v \in (0, 1)$ ,  $\xi \in (0, 1)$  e  $\eta \in (0, 1)$ ,  $x_0 \in \Omega^0$ ,  $0 < \lambda_0 \in \mathbb{R}^m$ ,  $0 < c^0 \in \mathbb{R}^l$ ,  $0 < \omega^s \in \mathbb{R}^m$ ,  $0 < \omega^h \in \mathbb{R}^l$  e  $Q_0 \in \mathbb{R}^{n \times n}$  simétrica e definida positiva.

**Resultado:** Solução  $x$  obtida utilizando o ponto inicial  $x_0$

- 1 Faça  $k = 0$  e calcule  $\nabla L_x(x_k, \lambda_k, \mu_k) = \nabla f(x_k) + \nabla g(x_k) \lambda_k + \nabla h(x_k) \mu_k$ .
- 2 **Passo 1.** Cálculo da direção de busca  $d$ .
- 3 Calcule  $d_k^\alpha$  e  $\lambda_k^\alpha$  resolvendo o sistema linear (3.3).
- 4 se  $\|d_k^\alpha\| \leq \varepsilon$  **então retorna**  $x_k$ . Pare;
- 5 Calcule  $d_k^\beta$  e  $\lambda_k^\beta$  resolvendo o sistema linear (3.4).
- 6 se  $c_j < 1, 2\mu_k^\alpha$  **então**  $c_j = -2\mu_k^\alpha$ ,  $j = 1, \dots, l$ ;
- 7 se  $\nabla \phi^T(x_k) d_k^\beta > 0$  **então**
- 8 |  $\rho_k = \min\{\varphi \|d_k^\alpha\|^2; (\xi - 1)\nabla \phi^T(x_k) d_k^\alpha / \nabla \phi^T(x_k) d_k^\beta\}$ .
- 9 **senão**
- 10 |  $\rho_k = \varphi \|d_k^\alpha\|^2$ .
- 11 **fim**
- 12 Faça  $d_k = d_k^\alpha + \rho_k d_k^\beta$  e  $\bar{\lambda}_k = \lambda_k^\alpha + \rho_k \lambda_k^\beta$ .
- 13 **Passo 2.** (Busca Linear) Calcule  $t$ , o primeiro número da sequência  $\{1, v, v^2, v^3, \dots\}$  que satisfaz

$$\begin{aligned} \phi(x_k + t_k d_k) &\leq \phi(x_k) + t_k \eta \nabla \phi^T(x_k) d_k, \\ h_j(x_k + t_k d_k) &\leq 0, \quad j = 1, \dots, l, \\ g_i(x_k + t_k d_k) &< 0, \text{ se } \bar{\lambda}_{k_i} \geq 0, \\ g_i(x_k + t_k d_k) &\leq g_i(x_k), \text{ se } \bar{\lambda}_{k_i} < 0. \end{aligned}$$

- 14 **Passo 3.** (Atualizações) Faça  $x_{k+1} = x_k + t_k d_k$  e

$$\begin{aligned} \nabla L_x(x_{k+1}, \lambda_k, \mu_k) &= \nabla f(x_{k+1}) + \nabla g(x_{k+1}) \lambda_k + \nabla h(x_{k+1}) \mu_k, \\ \gamma &= \nabla L_x(x_{k+1}, \lambda_k, \mu_k) - \nabla L_x(x_k, \lambda_k, \mu_k), \\ \delta &= t_k d_k, \\ \zeta &= \begin{cases} 1, & \text{se } \delta^T \gamma \geq 0, 2\delta^T Q_k \delta \\ (0, 8\delta^T Q_k \delta) / (\delta^T Q_k \delta - \delta^T \gamma), & \text{se } \delta^T \gamma < 0, 2\delta^T Q_k \delta \end{cases}, \\ \sigma &= \zeta \gamma + (1 - \zeta) Q_k \delta, \\ Q_{k+1} &= Q_k - \frac{Q_k \delta \delta^T Q_k}{\delta^T Q_k \delta} + \frac{\sigma \sigma^T}{\delta^T \sigma}. \end{aligned}$$

- 15 **para todo**  $i = 1, \dots, m$  **faça**  $\lambda_{k+1_i} = -1/g(x_{k+1})$ ;
- 16 **se**  $\lambda_{k+1_i} > 1$  **então**  $\lambda_{k+1_i} = 1$ ;
- 17 **se**  $\|x_{k+1} - x_k\| < \varepsilon$  **então retorna**  $x_{k+1}$ . Pare;
- 18 **senão**  $k = k + 1$ . Volte para o Passo 1;



### 3.2 Inicialização Global Topográfica

A Inicialização Global Topográfica é uma heurística que busca selecionar pontos adequados em um conjunto de  $\bar{N}$  pontos amostrais gerados, de modo uniforme, no hipercubo  $S$ . O processo de gerar pontos amostrais é feito usando uma sequência com baixa discrepância, conhecida como sequência de Sobol, ver [11]. Note que os pontos amostrais podem não ser todos viáveis, ou seja, apenas  $N$  pontos pertencem ao conjunto  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  descrito na Eq. (3.2), onde  $N \leq \bar{N}$ . Aqui, os pontos não viáveis devem ser descartados.

Por sua vez, os  $N$  pontos amostrais viáveis são denotados por  $P_i, i = 1, 2, \dots, N$ . Para cada ponto  $P_i$ , é construída uma lista de referência (uma lista de índices dos pontos), onde os outros  $(N - 1)$  pontos estão organizados através da ordem do vizinho mais próximo. Assim, o  $j$ -ésimo elemento da lista do ponto  $P_i$  é o ponto amostral  $j$  mais próximo de  $P_i$ . Essa lista é ainda complementada pela atribuição de um sinal para cada índice  $j$ , do seguinte modo:

$$j = \begin{cases} +j, & \text{se } f(P_j) \geq f(P_i) \\ -j, & \text{se } f(P_j) < f(P_i) \end{cases} \quad (3.5)$$

As  $N$  listas de referências correspondem às linhas de uma matriz  $N \times (N - 1)$ , chamada de matriz topográfica ( $t$ -matriz) da função  $\phi$ . Considerando apenas as  $k$  primeiras colunas da  $t$ -matriz ( $k$  vizinhos mais próximos) obtemos a submatriz  $N \times k$  chamada de  $k$ - $t$ -matriz,  $1 \leq k \leq (N - 1)$  [11]. Tal matriz pode ser interpretada geometricamente por um grafo orientado chamado de  $k^+$ -topografo. O ponto amostral  $P_i$  é dito um minimizador local de  $\phi$  no  $k^+$ -topografo se a  $i$ -ésima linha da  $k$ - $t$ -matriz é uma linha somente com valores positivos [28]. Nesse caso, do ponto  $P_i$  partem  $k$  arcos no  $k^+$ -topografo. Os minimizadores locais de  $\phi$  no  $k^+$ -topografo são os pontos selecionados para a busca local.

De acordo com [28], o número de minimizadores locais de  $\phi$  no  $k^+$ -topografo aumenta conforme o valor de  $k$  decresce, o que pode levar a um grande custo computacional no passo de busca local. Sendo assim, o parâmetro  $k$  deve ser escolhido de forma adequada. Nesse contexto, em [11] foi proposta uma fórmula para o cálculo de  $k$ . Utilizando esta fórmula os autores obtiveram  $k = 4$  na maioria dos seus experimentos. Por esse motivo, no presente trabalho utilizamos apenas os 4 vizinhos mais próximos.

O uso da Inicialização Global Topográfica pode ser melhor entendido através do seguinte problema de minimização: obtenha  $x \in \Omega$ , que minimiza a função

$$\phi(x) = (x_1^2 - 1)^2 + |x_1^2 + x_2 - 1| + |x_2|, \quad (3.6)$$

onde

$$\Omega = \{x \in [-2, 2] \times [-2, 0]; h_1(x) = x_1^2 + x_2 - 1 \leq 0 \text{ e } h_2(x) = x_2 \leq 0\}. \quad (3.7)$$

Os minimizadores da função  $\phi$  em  $\Omega$  são os pontos  $(-1, 0)$  e  $(1, 0)$ , para os quais  $\phi(x) = 0$ .

Seguindo o primeiro passo da IGT, foi utilizada a sequência de Sobol para gerar  $\bar{N} = 10$  pontos amostrais na caixa  $[-2, 2] \times [-2, 0]$ . Verificando a viabilidade desses pontos, observa-se que

os pontos  $(-2; -2)$ ,  $(1, 5; -0, 25)$  e  $(-1, 5; -0, 75)$  não são viáveis e devem ser descartados. Os  $N = 7$  pontos restantes, pertencem a  $\Omega$  e são descritos na Tabela 1 com os respectivos valores de  $\phi$ .

Tabela 1: Pontos amostrais  $P_i$  com os respectivos valores de  $\phi$ .

$i$	$P_i$	$f(P_i)$
1	$(0; -1)$	4
2	$(1; -1, 5)$	3
3	$(-1; -0, 5)$	1
4	$(-0, 5; -1, 25)$	3,8125
5	$(0, 5; -1, 75)$	4,8125
6	$(-1, 25; -1, 375)$	2,50391
7	$(0, 75; -0, 375)$	1,37891

Considerando os  $k = 4$  vizinhos mais próximos para cada ponto da Tabela 1, a  $4 - t - matriz$  é dada por,

$$4 - t - matriz = \begin{bmatrix} -4 & 5 & -7 & -2 \\ 5 & 1 & -7 & 4 \\ 4 & 6 & 1 & 7 \\ 1 & -6 & -3 & 5 \\ -2 & -1 & -4 & -7 \\ 4 & -3 & 1 & 5 \\ 1 & 2 & 5 & 4 \end{bmatrix} \begin{matrix} \leftarrow 1 \\ \leftarrow 2 \\ \leftarrow 3 \\ \leftarrow 4 \\ \leftarrow 5 \\ \leftarrow 6 \\ \leftarrow 7 \end{matrix} \quad (3.8)$$

Note que na  $4 - t - matriz$  apenas as linhas 3 e 7, correspondentes aos pontos  $P_3$  e  $P_7$ , são positivas. Assim, os pontos  $P_3$  e  $P_7$  são os minimizadores locais de  $\phi$  no  $4^+ - topografo$  e devem ser selecionados como estimativas iniciais para o método de busca local FDIPA. Aqui, o método FDIPA equipado com a Inicialização Global Topográfica é denotado por IGT-FDIPA.

#### 4 RESULTADOS

Para avaliar a eficácia da metodologia aqui apresentada, utilizamos seis sistemas descritos na literatura [13, 17, 18, 23, 29]. O fato desses sistemas terem sido estudados por outros autores que utilizaram diferentes métodos para obter as soluções, fornece uma base para comparação das soluções obtidas e análise de desempenho do método aqui estudado. Os sistemas possuem de dois a oito componentes e foram estudados com diferentes composições. Para cada composição foram obtidos os minimizadores globais (denotados por  $x^*$ ) com os respectivos valores da função de penalidade  $\phi$  (denotados por  $\phi^*$ ). Ressaltamos que mesmo nos casos binários a não linearidade do problema de análise de estabilidade, fazem da busca de soluções ótimas uma tarefa difícil.

Foram utilizados os seguintes parâmetros no método FDIPA:  $\varepsilon = 10^{-10}$ ,  $\varphi = 0, 8$ ,  $\nu = 2/3$ ,  $\xi = 0, 7$ ,  $\eta = 0, 1$  e  $Q_0 = I_n$ . Para resolver os sistemas descritos nas Eqs. (3.3) e (3.4) foi utilizado

o método de Eliminação de Gauss [20]. O método FDIPA equipado com a Inicialização Global Topográfica é denotado por IGT-FDIPA. Os resultados numéricos foram obtidos utilizando um computador equipado com o processador Intel® Core™ i7-4510U, 8 GB de memória e sistema operacional Ubuntu 15.04. O código foi desenvolvido em linguagem C.

**Problema 1:** (acetato de n-butila (1)/ água (2)) Esse sistema binário apresentado em [23], consiste em uma mistura equimolar de  $1\text{ mol}$  a  $T = 298\text{ K}$  e  $P = 1,013\text{ bar}$  (pressão considerada baixa), onde duas fases líquidas estão presentes em equilíbrio. Para modelar o problema empregou-se o modelo NRTL com os parâmetros descritos em [11].

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para 6 diferentes composições. Os parâmetros de penalidade iniciais foram definidos como  $c^0 = 10^5$  e foram gerados  $\bar{N} = 40$  pontos amostrais dos quais  $N = 17$  são viáveis.

Tabela 2: Soluções obtidas utilizando o método IGT-FDIPA para diferentes composições do sistema acetato de n-butila (1)/ água (2).

Problema	$(z_1, z_2)$	$x^*$	$\phi^*$	Estado
1	(0,5; 0,5)	(0,00421; 0,99579)	-0,03246	instável
2	(0,1; 0,9)	(0,96345; 0,03655)	-0,21419	instável
3	(0,2; 0,8)	(0,003796; 0,9962)	-0,07425	instável
4	(0,65; 0,35)	(0,94131; 0,05869)	-0,00671	instável
5	(0,93514; 0,06486)	(0,59424; 0,40577)	-0,00071	instável
6	(0,59199; 0,40801)	(0,59199; 0,40801)	0,0	estável

Os resultados descritos na Tabela 2 foram também obtidos por [23], utilizando o Algoritmo Genético (GA). Em [27] os autores utilizaram o método Quase-Newton BFGS (QN) com Busca Tabu (TS) e Evolução Diferencial (DE), o que deu origem a quatro métodos híbridos denotados por TS-S-QN, TS-M-QN, TS-R-QN e DE-QN. Em [11], a análise de estabilidade foi formulada como um problema com restrições de desigualdade. Para obter as soluções globais, em [11] os autores utilizaram o método TFDIPA, onde a Inicialização Global Topográfica seleciona estimativas iniciais para uma versão do método FDIPA desenvolvida para problemas com restrições de desigualdade. Para avaliar a estabilidade na composição 1, em [4] os autores utilizaram o método Particle Swarm Optimization (PSO) e Simulated Annealing (SA).

Na Tabela 3 são apresentados os números de avaliações (NAF) da função objetivo feitas pelo método IGT-FDIPA e por cada um desses métodos, em cada composição da Tabela 2.

Observe que para a configuração utilizada, o número de avaliações da função objetivo feitas pelo método IGT-FDIPA foi menor, exceto na composição 6 onde o método TFDIPA realizou um número menor de avaliações.

Tabela 3: Número de avaliações da função objetivo necessárias para obter as soluções descritas na Tabela 2 utilizando 9 métodos.

Composição	1	2	3	4	5	6
NAF-IGT-FDIPA	147	93	86	225	78	129
NAF-TFDIPA	183	96	100	296	281	44
NAF-GA	2491	2510	2342	2673	2915	2753
NAF-TS-S-QN	567	563	465	571	583	581
NAF-TS-M-QN	360	330	361	332	324	325
NAF-TS-R-QN	684	645	681	642	640	639
NAF-DE-QN	2568	2562	2566	2569	2557	2567
NAF-PSO	704	-	-	-	-	-
NAF-SA	443	-	-	-	-	-

**Problema 2:** (etilenoglicol (1)/ álcool láurico (2)/ nitrometano (3)) Esse sistema apresenta três fases líquidas em  $T = 295 K$  e  $P = 1,013 bar$  e foi modelado em [23] utilizando o modelo UNIQUAC. Para isso, utilizou-se os parâmetros descritos em [11]. Para os testes, foram consideradas 5 diferentes composições, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composições analisadas para o sistema etilenoglicol (1)/ álcool láurico (2)/ nitrometano (3).

Problema	$(z_1, z_2, z_3)$
1	(0,4; 0,3; 0,3)
2	(0,27078; 0,47302; 0,25620)
3	(0,2; 0,3; 0,5)
4	(0,29672; 0,46950; 0,23378)
5	(0,27899; 0,49191; 0,22910)

Na Tabela 5 são apresentados as soluções obtidas pelo método IGT-FDIPA para as composições descritas na Tabela 4. Para obter tais soluções utilizou-se  $\bar{N} = 50$  pontos amostrais dos quais  $N = 42$  são viáveis. Os parâmetros de penalidade iniciais foram definidos como  $c^0 = 1$ .

As soluções descritas na Tabela 5 estão de acordo com as soluções obtidas em [23] e [11]. Na Tabela 6 são apresentados os números de avaliações (NAF) da função  $\phi$  necessárias para determinar as soluções para cada composição da Tabela 4, utilizando o método IGT-FDIPA. Também são apresentados os números de avaliações feitas pelos métodos TFDIPA [11] e DE [4]. Exceto na composição 5, o número de avaliações foi menor quando utilizou-se o IGT-FDIPA.

Tabela 5: Soluções obtidas utilizando o método IGT-FDIPA para diferentes composições do sistema etilenoglicol (1)/ álcool láurico (2)/ nitrometano (3).

Problema	$x^*$	$\phi^*$	Estado
1	(0,7543; 0,00222; 0,24348)	-0,11395	instável
2	(0,02332; 0,001713; 0,97497)	-0,05876	instável
3	(0,01252; 0,00113; 0,98635)	-0,22827	instável
4	(0,71533; 0,003387; 0,28128)	-0,027	instável
5	(0,27899; 0,49191; 0,2291)	0	estável

Tabela 6: Número de avaliações da função objetivo necessárias para obter as soluções descritas na Tabela 5 utilizando 3 métodos.

Composição	1	2	3	4	5
NAF-IGT-FDIPA	406	554	349	326	112
NAF-TFDIPA	484	2215	1666	1311	84
NAF-DE	517	-	-	-	-

**Problema 3:** (sulfeto de hidrogênio (1)/ metano (2)) Esse sistema binário com até duas fases a  $T = 190\text{ K}$  e  $P = 40,53\text{ bar}$ , foi modelado utilizando a equação de estado SRK. Apesar de ser um sistema binário, a análise de estabilidade pode ser bastante difícil, pois mesmo para sistemas com poucos componentes a função  $TPD$  pode apresentar mais de um minimizador local o que dificulta a convergência para métodos que realizam busca local [17, 29]. Para mostrar esse fato, na Fig. 1 é apresentado o gráfico da função  $\phi$  na composição  $(0,0187; 0,9813)$ , onde  $0 < x_1 < 1$  e  $x_2 = 1 - x_1$ .

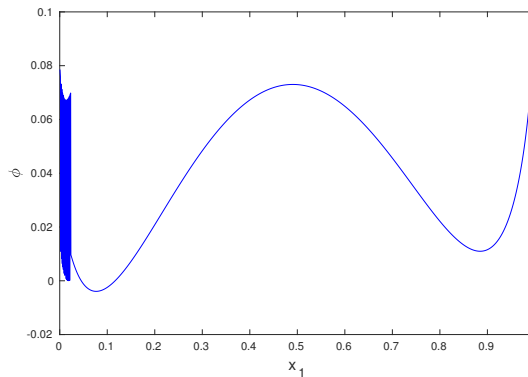


Figura 1: Gráfico da função  $\phi$  para o sistema sulfeto de hidrogênio (1)/ metano (2) na composição  $(0,0187; 0,9813)$ .

Observe na Fig. 1, que próximo de  $x_1 = 0$  a função  $\phi$  possui vários mínimos locais, o que pode ser notado pela presença de cúspides nessa região. Note ainda que tal mistura é instável nessa composição, pois o gráfico está abaixo do eixo  $x_1$  para valores de  $x_1$  próximos de 0,1.

Aqui, os parâmetros da equação SRK: iteração binária, fator acêntrico, pressão crítica e temperatura crítica para este sistema, são os mesmos apresentados em [26]. Na Tabela 7 são descritos os resultados obtidos pelo método IGT-FDIPA utilizando a equação SRK na análise de estabilidade do sistema 3 para 6 diferentes composições. Para esse exemplo definimos  $c^0 = 10$  e foram gerados  $\bar{N} = 20$  pontos amostrais dos quais  $N = 6$  são viáveis.

Tabela 7: Soluções obtidas utilizando o método IGT-FDIPA para diferentes composições do sistema sulfeto de hidrogênio (1)/ metano (2).

Problema	$(z_1, z_2)$	$x^*$	$\phi^*$	Estado
1	(0,0187; 0,9813)	(0,07664; 0,92337)	-0,003932	instável
2	(0,888; 0,112)	(0,07919; 0,92081)	-0,00244	instável
3	(0,5; 0,5)	(0,07454; 0,92546)	-0,08252	instável
4	(0,0115; 0,9885)	(0,0115; 0,9885)	0,0	estável
5	(0,07; 0,93)	(0,07; 0,93)	0,0	estável
6	(0,89; 0,11)	(0,89; 0,11)	0,0	estável

Na Tabela 8 são apresentados os números de avaliações (NAF) da função objetivo necessárias para determinar as soluções para cada composição da Tabela 7, utilizando os métodos IGT-FDIPA, TFDIPA [11], DIRECT (DIviding RECTangles) [26], Tunneling [19], GLOBAL [2]. Também são apresentados os números de avaliações feitas pelos métodos DE, PSO e SA na análise de estabilidade para a composição 1 [4].

Tabela 8: Número de avaliações da função objetivo necessárias para obter as soluções descritas na Tabela 7 utilizando 8 métodos.

Composição	1	2	3	4	5	6
NAF-IGT-FDIPA	62	132	55	54	69	70
NAF-TFDIPA	49	109	1043	59	5665	297
NAF-DIRECT	75	51	67	113	75	89
NAF-Tunneling	645	630	696	512	-	667
NAF-GLOBAL	3671	3848	3409	3584	3689	3862
NAF-DE	120	-	-	-	-	-
NAF-PSO	123	-	-	-	-	-
NAF-SA	266	-	-	-	-	-

Pela Tabela 8 temos que o método IGT-FDIPA fez menos avaliações nas composições 3, 4, 5 e 6. Por outro lado, na composição 1 o número de avaliações foi menor quando utilizou-se o TFDIPA. O método DIRECT realizou menos avaliações na composição 2.

**Problema 4:** (metano (1)/ propano (2)) Esse sistema foi modelado utilizando a equação cúbica SRK com  $T = 277,6 K$  e  $P = 100,0 bar$  [29]. Os parâmetros da equação SRK para este sistema são dados em [26].

Na Tabela 9 são descritos os resultados obtidos pelo método IGT-FDIPA na análise de estabilidade do sistema 4 em 3 diferentes composições, onde as duas primeiras estão próximas dos pontos críticos da mistura [26]. Nesses casos, como as fases estão praticamente coexistindo, pode ocorrer dos métodos de otimização determinarem valores ótimos positivos, apontando de forma equivocada a presença de uma única fase. Para obter as soluções da Tabela 9 foram gerados  $\bar{N} = 20$  pontos amostrais dos quais  $N = 6$  são viáveis. Os parâmetros de penalidade iniciais foram definidos como  $c^0 = 10$ .

Tabela 9: Soluções obtidas utilizando o método IGT-FDIPA para diferentes composições do sistema metano (1)/ propano (2).

Problema	$(z_1, z_2)$	$x^*$	$\phi^*$	Estado
1	(0,68; 0,32)	(0,77251; 0,22749)	-0,0003353	instável
2	(0,73; 0,27)	(0,65021; 0,34979)	-0,000296	instável
3	(0,4; 0,6)	(0,4; 0,6)	0,0	estável

As soluções descritas na 9 estão de acordo com as soluções obtidas em [26] e [11]. Na Tabela 10 são apresentados os números de avaliações (NAF) da função  $\phi$  necessárias para determinar as soluções da Tabela 9 utilizando o método IGT-FDIPA. Também são apresentados os números de avaliações feitas pelo TFDIPA [11], DIRECT (Díviding RECTangles) [26], Tunneling [19], DE e PSO [4]. Os métodos PSO, TFDIPA e IGT-FDIPA apresentaram menos avaliações nas composições 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 10: Número de avaliações da função objetivo necessárias para obter as soluções descritas na Tabela 9 utilizando 6 métodos.

Composição	1	2	3
NAF-IGT-FDIPA	67	142	46
NAF-TFDIPA	53	51	69
NAF-DIRECT	39	55	81
NAF-Tunneling	1113	1539	586
NAF-DE	62	-	-
NAF-PSO	17	-	-

**Problema 5:** (metano (1)/ etano (2)/ nitrogênio (3)) Esse sistema termodinâmico foi estudado por vários autores que utilizaram a equação de estado Peng-Robinson (PR) para modelar o problema com  $T = 270 K$  e  $P = 76,0 bar$  [2, 11, 19, 21, 26]. Os parâmetros da equação PR: iteração binária, fator acêntrico, pressão crítica e temperatura crítica para este sistema, são dados descritos em [11].

Para os testes foram consideradas 3 composições apresentadas na Tabela 11. A primeira composição está próxima da região do ponto de orvalho. Por sua vez, as composições 2 e 3 estão próximas da região dos pontos críticos Líquido-Vapor da mistura, sendo que a composição 2 está em uma região bifásica e a composição 3 encontra-se em uma região monofásica [26].

Tabela 11: Composições analisadas para o sistema metano (1)/ etano (2)/ nitrogênio (3).

Problema	$(z_1, z_2, z_3)$
1	(0,1; 0,6; 0,3)
2	(0,3; 0,55; 0,15)
3	(0,38; 0,54; 0,08)

Os resultados da análise de estabilidade obtidos para o sistema 5 são mostrados na 12. Tais resultados estão de acordo com aqueles descritos em [26] e [11]. Para obter tais soluções utilizou-se  $\bar{N} = 20$  pontos amostrais dos quais  $N = 18$  são viáveis. Os parâmetros de penalidade iniciais foram definidos como  $c^0 = 10$ .

Tabela 12: Soluções obtidas utilizando o método IGT-FDIPA para diferentes composições do sistema metano (1)/ etano (2)/ nitrogênio (3).

Problema	$x^*$	$\phi^*$	Estado
1	(0.06782, 0.79931, 0.13287)	-0.01486	instável
2	(0.24499, 0.65836, 0.09665)	-0.001182	instável
3	(0,38; 0,54; 0,08)	0,0	estável

Na Tabela 13 são apresentados os números de avaliações (NAF) da função  $\phi$  feitas pelos métodos IGT-FDIPA, TFDIPA [11], DIRECT (DIViding RECTangles) [26], Simulated Annealing (SA) [21] e GLOBAL [2]. Para as composições 1 e 3 o número de avaliações foi menor quando utilizou-se o IGT-FDIPA.

Tabela 13: Número de avaliações da função objetivo necessárias para obter as soluções descritas na Tabela 12 utilizando 5 métodos.

Composição	1	2	3
NAF-IGT-FDIPA	97	168	106
NAF-TFDIPA	105	101	279
NAF-DIRECT	329	243	361
NAF-SA	92422	92467	91369
NAF-GLOBAL	3938	10337	3705



**Problema 6:** (metano (1)/ etano (2) / propano (3)/ n-butano (4)/ n-pentano (5)/ n-hexano (6)/ C7-16 (7)/ C17+ (8)) Esse sistema foi estudado originalmente por [18], que utilizou a equação de estado PR para modelar o problema, com  $T = 353,0K$  e  $P = 385,0bar$ . Os parâmetros da equação PR são apresentados em [26].

Foi considerada uma única composição, próxima da região dos pontos críticos da mistura, dada por  $z = (0,6883; 0,0914; 0,0460; 0,0333; 0,0139; 0,0152; 0,0896; 0,0222)$ . O método IGT-FDIPA obteve a solução  $x^* = (0,73831; 0,09155; 0,04322; 0,029702; 0,01191; 0,01258; 0,063168; 0,00957)$  com  $\phi^* = -0,0001643$ , indicando que a mistura é instável na composição analisada. Para obter tal solução, definimos como parâmetros de penalidade iniciais  $c^0 = 10$ . Foram utilizados  $\bar{N} = 20$  pontos amostrais dos quais  $N = 19$  são viáveis.

Na Tabela 14 são apresentados os números de avaliações (NAF) da função  $\phi$  necessárias para analisar a estabilidade da mistura 6 utilizando o IGT-FDIPA. Também são apresentados os números de avaliações da função objetivo (NAF) feitas pelos métodos TFDIPA [11], Projected Simulated Annealing (PJSA) [6], Tunneling [19], Modified Direct Search Simulated Annealing (MDSA) e Very Fast Simulated Annealing (VFSA) [21], DIRECT [26]. O método TFDIPA realizou menos avaliações da função objetivo, seguido pelo método IGT-FDIPA.

Tabela 14: Número de avaliações da função objetivo necessárias para analisar a estabilidade do Sistema 6 utilizando 7 métodos.

Método	NAF
IGT-FDIPA	709
TFDIPA	542
PJSA	9601
Tunneling	35871
MDSA	752811
VFSA	363876
DIRECT	43239

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, estudamos o problema da estabilidade de fase de misturas multicomponentes. Tal análise é fundamental em procedimentos da engenharia química e da indústria do petróleo, como processos de destilação e extração, e em técnicas avançadas de recuperação de petróleo, onde é necessário a previsão do número de fases e cálculos de composição.

Aqui, a análise de estabilidade foi formulada como um problema de otimização, onde o objetivo é determinar os minimizadores da função Distância do Plano Tangente de Gibbs. Para calcular os minimizadores, utilizamos a Inicialização Global Topográfica (IGT) para selecionar pontos

iniciais adequados para o Algoritmo de Direções Viáveis e Pontos Interiores (FDIPA), empregado na etapa de busca local.

Experimentos computacionais foram realizados usando seis sistemas termodinâmicos previamente estudados na literatura, com diferentes composições. Foram também comparados os números de avaliações da função de mérito necessários para solucionar cada teste, utilizando diferentes métodos. Os resultados obtidos mostram que o IGT-FDIPA é uma ferramenta eficiente no estudo da estabilidade de sistemas termodinâmicos.

**ABSTRACT.** Solving the problem of phase stability analysis is fundamental for the study of phase equilibrium in chemical engineering processes where it is necessary to predict the number of phases and calculate their compositions. In practice, to determine the stability of a multicomponent mixture, a constrained nonlinear optimization problem must be solved. In this work, we study the stability of the multicomponent thermodynamic systems. To solve the optimization problem, we employ the Topographical Global Initialization method to select good starting points for a feasible direction interior-point method, which was used in local search. The results indicate that the present methodology is a promising strategy for evaluating the stability of mixtures.

**Keywords:** FDIPA, Phase stability analysis, Topographical Initialization.

## REFERÊNCIAS

- [1] L. Baker, A. Pierce & K. Luks. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **22** (1982), 731–742.
- [2] J. Balogh, T. Csendes & R. Stateva. Application of a stochastic method to the solution of the phase stability problem: cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, **212** (2003), 257–267.
- [3] Y.H. Dai. A perfect example for the BFGS method. *Mathematical Programming*, **138** (2013), 501–530.
- [4] R. Fonseca-Pérez, A.B. Petriciolet, J.C. Tapia-Picazo & J.E. Jaime-Leal. A reconsideration on the resolution of phase stability analysis using stochastic global optimization methods: Proposal of a reliable set of benchmark problems. *Fluid Phase Equilibria*, **548** (2021), 113180.
- [5] I. Guo & A.S. Lewis. Nonsmooth Variants of Powell’s BFGS Convergence Theorem. *SIAM Journal on Optimization*, **28** (2018), 1301–1311.
- [6] N. Henderson, N. Baruffatti & W. Sacco. The Least Dot Products method: A new numerical paradigm for phase stability analysis of thermodynamic mixtures. *Chemical Engineering Science*, **66** (2011), 5684–5702.
- [7] N. Henderson, L. Freitas & G. Platt. Prediction of Critical Points: A New Methodology Using Global Optimization. *AIChE Journal*, **50** (2004), 1300–1314.
- [8] N. Henderson, J. Imbiriba & M.S. Rêgo. Finding Multiple Stationary Points of the Gibbs Tangent Plane Distance Function Via the Topographical Global Initialization. *Chemical Engineering Research and Design*, **124** (2017), 271–282.

- [9] N. Henderson, M.S. Rêgo & J. Imbiriba. Topographical global initialization for finding all solutions of nonlinear systems with constraints. *Applied Numerical Mathematics*, **112** (2017), 155–166.
- [10] N. Henderson, M.S. Rêgo, J. Imbiriba, M. de Sá & W. Sacco. Testing the topographical global initialization strategy in the framework of an unconstrained optimization method. *Optimization Letters*, **12** (2018), 727–741.
- [11] N. Henderson, M.S. Rêgo, W. Sacco & R. Rodrigues. A new look at the topographical global optimization method and its application to the phase stability analysis of mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **127** (2015), 151–174.
- [12] J. Herskovits. Feasible Direction Interior-Point Technique for Nonlinear Optimization. *Journal of Optimization Theory and Applications*, **99** (1998), 121–146.
- [13] J.Z. Hua, R.W. Maier, S.R. Tessier, J.F. Brennecke & M.A. Stadtherr. Interval analysis for thermodynamic calculations in process design: a novel and completely reliable approach. *Fluid Phase Equilibria*, **158-160** (1999), 607–615.
- [14] A. Ismailov & M.V. Solodov. “Otimização: Métodos Computacionais.”. IMPA, Rio de Janeiro, 3a. ed. (2018).
- [15] A. Izmailov & M. Solodov. “Otimização: Condições de Otimalidade, Elementos de Análise Convexa e de Dualidade.”. IMPA, Rio de Janeiro (2020).
- [16] R.A.R.R. Júnior. “Cálculo de pontos críticos e tricríticos de misturas termodinâmicas via otimização global utilizando métodos estocásticos e determinísticos”. Ph.D. thesis, IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, RJ (2016).
- [17] M. Michelsen. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, **9** (1982), 1–19.
- [18] N.R. Nagarajan, A.S. Cullick & A. Griewank. New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash. *Fluid Phase Equilibria*, **62** (1991), 191–210.
- [19] D. Nichita, S. Gomez & E. Luna. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Computers and Chemical Engineering*, **26** (2002), 1703–1724.
- [20] S. Peters & J. Szeremet. “Cálculo numérico computacional.”. Editora da UFSC (2017).
- [21] A.B. Petriciolet, R.V. Román, G.A. Silva & K.R. Hall. Performance of Stochastic Global Optimization Methods in the Calculation of Phase Stability Analyses for Nonreactive and Reactive Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45** (2006), 4764–4772.
- [22] M.J.D. Powell. The convergence of variable metric methods for nonlinearly constrained optimization calculations. In O.L. Mangasarian, R.R. Meyer & S.M. Robinson (editors), “Nonlinear Programming”. Academic Press, New York (1978), p. 27–64.
- [23] G.P. Rangaiah. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. *Fluid Phase Equilibria*, **187-188** (2001), 83–109.

- [24] M.S. Rêgo. “Inicialização global topográfica aplicada a problemas da termodinâmica do equilíbrio de fases”. Ph.D. thesis, IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, RJ (2019).
- [25] M.S. Rêgo, J.I. Rêgo, L.N. Oliveira & R. Augusto. Resolução de problemas de otimização com restrições de igualdade e desigualdade utilizando a Inicialização Global Topográfica. In “Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics” (2022), p. 010297–1–7.
- [26] N. Saber & J. Shaw. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization. *Fluid Phase Equilibria*, **264** (2008), 137–146.
- [27] M. Srinivas & G.P. Rangaiah. A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. *Computers and Chemical Engineering*, **7** (2007), 760–772.
- [28] A. Törn & S. Viitanen. Topographical global optimization. In C.A. Floudas & P.M. Pardalos (editors), “Recent Advances in Global Optimization”, volume 176. Princeton University Press (1992), chapter 19, p. 384–398.
- [29] Y. Zhu & Z. Xu. Lipschitz optimization for phase stability analysis: application to Soave-Redlich-Kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, **162** (1999), 19–29.

#### How to cite

M. S. Rêgo, J. I. C. Rêgo, L. N. H. G. Oliveira & M. S. Sá. Inicialização Global Topográfica Aplicada à Análise de Estabilidade de Fases. *Trends in Computational and Applied Mathematics*, **26**(2025), e01788. doi: 10.5540/tcam.2025.026.e01788.

