

**Matemática Aplicada, Computacional e Industrial**

# **MACI**

**Vol. 8**

**2021**

**Trabajos presentados al VIII MACI 2021**

***Proceedings of VIII MACI 2021***

**La Plata, 3 al 7 de mayo de 2021**



# MATEMÁTICA APLICADA, COMPUTACIONAL E INDUSTRIAL

ISSN: 2314-3282

## Directora

Cristina Maciel, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca

## Comité Editorial

Carlos D'Attellis, Universidad Favaloro – UNSAM, Buenos Aires

Pablo Jacovkis, UBA, UNTreF, Buenos Aires

Sergio Preidikman, CONICET – UNC, Córdoba

Diana Rubio, UNSAM, Buenos Aires

Juan Santos, CONICET – IGP – UBA, Buenos Aires

Rubén Spies, IMAL– CONICET – UNL, Santa Fe

Domingo Tarzia, CONICET–UA, Rosario

Cristina Turner, CONICET –UNC, Córdoba

## Volumen 8, 2021

Contiene los trabajos presentados al congreso VIII MACI 2021, La Plata, Argentina.

## Editores

María Laura Schuverdt, CONICET - UNLP, La Plata

Nadia Kudraszow, CONICET - UNLP, La Plata

Raúl P. Vignau, UNLP, La Plata

María Daniela Sánchez, UNLP, La Plata

## ASAMACI

Asociación Argentina de Matemática Aplicada, Computacional e Industrial

Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina

E-mail: [asamaci@gmail.com](mailto:asamaci@gmail.com)

<http://asamaci.org.ar/>



MODELO DE SALTOS PARA TRAYECTORIAS DE EQUITY Y VALUACIÓN DE OPCIONES	
P.M. Gechidjian .....	443
NUMERICAL METHODS FOR PRICING OPTIONS WITH TRANSACTION COSTS	
F.G. Vega, R. Gonzalez Sosa y J.D. Aguilar .....	447
DECOMPOSING THE VIX INDEX INTO GREED AND FEAR	
J.A. Serur, J.P. Dapena y J.R. Siri .....	451
DESCUBRIMIENTO NO SUPERVISADO Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE PATRONES DE VELAS PARA PRONOSTICAR RETORNOS FUTUROS DE ACTIVOS FINANCIEROS	
G. Falcucci .....	455
DELTA HEDGING WITH TRANSACTION COSTS: DYNAMIC MULTI-SCALE STRATEGY USING NEURAL NETS	
G. Mazzei, F. Bellora y J. Serur .....	459
APLICACIÓN DE REDES NEURONALES LSTM AL PROBLEMA DE PREDICCIÓN DE LA DIRECCIÓN DE MOVIMIENTO DIARIO PARA BITCOIN	
A. Muñoz González y F. Salazar Guillen .....	463
PROSPECTIVE COMPARISON OF DEEP-LEARNING VS MONTE CARLO METHODS IN HIGH-DIMENSIONAL DERIVATIVE PRICING	
F. Glancszpigel, F. Bonfanti, G. Michalski y P. Macri .....	467
OPTIMAL MARKET MAKING BY REINFORCEMENT LEARNING	
M. Selser, J. Kreiner y M. Maurette .....	471
<b>MATEMÁTICA INDUSTRIAL .....</b>	<b>475</b>
APLICACIÓN DE MÉTODOS DE CONTINUACIÓN NUMÉRICA AL CÁLCULO DE HIPER-LÍNEAS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO ENTRE FASES INVOLUCRANDO FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS	
A.F. Porras Giraldo, S.B. Rodríguez-Reartes y M.S. Zabaloy .....	477
CÓMPUTO DE HIPER-LÍNEAS DE EQUILIBRIO MULTIFÁSICO MULTICOMPONENTE REACTIVO	
M.J. Molina, S.B. Rodríguez-Reartes y M.S. Zabaloy .....	481
PROGRAMACIÓN INTEGRADA DE LA PRODUCCIÓN Y LA DISTRIBUCIÓN EN UNA PLANTA BATCH MULTIPRODUCTO	
A.S. Tibaldo, Y. Fumero y J.M. Montagna .....	485
APLICACIÓN INDUSTRIAL DE MODELOS NUMÉRICOS DE EXTRUSIÓN DE ALUMINIO	
J.M. Torres Zanardi, A. Scarabino, F. Bacchi y L. Principi .....	489
<b>MECÁNICA COMPUTACIONAL .....</b>	<b>493</b>
ANÁLISIS PRELIMINAR DEL FLUJO A TRAVÉS DE UNA VÁLVULA DE ALIVIO MEDIANTE EL SOFTWARE OPENFOAM	
F.P. Inzeo, H.G. Castro y M.A. Storti .....	495

# APLICACIÓN DE MÉTODOS DE CONTINUACIÓN NUMÉRICA AL CÁLCULO DE HIPER-LÍNEAS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO ENTRE FASES INVOLUCRANDO FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS

Andrés F. Porras Giraldo†, S. Belén Rodríguez-Reartes†, Marcelo S. Zabaloy†

† *Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) – CONICET – Departamento de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Sur*

*Camino “La Carrindanga”, Km 7 - 8000 Bahía Blanca, Prov. Buenos Aires. ARGENTINA, mzabaloy@plapiqui.edu.ar*

En el marco del estudio de un nuevo modelo para la descripción de soluciones sólidas (materiales sólidos homogéneos constituidos por más de un compuesto químico), se efectúa en este trabajo el cálculo de curvas de equilibrio termodinámico trifásico que existen en un espacio multidimensional (hiper-curvas). Cada punto de una dada hiper-curva (hiper-punto) está definido por  $n$  coordenadas. De las  $n$  coordenadas de un dado hiper-punto, los valores de  $(n-1)$  de ellas surgen de resolver un sistema no lineal de ecuaciones algebraicas de dimensión  $(n-1) \times (n-1)$ . La coordenada restante constituye el único grado de libertad del sistema. Las hiper-líneas de interés, las cuales suelen ser altamente no lineales, pueden computarse en forma robusta si se utilizan los llamados métodos de continuación numérica (MCN). En este trabajo se aplican las formas más simples de los MCN al cálculo de hiper-líneas de equilibrio fluido-fluido-solución sólida.

Palabras claves: *métodos de continuación numérica, termodinámica del equilibrio entre fases, soluciones sólidas.*

2000 AMS Subjects Classification: 80A10, 82D15, 82D20, 34A34, 11D72

## 1. INTRODUCCIÓN

Cuando una mezcla de compuestos químicos, los cuales se encuentran en proporciones definidas (composición global definida) en la mezcla, se somete a una temperatura y a una presión constante, durante suficiente tiempo, el sistema alcanza un estado de equilibrio. Bajo tal condición el sistema puede estar constituido por una única fase (fluida o sólida), o por dos o más fases, las cuales pueden ser sólidas o fluidas. Una fase en equilibrio es una porción del sistema en equilibrio en la que las propiedades macroscópicas son constantes (independientes del tiempo y de la posición espacial). El estado de equilibrio se caracteriza por la ausencia de fuerzas impulsoras que produzcan cambios en las propiedades macroscópicas del material. Una vez que se alcanza el estado de equilibrio, ya no se observarán cambios en el sistema con el paso del tiempo. En general, las fases que se encuentran en equilibrio tienen composiciones (y otras propiedades) distintas, es decir, las proporciones de los compuestos químicos en una dada fase no son las mismas que en las otras fases. Esto se aprovecha en diversos procesos industriales para separar las mezclas en fracciones que difieren en su composición. La termodinámica del equilibrio entre fases provee las ecuaciones que permiten describir matemáticamente las diversas situaciones de equilibrio de un dado material. Todo punto de equilibrio está representado por un sistema no lineal de ecuaciones algebraicas. El número de grados de libertad de tal sistema puede conocerse rápidamente aplicando la llamada Regla de las Fases de Gibbs o bien el teorema de Duhem. Con frecuencia se imponen valores fijos para todos los grados de libertad excepto uno. Ello define una hiper-línea o hiper-curva en un espacio multidimensional. Ejemplos de tales hiper-líneas son, para el caso de mezclas de dos compuestos químicos (sistemas binarios), los siguientes: isotermas de equilibrio líquido-vapor ó sólido-fluido, isobaras de equilibrio líquido-líquido, líneas de equilibrio líquido-líquido-vapor, líneas críticas, líneas de equilibrio sólido-líquido-vapor, etc. Las hiper-líneas de interés pueden tener un comportamiento altamente no lineal. Las mismas con frecuencia se calculan en forma incompleta en la literatura. Ello se debe al uso de métodos numéricos enfocados en el cálculo de puntos individuales (ej. Método de Newton-Raphson) en los que no se aprovecha en forma inteligente la información de un dado punto (convergiendo) de la hiper-curva para facilitar el cómputo del siguiente punto. Tal aprovechamiento es característico de los llamados métodos de continuación numérica (MCN), cuyo uso no está suficientemente generalizado en la comunidad de investigadores en el campo de la termodinámica del equilibrio entre fases.

El presente trabajo se enfoca en equilibrios entre fases en que una de ellas es una fase sólida, en la que se encuentran presentes todos los compuestos químicos representados en el vector de concentraciones globales. Una fase sólida constituida por más de un compuesto se denomina “solución sólida”. Los sólidos aparecen involucrados en numerosos procesos relacionados con diversas industrias. En las industrias del gas y del petróleo, las precipitaciones de ceras (parafinas normales con un número de carbono igual o mayor que veinte), asfaltenos, hidratos de gas y sulfuro elemental tienen un gran impacto tecnológico, ya que provocan problemas durante la extracción, producción y procesamiento del petróleo, los cuales se traducen en graves pérdidas económicas [1]. La deposición de estos compuestos provoca el taponamiento de cañerías, oleoductos y separadores, la pérdida de capacidad en líneas y tanques y daños en las formaciones geológicas. En particular, en nuestro país, el advenimiento de la explotación de petróleo no convencional, trae aparejados nuevos desafíos. Uno de los principales es minimizar la precipitación de ceras, tal como lo han señalado especialistas de Y-TEC [2]. Es deseable disponer de modelos termodinámicos del equilibrio entre fases que permitan describir adecuadamente los distintos procesos de cristalización, o estimar las condiciones bajo las cuales se producen precipitaciones indeseadas, sea para evitarlas o bien para mitigar sus efectos. Porras y colaboradores han propuesto recientemente un modelo ingenieril en que las fases sólidas son tratadas como soluciones sólidas [3]. Tal modelo se utiliza en este trabajo. El propósito de este trabajo consiste en evaluar el desempeño de un método básico de continuación numérica, aplicado al cómputo de hiper-curvas (no lineales) completas de equilibrio sólido-líquido-vapor, de sistemas materiales de dos compuestos químicos (sistemas binarios, sin reacción química), en que la fase sólida se modela como una solución sólida, de acuerdo con la ref. [3].

## 2. MÉTODO BÁSICO DE CONTINUACIÓN NUMÉRICA

Consideremos un conjunto de  $(n-1)$  funciones reales no lineales,  $F_1$  a  $F_{n-1}$ , de las variables reales  $X_1$  a  $X_n$ . El número  $(n)$  es un número natural. El sistema no lineal de ecuaciones  $\{F_i = 0, [i = 1, (n-1)]\}$  tiene un grado de libertad, pues el número de variables es igual a  $(n)$  mientras que el número de ecuaciones es igual a  $(n-1)$ . Identificaremos a tal sistema como el sistema  $P_{n-1}$ . Por poseer un único grado de libertad, el sistema  $P_{n-1}$  define una hiper-línea en el espacio  $(n)$ -dimensional de las variables  $X_1$  a  $X_n$ . El grado de libertad disponible lo imponemos agregando al sistema la ecuación  $\{F_n = 0\}$  donde  $\{F_n = X_p - S\}$ , siendo  $S$  un parámetro real y  $(p)$  un número natural tal que  $1 \leq p \leq n$ .  $X_p$  es la “variable especificada” y puede ser cualquiera de las variables del vector  $\vec{X}$  (cuyas componentes son  $X_1$  a  $X_n$ ).  $S$  es el parámetro de especificación y  $\{F_n = 0\}$  es la ecuación de especificación. El vector  $\vec{F}$  es aquel cuyas componentes son  $F_1$  a  $F_n$ . El sistema  $\{\vec{F} = 0\}$  es un sistema no lineal de  $(n) \times (n)$  dependiente del parámetro  $S$ . Debido que el sistema  $\{\vec{F} = 0\}$  depende del parámetro  $S$ , diremos que  $\{\vec{F} = 0\}$  es un sistema “paramétrico” de ecuaciones no lineales, que identificaremos como el sistema  $P_n$ . Las variables del sistema  $P_n$  son las componentes del vector  $\vec{X}$ . Una vez impuesto un valor para el parámetro  $S$  el sistema  $P_n$  puede ser resuelto utilizando por ejemplo el método de Newton-Raphson. Supongamos que el primer punto de la hiper-línea que se quiere construir se obtiene para  $S = S_j$ . La información contenida en el Jacobiano de la función  $\vec{F}$  puede utilizarse para computar el llamado vector de sensibilidades  $\left(\frac{d\vec{X}}{dS}\right)_{S=S_j}$ , el cual establece cómo cambia la solución del sistema  $P_n$  ante un cambio diferencial en el valor del parámetro  $S$  [4]. La información contenida en el vector de sensibilidades se utiliza, vía extrapolación lineal (método de Euler), para predecir el vector solución  $\vec{X}$  correspondiente a un nuevo

valor del parámetro  $S$ , como por ejemplo  $S = S_{II}$ . El vector de sensibilidades también se utiliza para identificar la variable óptima a ser especificada para computar el siguiente punto de la hiper-línea: es aquella correspondiente a la componente del vector de sensibilidades con máximo valor absoluto. Si la variable especificada difiere para dos puntos consecutivos de la hiper-línea, también el índice  $p$ , y consecuentemente la función  $F_n$ , difieren para tales puntos. El uso descripto del vector de sensibilidades permite construir hiper-curvas altamente no lineales, cuyas proyecciones bidimensionales (proyecciones en el plano de dos de las variables del vector  $\vec{X}$ ) pueden incluso presentar auto-intersecciones, que no son tales en el espacio multidimensional correspondiente a la totalidad de las variables del vector  $\vec{X}$ . El hecho de especificar la variable óptima para el cálculo de cada punto de la hiper-línea, hace posible mantenerse, al definir el único grado de libertad disponible, dentro del rango de existencia de la hiper-línea. Consecuentemente, se evitan problemas de convergencia originados por una especificación del grado de libertad, correspondiente a la inexistencia de solución para el sistema  $P_n$ . Por otro lado, en el presente trabajo, las variables del sistema de ecuaciones original correspondiente al equilibrio entre fases han sido escaladas logarítmicamente. Es posible definir métodos de continuación numérica más sofisticados que el descripto.

### 3. APLICACIÓN AL CÁLCULO DE EQUILIBRIOS ENTRE FASES CON PRESENCIA DE FASES SÓLIDAS

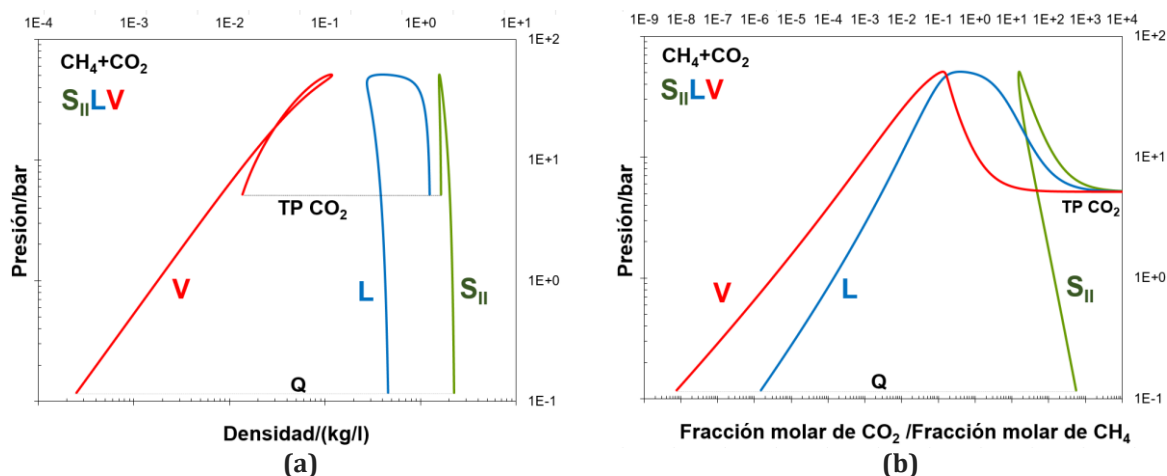
La Fig. 1 ilustra los resultados del MCN aplicado al cálculo de una hiper-curva de equilibrio trifásico sólido-líquido-vapor (SLV) del sistema binario de los compuestos químicos dióxido de carbono [CO<sub>2</sub>(1)] y metano [CH<sub>4</sub>(2)]. La Fig. 1(a) muestra las tres proyecciones ‘Presión vs. densidad de fase’, es decir, la variación de la densidad de cada una de las tres fases como función de la presión. La hiper-curva se extiende desde el llamado punto triple (TP) del compuesto 1 (CO<sub>2</sub>) hasta el hiper-punto Q en que aparece una cuarta fase (de coordenadas que no se muestran) que se encuentra en equilibrio con las tres representadas en la figura. Puede observarse la elevada no linealidad de las tres curvas de la Fig. 1(a), en particular la de la curva correspondiente a la fase vapor (V). La misma presenta un punto de auto-intersección, que no es tal en el espacio multidimensional en que existe la hiper-curva. Un alto grado de no linealidad exige un alto grado de intervención durante el cálculo, por parte del usuario, si no se recurre a un MCN, como el aquí utilizado, el cual permitió obtener la hiper-curva de equilibrio SLV completa en una única corrida. La Fig. 1(b) muestra las proyecciones ‘Presión vs. razón de fracciones molares CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>’ para las tres fases en equilibrio. El carácter variable de esta razón para el caso de la fase sólida (S<sub>II</sub>) indica que esta última es una ‘solución sólida’ en el sentido fisicoquímico de la palabra, es decir, una fase sólida constituida por más de un compuesto químico (en este caso por 2 compuestos químicos: CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). Nuevamente se observa una alta no linealidad de estas tres proyecciones. Desde el punto de vista físico se puede observar que, a una dada presión, la fase sólida (S<sub>II</sub>) es más concentrada en CO<sub>2</sub> que la líquida (L), y esta a su vez es más concentrada en CO<sub>2</sub> que la fase vapor (V). La información que, a una dada presión, se puede leer en la Fig. 1 describe parcialmente a un hiper-punto de 11 coordenadas, las cuales se obtienen resolviendo un sistema de ecuaciones “paramétrico” no lineal de 11 × 11. Ambas figuras revelan que la hiper-curva presenta un máximo en presión. Ello corresponde a un “turning point” que habitualmente está asociado a un cambio de la variable especificada, en el contexto del MCN utilizado en este trabajo. Es claro que la hiper-línea de equilibrio SLV de la Fig. 1 existe en un rango limitado de presión P, esto es, entre aproximadamente 0.1 bar (punto Q, Fig. 1) y 50 bar (máximo en presión, Fig. 1). El MCN aquí utilizado permite evitar, en forma automatizada, especificaciones inapropiadas, mientras se va calculando la hiper-línea, como por ejemplo P = 100 bar, para la cual el sistema de ecuaciones no tiene solución en el campo de los números reales (el campo de interés en termodinámica del equilibrio entre fases).

### 4. CONCLUSIÓN

En este trabajo se ha aplicado un método de continuación numérica (MCN) al cálculo del equilibrio trifásico en que una fase es una solución sólida. El MCN brevemente descripto en el presente trabajo resulta, más allá de su relativa simplicidad, de gran utilidad para el cómputo robusto de hiper-líneas correspondientes a problemas de interés en el campo de la termodinámica del equilibrio entre fases.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del CONICET, de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, y de la Universidad Nacional del Sur.



**Fig. 1.** Equilibrio trifásico calculado para el sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{CH}_4(2)$ . **(a)** Proyecciones ‘Presión vs. densidad de fase’. **(b)** Proyecciones ‘Presión vs. razón de fracciones molares  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  en una fase’.

Fase líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido II (verde). Punto cuádruple calculado (línea gris punteada). Punto triple calculado (línea negra punteada). TP=punto triple (compuesto puro). Q=punto cuádruple. V=vapor. L=líquido. S=sólido.  $S_{II}$  es una fase sólida que bajo condiciones cercanas a las del TP de  $\text{CO}_2$  está constituida prácticamente por  $\text{CO}_2$  puro. MODELO Y PARÁMETROS: Para las fases fluidas se utilizó el modelo RKPR-EoS acoplado a reglas cúbicas de mezclado con valores de parámetros de compuesto puro y de interacción tomados de la ref. [5]. Para la fase sólida se utilizaron idénticos valores de parámetros de interacción que en el estado fluido (ver ref. [3]). Los parámetros  $C_i$  (ref. [3]), se ajustaron de manera de reproducir las curvas de fusión experimentales para cada componente puro ( $\text{CO}_2$  [6], metano [7]). Los valores para el parámetro  $\Delta v^{S-L}$  (ver ref. [3]) fueron obtenidos haciendo uso de la información disponible en la base de datos DiPPR [8].

## 5. REFERENCIAS

- [1] P.A. MONSON, *Molecular thermodynamics of solid-fluid and solid-solid equilibria*, AIChE J. 54 (2008) 1122–1128.
- [2] E. SAVOY, S. UCAN, A.M. CASAMAYOR, L. MONTI, J.F. MARTÍNEZ, J.I. ÁLVAREZ CLARAMUNT, *Impacto de la precipitación de parafinas y asfaltenos en Vaca Muerta*, Desafíos. 3 (2014) 30–35
- [3] A.F. PORRAS GIRALDO, S.B. RODRÍGUEZ-REARTES, M.S. ZABALOY. *Description of solid-fluid equilibrium through a solid solution model*. X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo 2019) - 3 a 8 de novembro de 2019 - Nova Friburgo, RJ, Brasil. Trabajo T280.
- [4] M. CISONDI, M.L. MICHELSEN, M.S. ZABALOY. *Automated generation of phase diagrams for binary systems with azeotropic behavior*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 47 (23), (2008), pp. 9728–9743
- [5] M. CISONDI, S.B. RODRÍGUEZ-REARTES, J.M. MILANESIO, M.S. ZABALOY, *Phase equilibria of  $\text{CO}_2 + n$ -alkane binary systems in wide ranges of conditions: Development of predictive correlations based on cubic mixing rules*, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 6232–6250.
- [6] R. SPAN, W. WAGNER, *A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa*, J. Phys. Chem. Ref. Data. 25 (1996) 1509–1596.
- [7] U. SETZMANN, W. WAGNER, *A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa*, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 1061–1155.
- [8] DIPPR 801, Evaluated Process Design Data, Public Release (2003), AIChE, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermoph. Properties Laboratory. Provo, Utah.





Certificamos que

**Andrés Felipe Porras Giraldo**

ha participado en carácter de expositor de la comunicación científica

**APLICACIÓN DE MÉTODOS DE CONTINUACIÓN NUMÉRICA AL CÁLCULO DE HIPER-LÍNEAS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO ENTRE FASES INVOLUCRANDO FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS**

de A.F. Porras Giraldo, S.B. Rodríguez-Reartes y M.S. Zabaloy en el VIII Congreso de Matemática Aplicada, Computacional e Industrial realizado entre el 3 y el 7 de mayo de 2021, organizado en la Universidad Nacional de La Plata.

Dr. Pablo A. Lotito  
Presidente de ASAMACI

Dra. M. Laura Schuverdt  
Comité Organizador

Dra. Nadia L. Kudraszow  
Comité Organizador



**APLICACIÓN DE MÉTODOS DE CONTINUACIÓN  
NUMÉRICA AL CÁLCULO DE HIPER-LÍNEAS DE  
EQUILIBRIO TERMODINÁMICO ENTRE FASES  
INVOLUCRANDO FASES FLUIDAS Y  
SOLUCIONES SÓLIDAS**

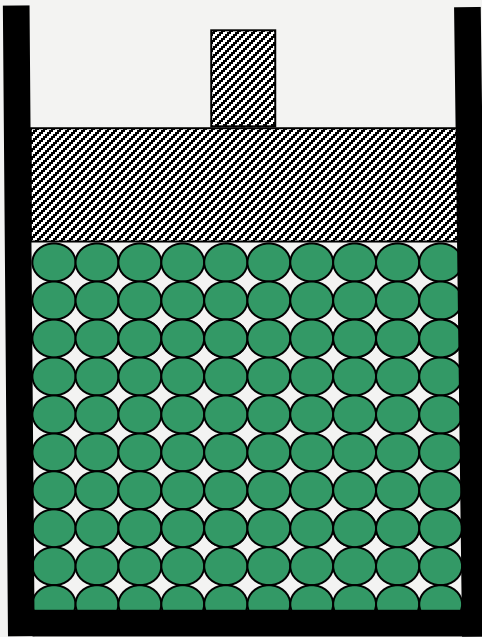


**ANDRÉS F. PORRAS GIRALDO, S. BELÉN RODRÍGUEZ-REARTES, MARCELO S.  
ZABALOY\***

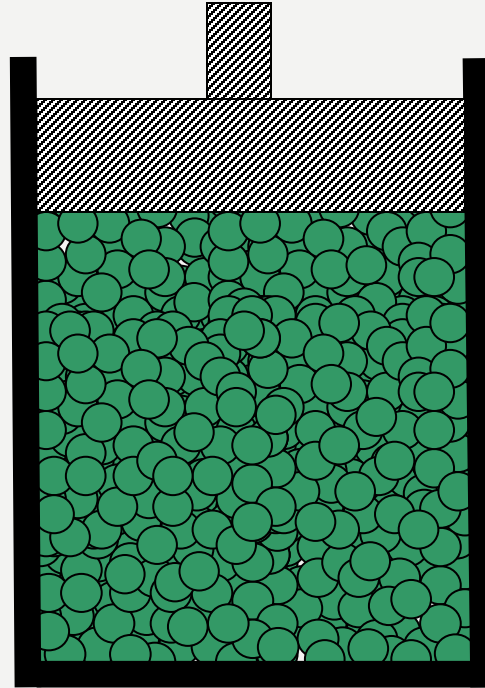
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
(UNS), PLAPIQUI (UNS-CONICET), BAHÍA BLANCA, ARGENTINA**

**\*MZABALOY@PLAPIQUI.EDU.AR**

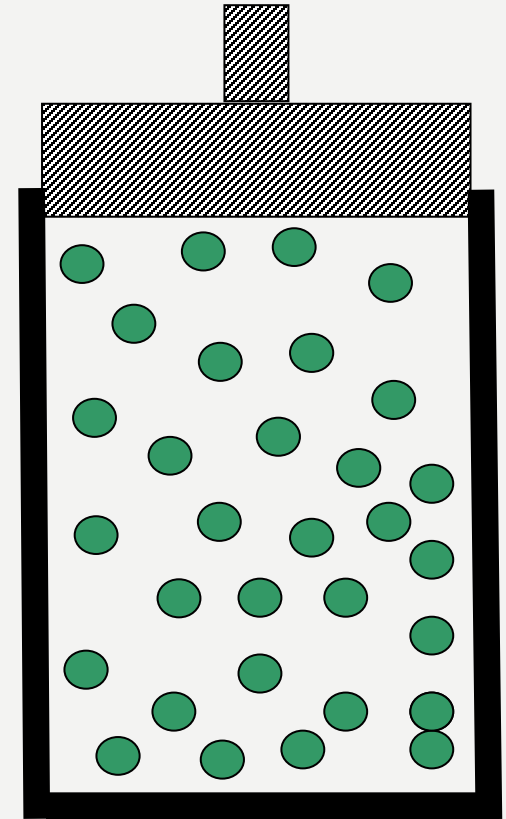
Estado sólido



Estado líquido

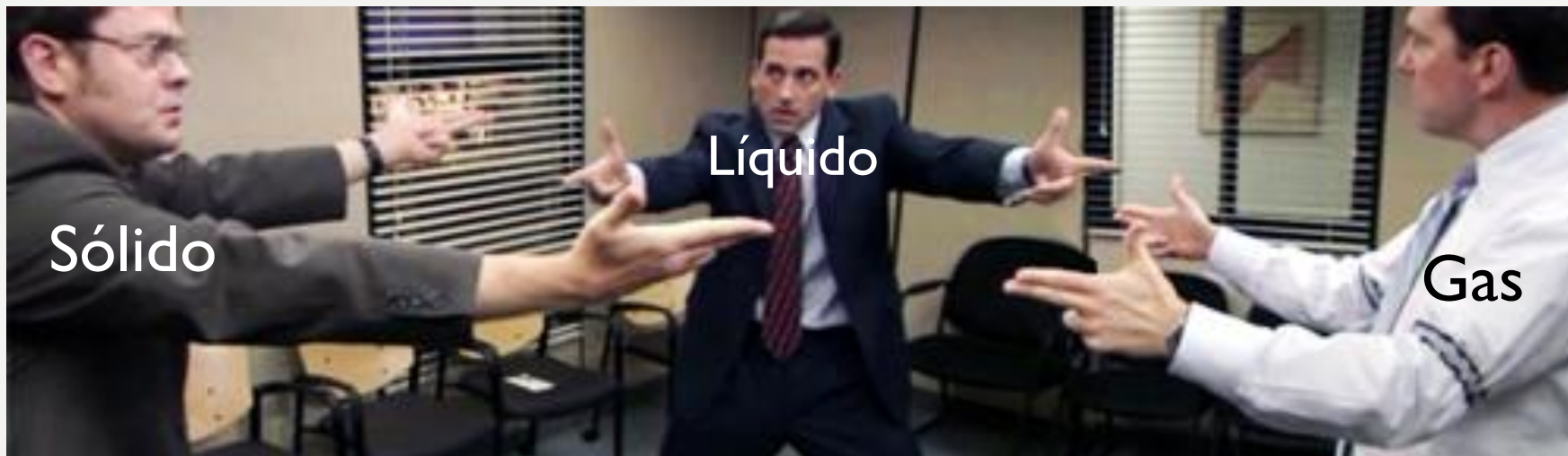


Estado gaseoso



# ESTABILIDAD DE FASES

¿Cuál es la fase estable?



# ESTABILIDAD DE FASES

¿Cuál es la fase estable?

La de menor energía libre de Gibbs

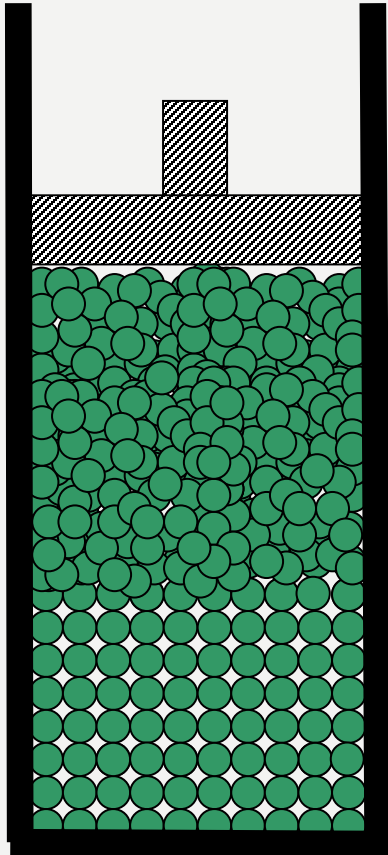


La de menor fugacidad

$$f(T, P)$$

# EQUILIBRIO DE FASES

## Equilibrio sólido-líquido

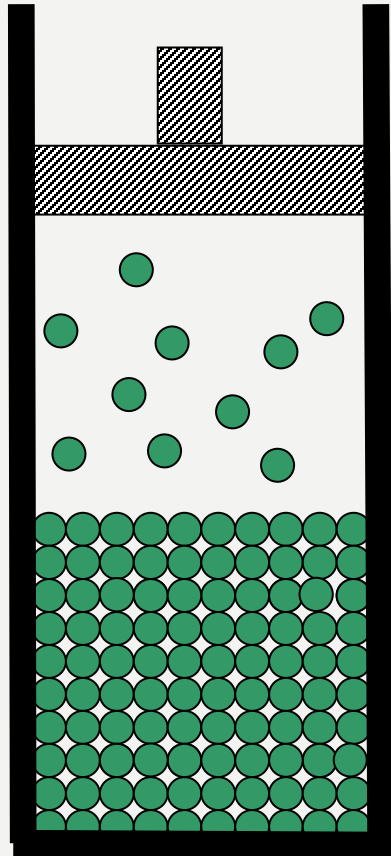


Igualdad de fugacidades

$$f^S(T, P) = f^L(T, P) < f^V(T, P)$$

# EQUILIBRIO DE FASES

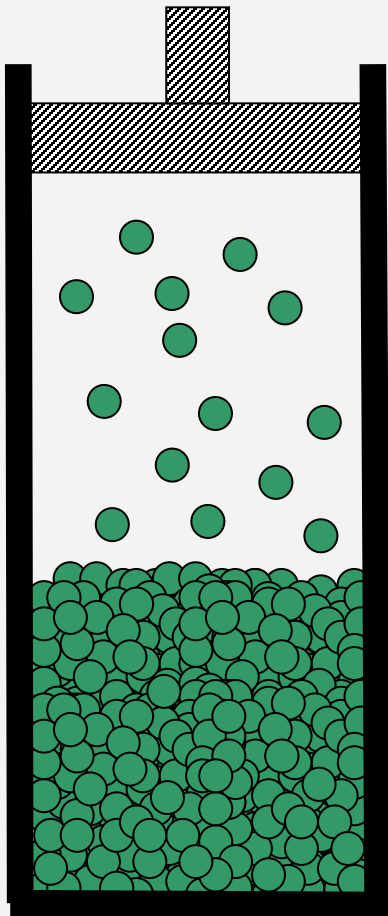
## Equilibrio sólido-vapor



Igualdad de fugacidades

$$f^S(T, P) = f^V(T, P) < f^L(T, P)$$

# EQUILIBRIO DE FASES



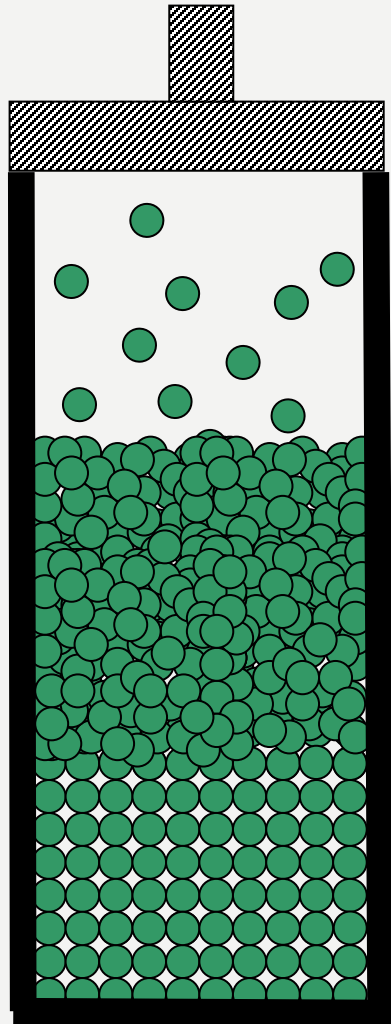
Equilibrio líquido-vapor

Igualdad de fugacidades

$$f^L(T, P) = f^V(T, P) < f^S(T, P)$$



# EQUILIBRIO DE FASES

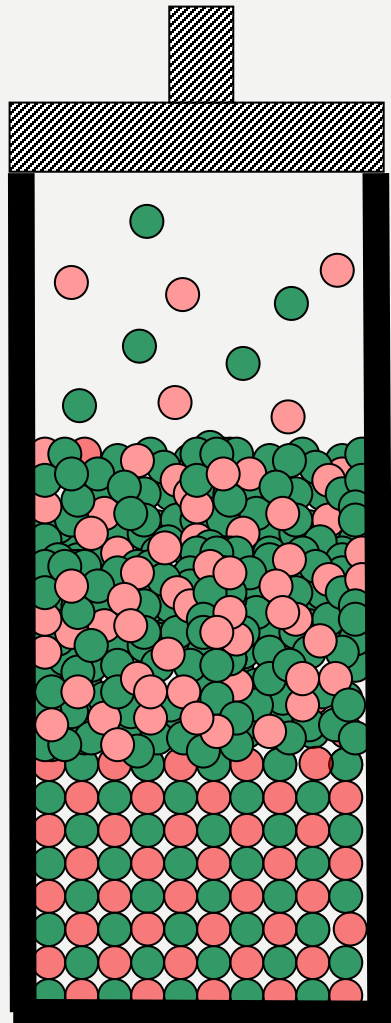


Equilibrio sólido-líquido-vapor

Igualdad de fugacidades

$$f^S(T, P) = f^L(T, P) = f^V(T, P)$$

# EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS



Mezcla de gases

Solución líquida

Solución sólida

## Variables relacionadas con el equilibrio en mezclas

- Temperatura
- Presión
- Proporciones de componentes (composición) en cada fase

**¿PARA QUE SIRVE CONOCER LAS  
CONDICIONES DE EQUILIBRIO?**

# EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS

## Ceras



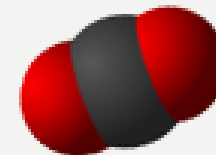
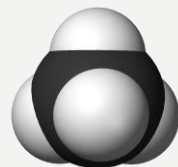
# EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS

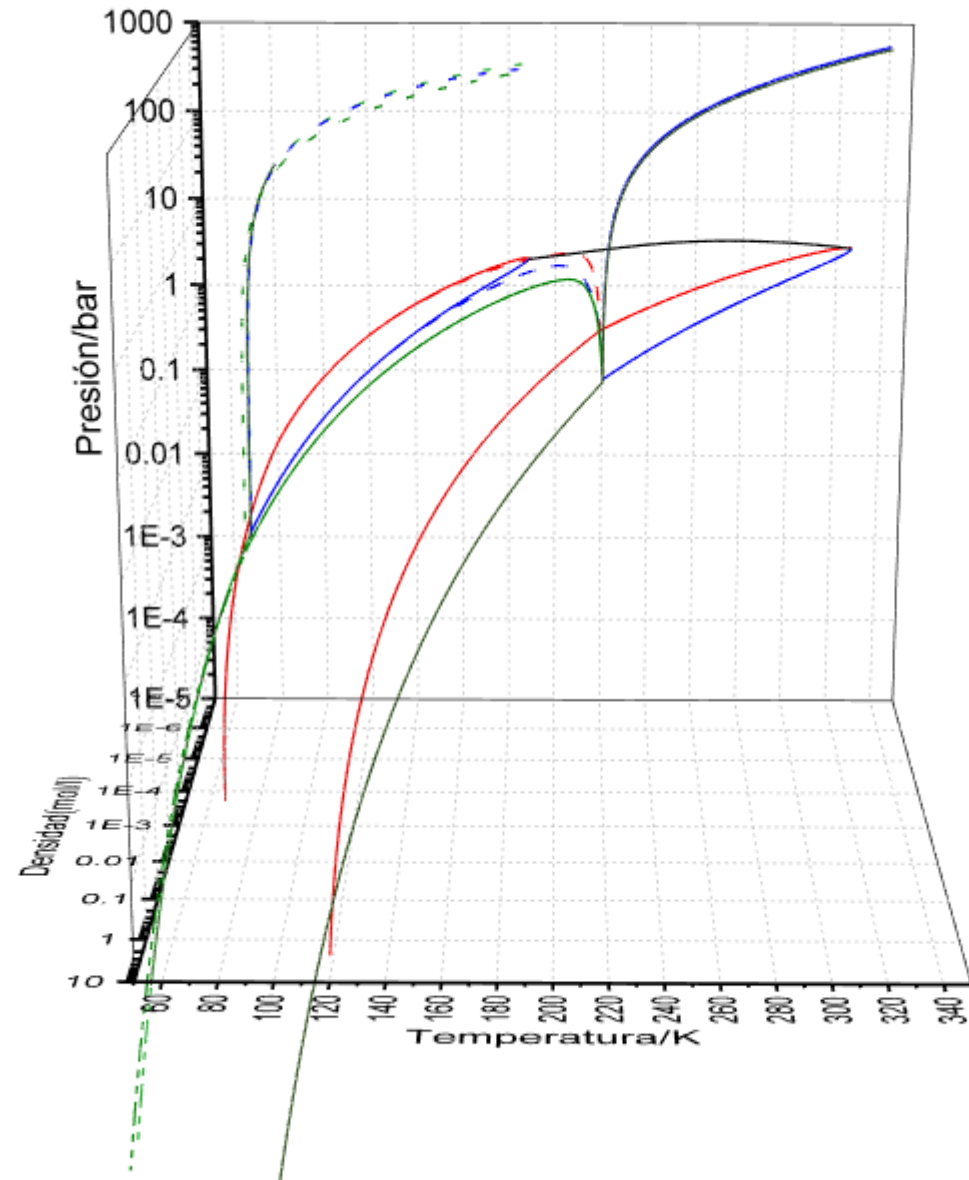
FRONTERAS DE FASE

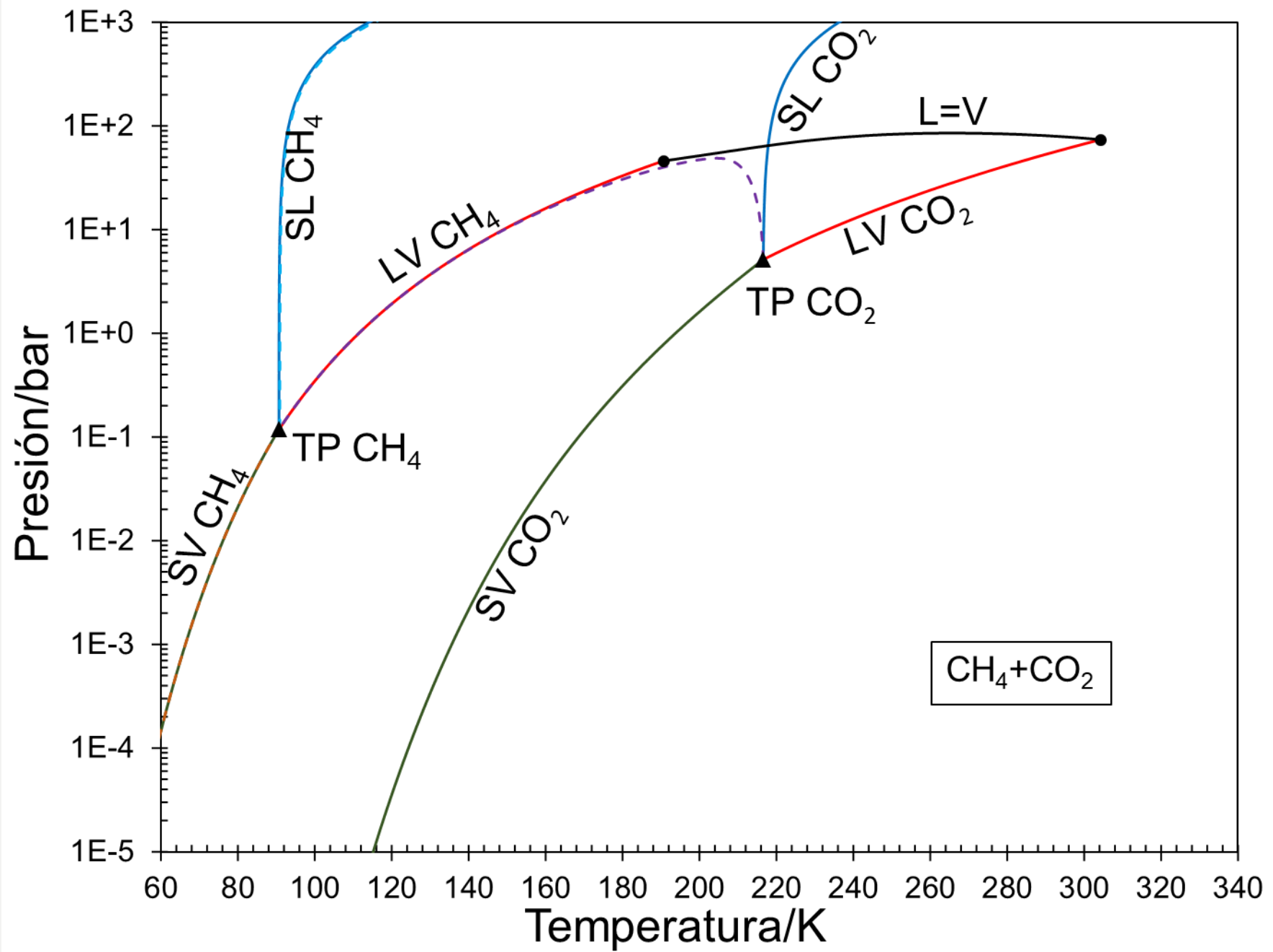
## DIAGRAMAS DE FASE

Sistema de ejemplo

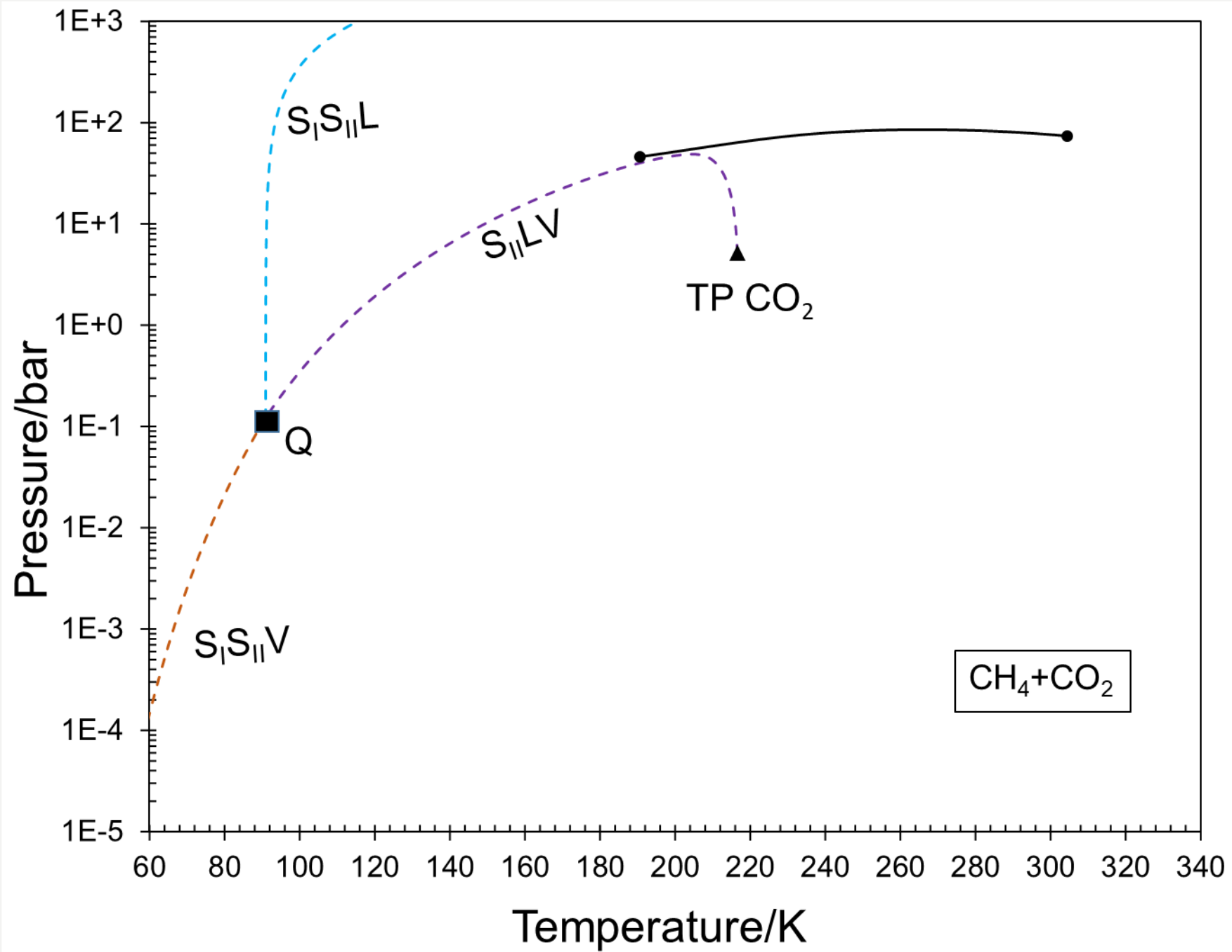
**METANO(CH<sub>4</sub>) + DIÓXIDO DE CARBONO(CO<sub>2</sub>)**



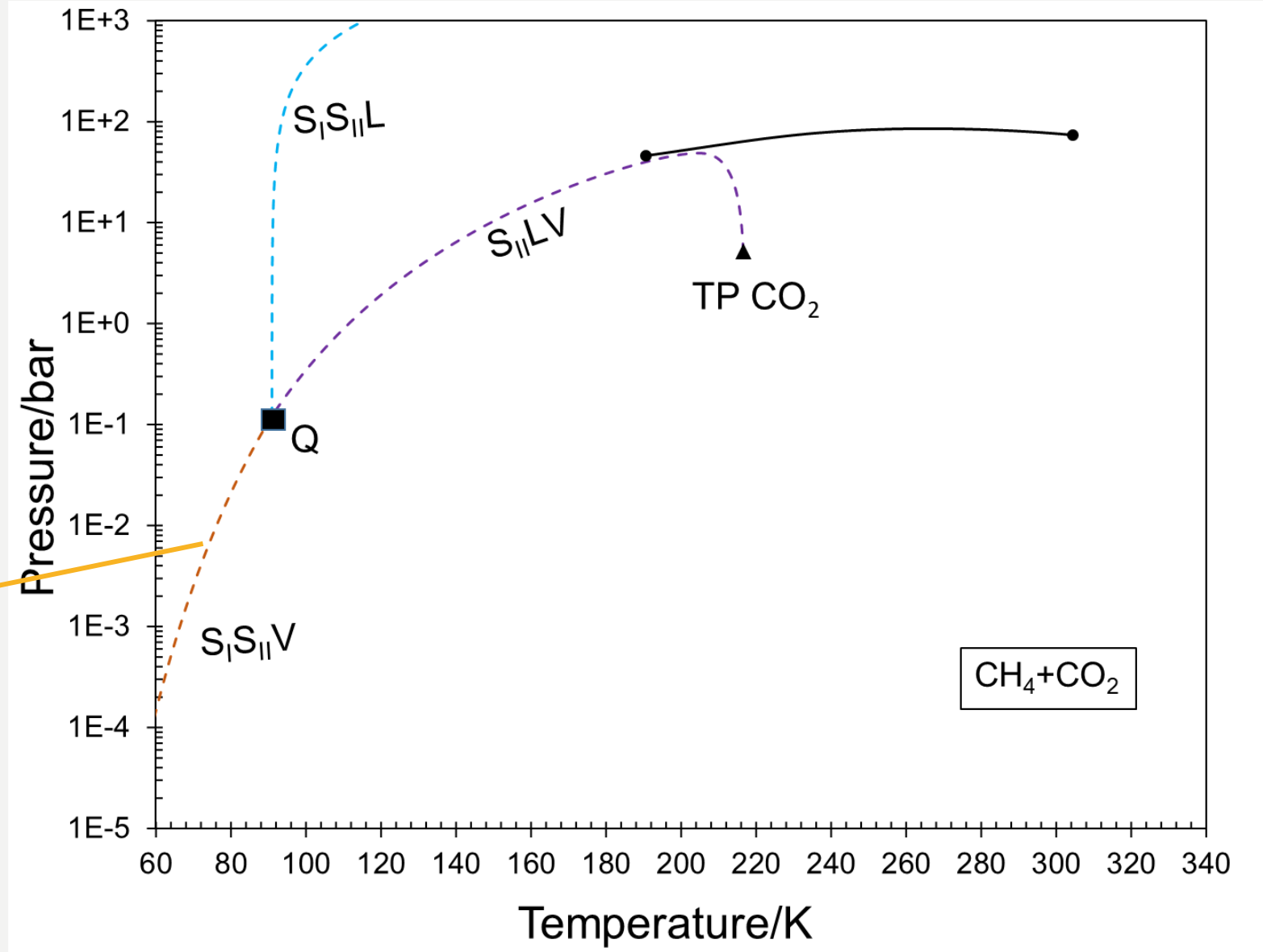
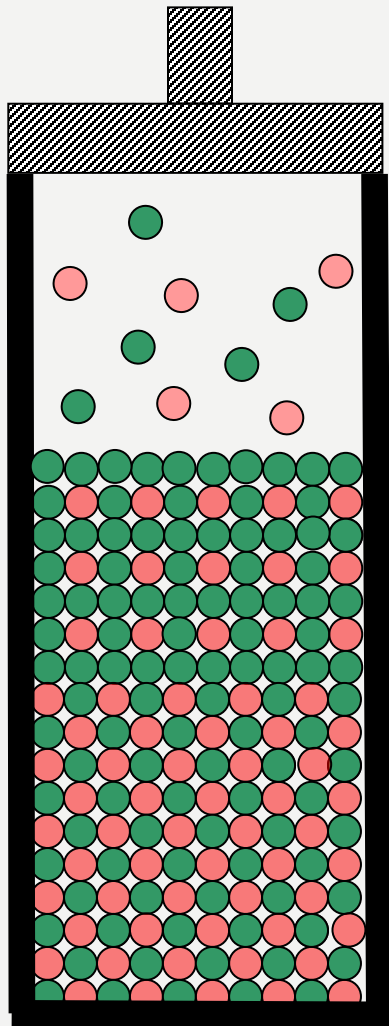




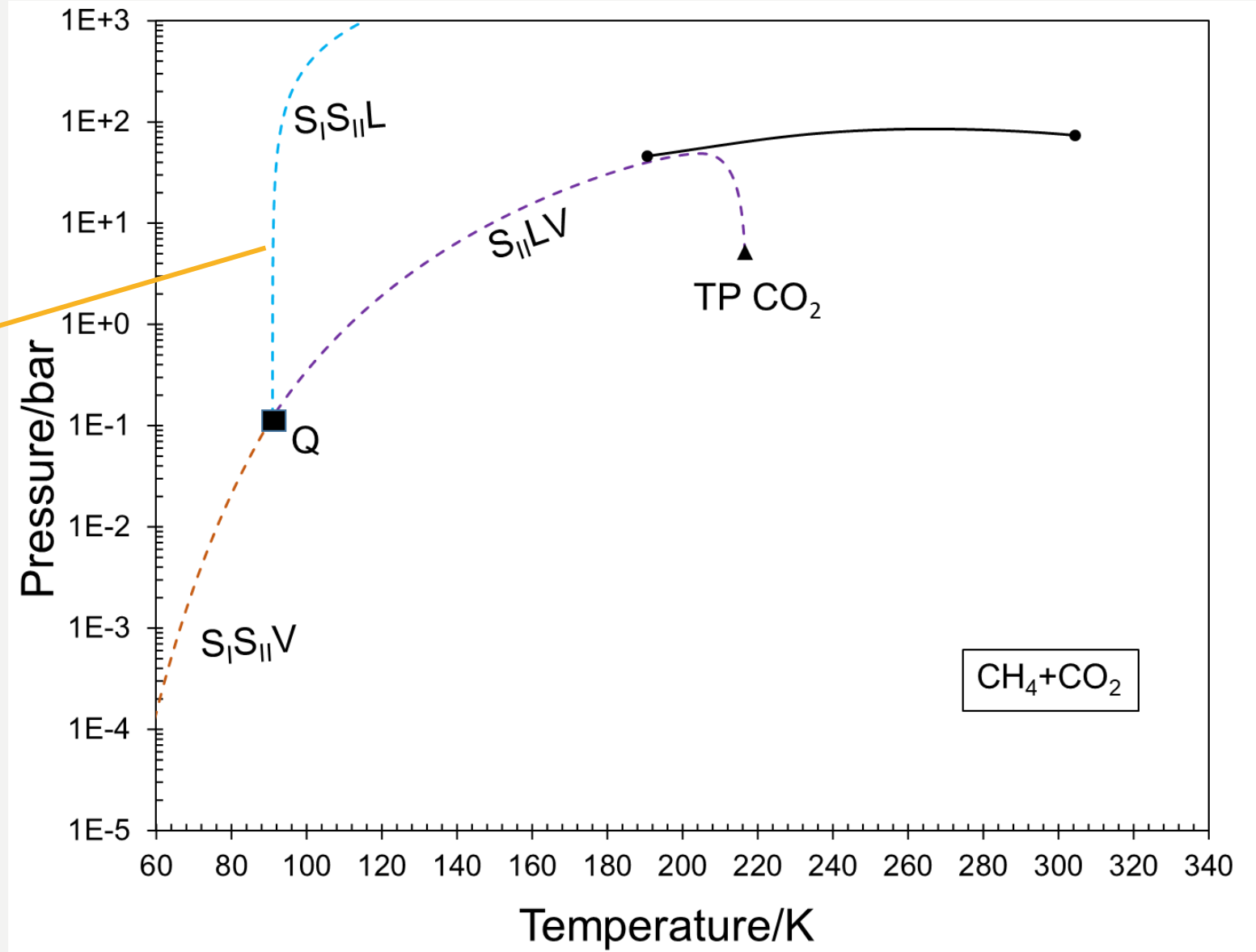
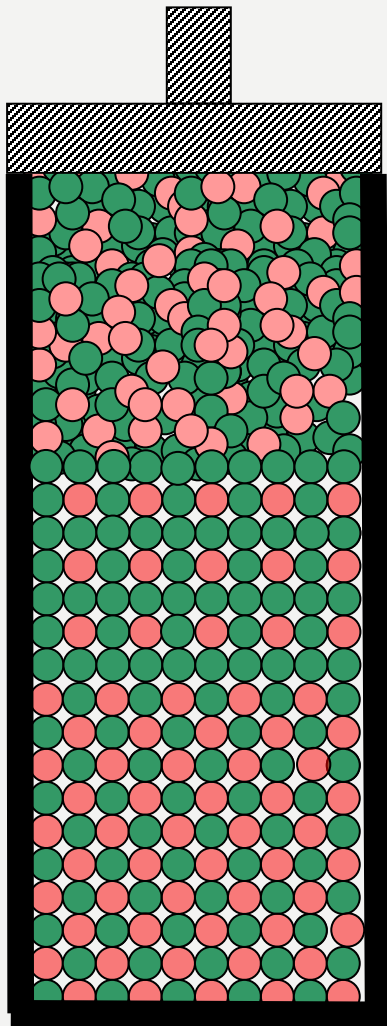




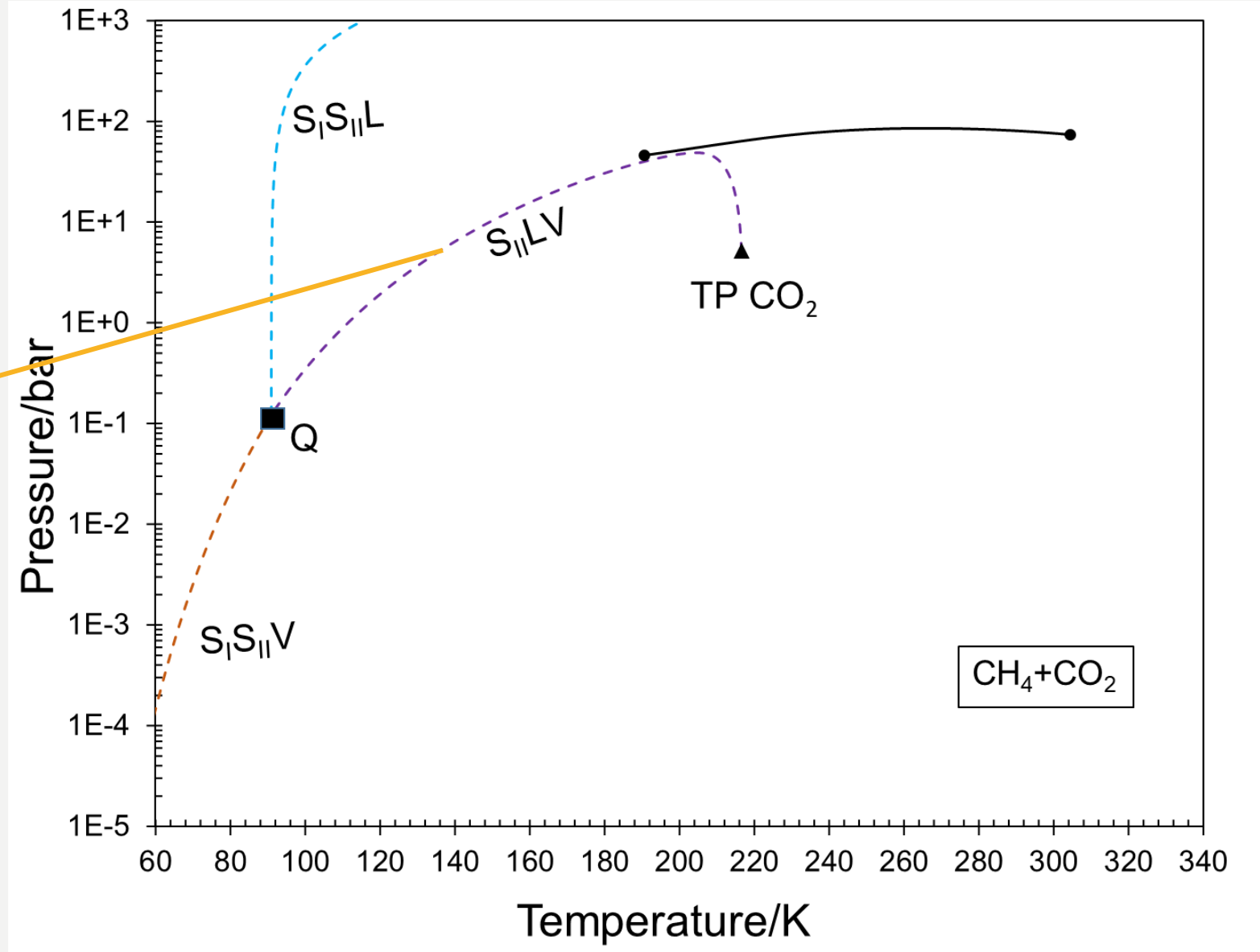
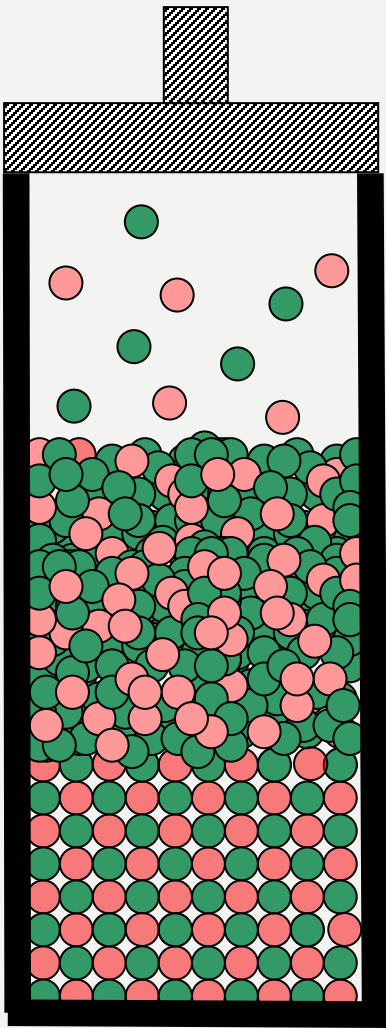
Equilibrio sólido I-sólido II-vapor



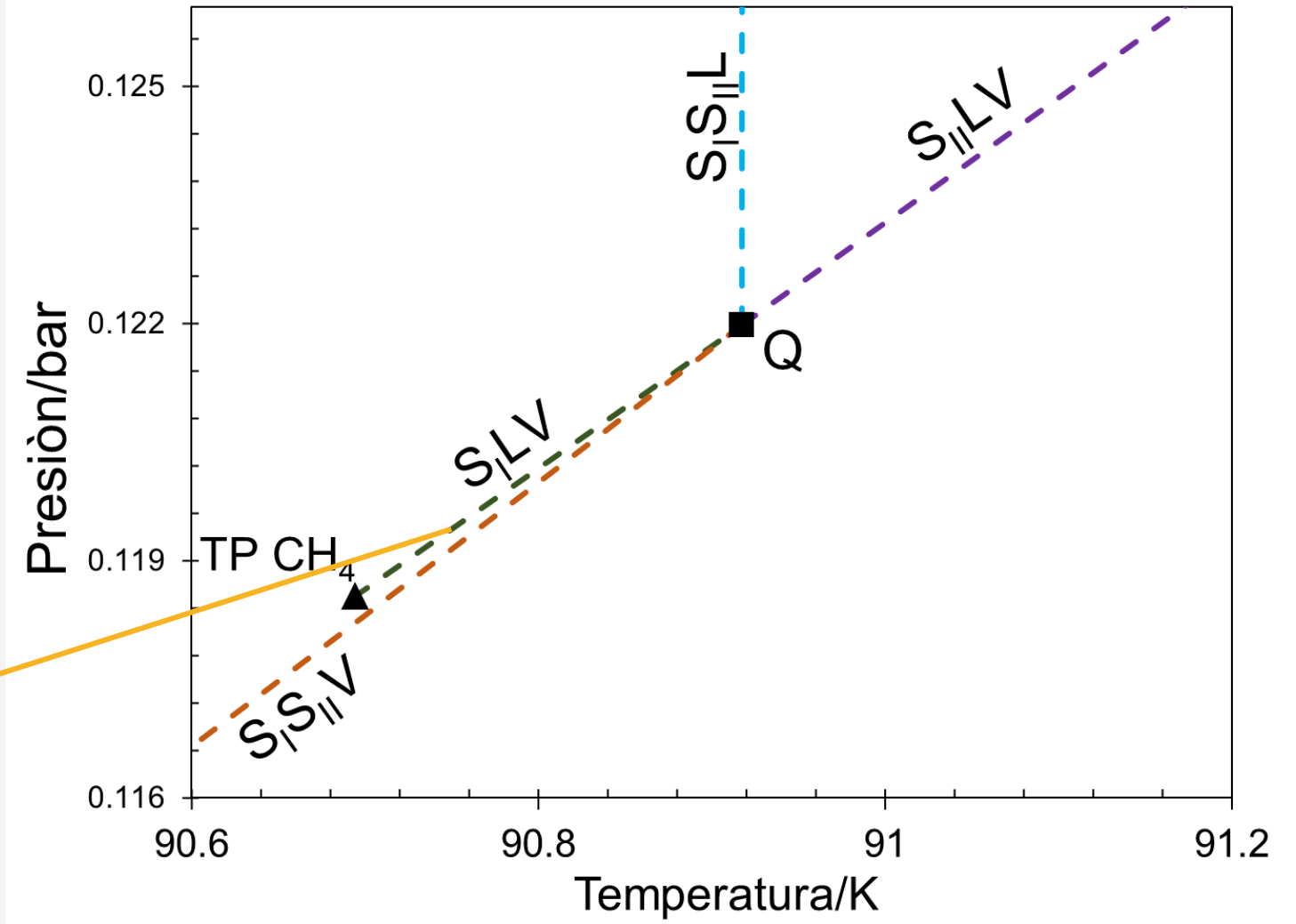
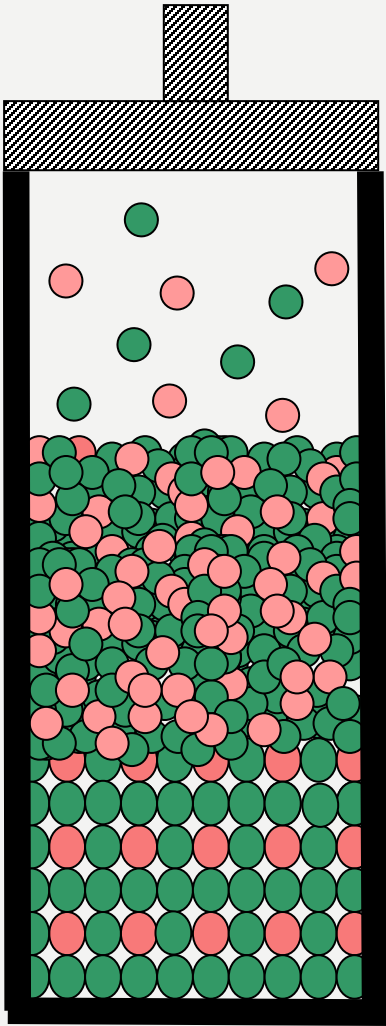
Equilibrio sólido I-sólido II-líquido

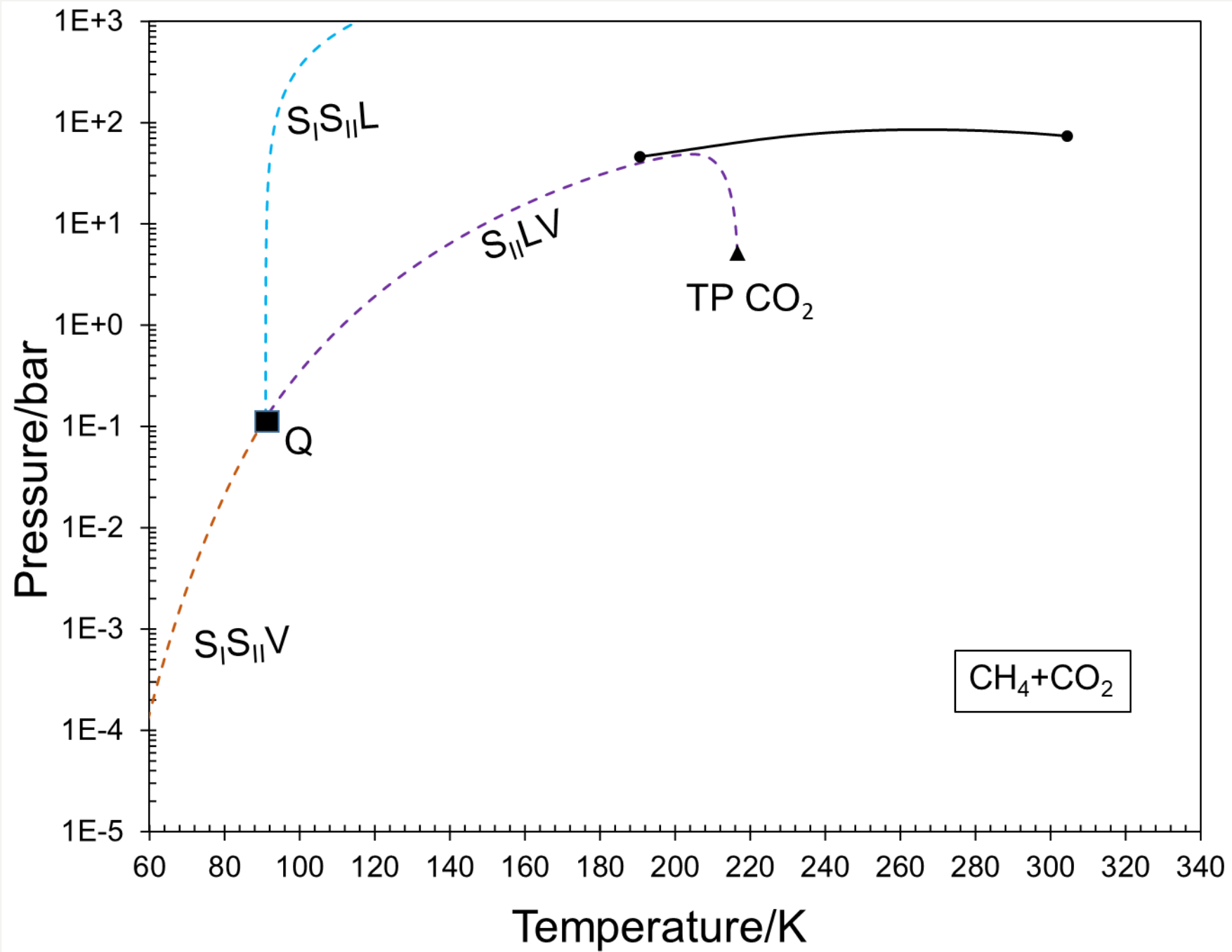


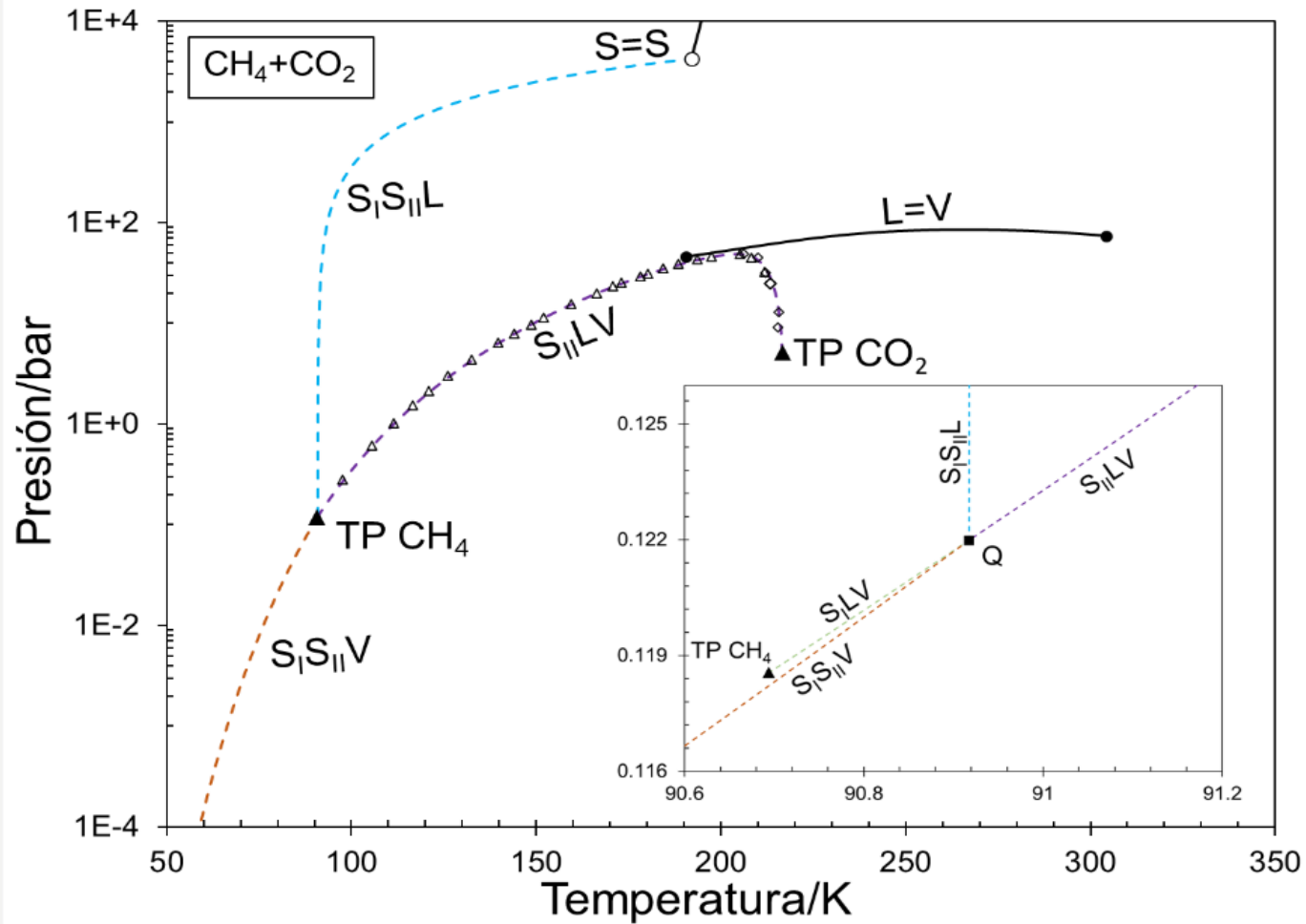
# Equilibrio sólido II-líquido-vapor



## Equilibrio sólido I-líquido-vapor







**CADA PUNTO ES SOLUCIÓN A  $P_{n-1}$**

$$P_{n-1} = \begin{bmatrix} F_1(\vec{X}) \\ F_2(\vec{X}) \\ \vdots \\ F_{n-1}(\vec{X}) \end{bmatrix} = \vec{0}$$

$$\vec{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix}$$



## PUNTO SOBRE LA HIPER-LÍNEA $S_{||LV}$

$$P_{10} = \begin{pmatrix} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ (P) - h_{PVT}(T, \bar{y}, v_y) \\ (P) - h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\vec{X} = \begin{bmatrix} P \\ T \\ x_1 \\ x_2 \\ y_1 \\ y_2 \\ w_1 \\ w_2 \\ v_x \\ v_y \\ v_w \end{bmatrix}$$

# EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS

Equilibrio trifásico en una mezcla binaria

$$F_{11}(\vec{X}) = 0$$

$$F_{11} = X_p - S$$

$S$  un parámetro real

$p$  un número natural  $1 \leq p \leq 11$

Ejemplo

$$X_{p=1} = P \quad S = 5.17 \text{ bar}$$

$$F_{11} = P - 5.17 = 0$$

# EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS

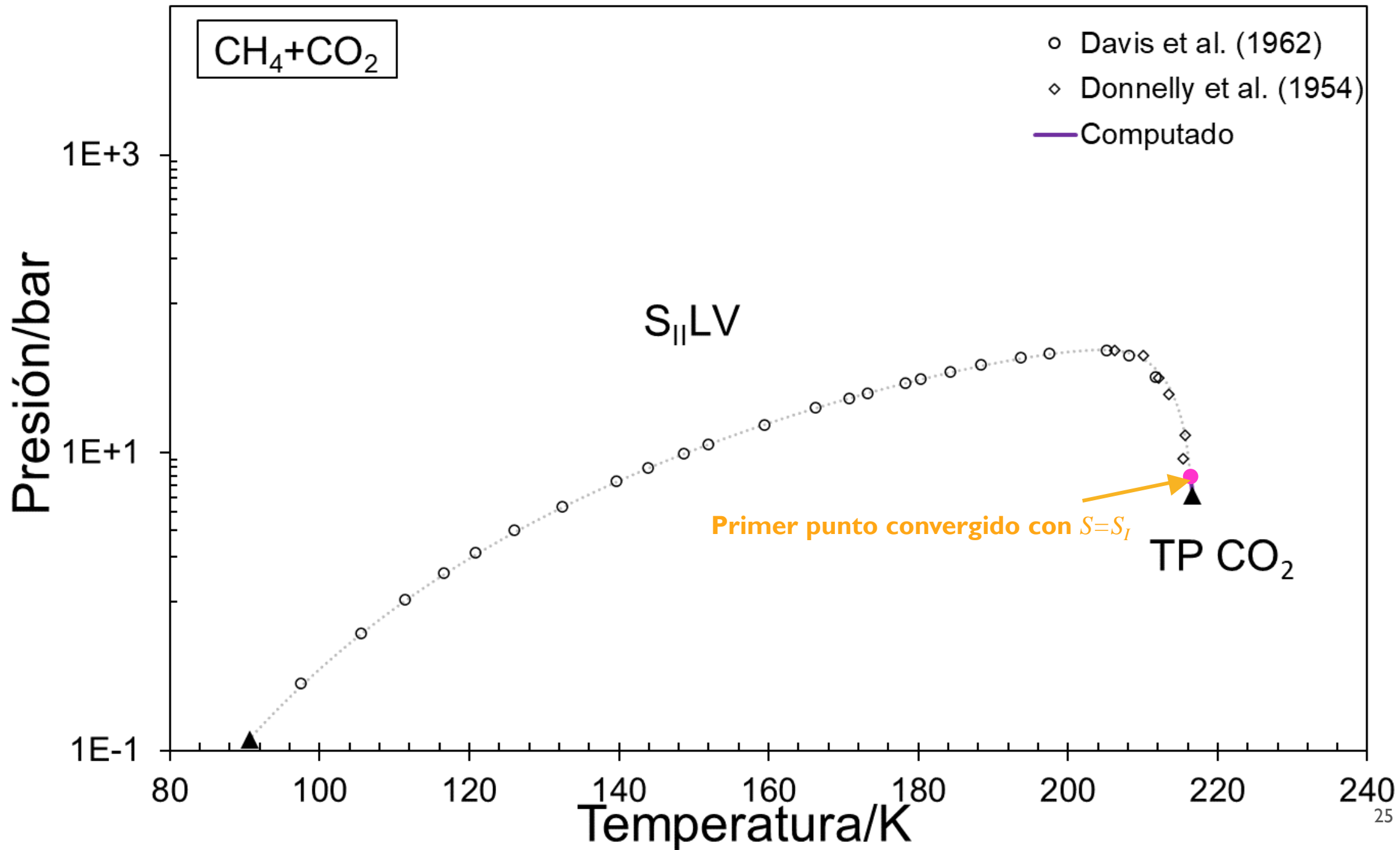
Equilibrio trifásico en una mezcla binaria

Igualdad de las fugacidades de cada componente de la mezcla en cada fase

$$P_{11} = \begin{bmatrix} F_1(\vec{X}) \\ F_2(\vec{X}) \\ \vdots \\ F_{11}(\vec{X}) \end{bmatrix} = \vec{0} \quad \vec{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_{11} \end{bmatrix}$$

Newton Multivariable

**Escalado logarítmico de las variables!**



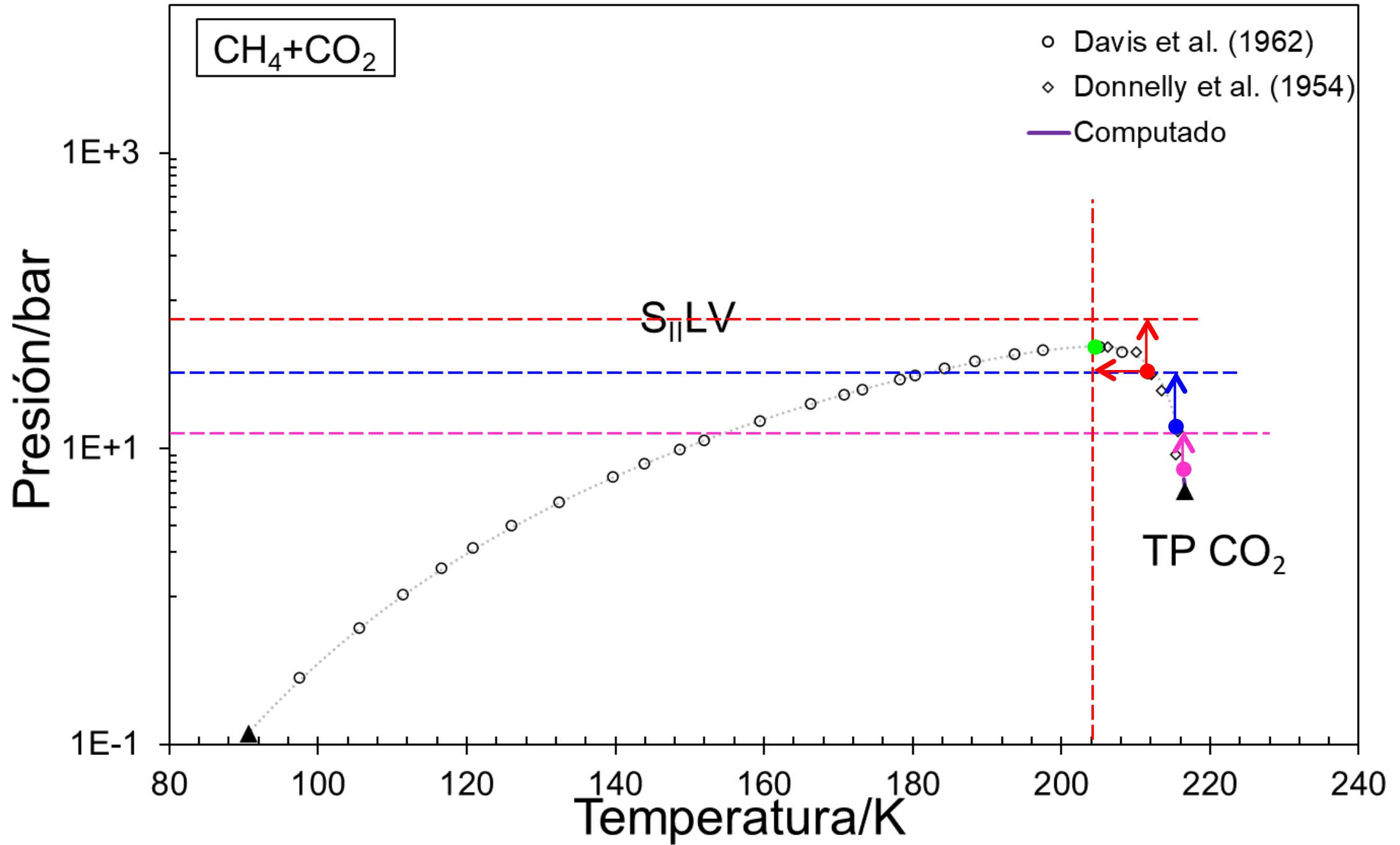
# EQUILIBRIO DE FASES EN MEZCLAS

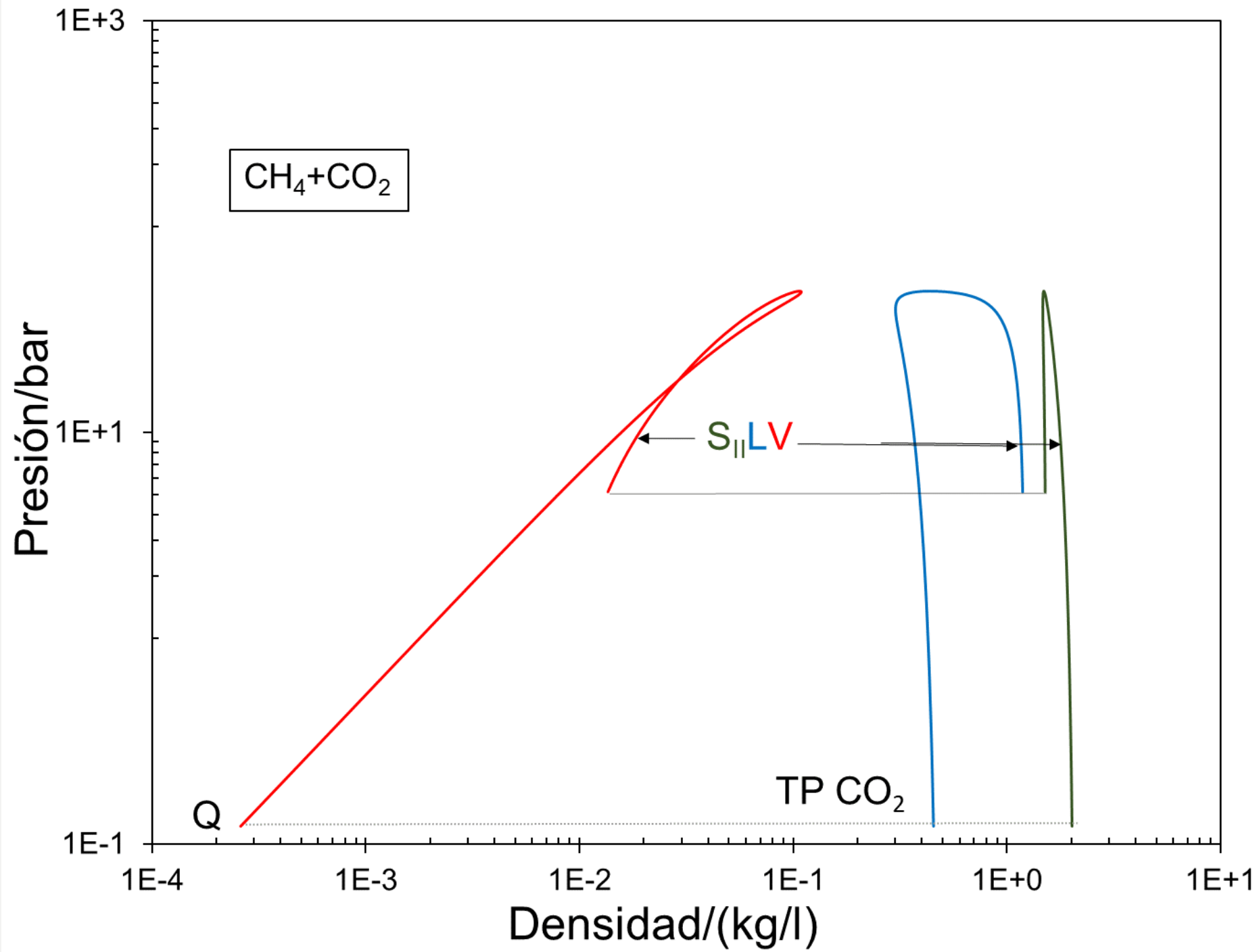
La variable a especificar para computar el próximo punto:

Es la correspondiente a la componente del vector de sensibilidades con máximo valor absoluto

$$\frac{d\vec{X}}{dS} = \begin{bmatrix} \frac{dX_1}{dS} \\ \frac{dX_2}{dS} \\ \vdots \\ \frac{dX_{11}}{dS} \end{bmatrix}$$

$$\vec{X}_{new} = \vec{X}_{old} + \left( \frac{d\vec{X}}{dS} \right)_{old} \Delta S$$



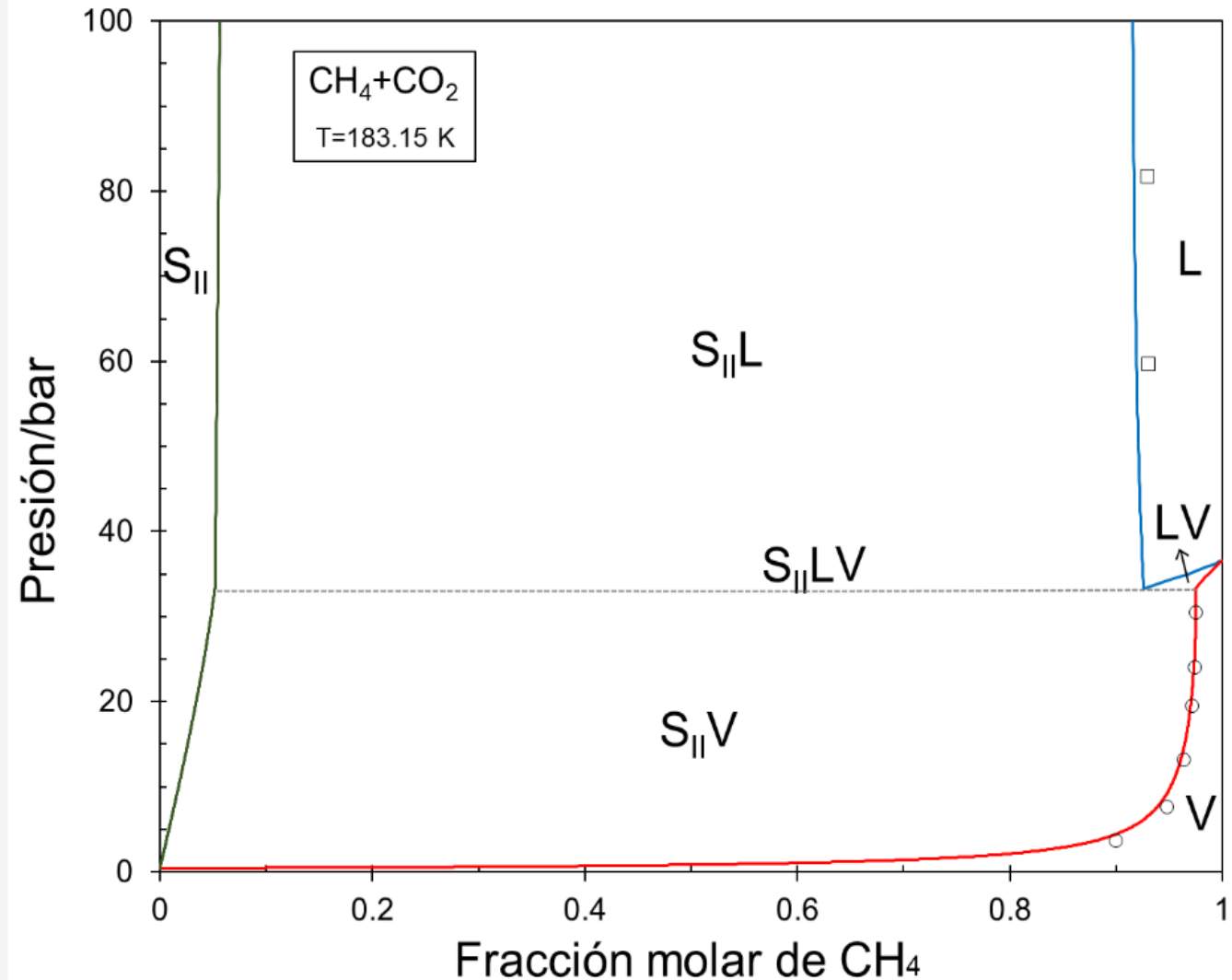


# Otros tipos de hiper-líneas de equilibrio

## Isotermas

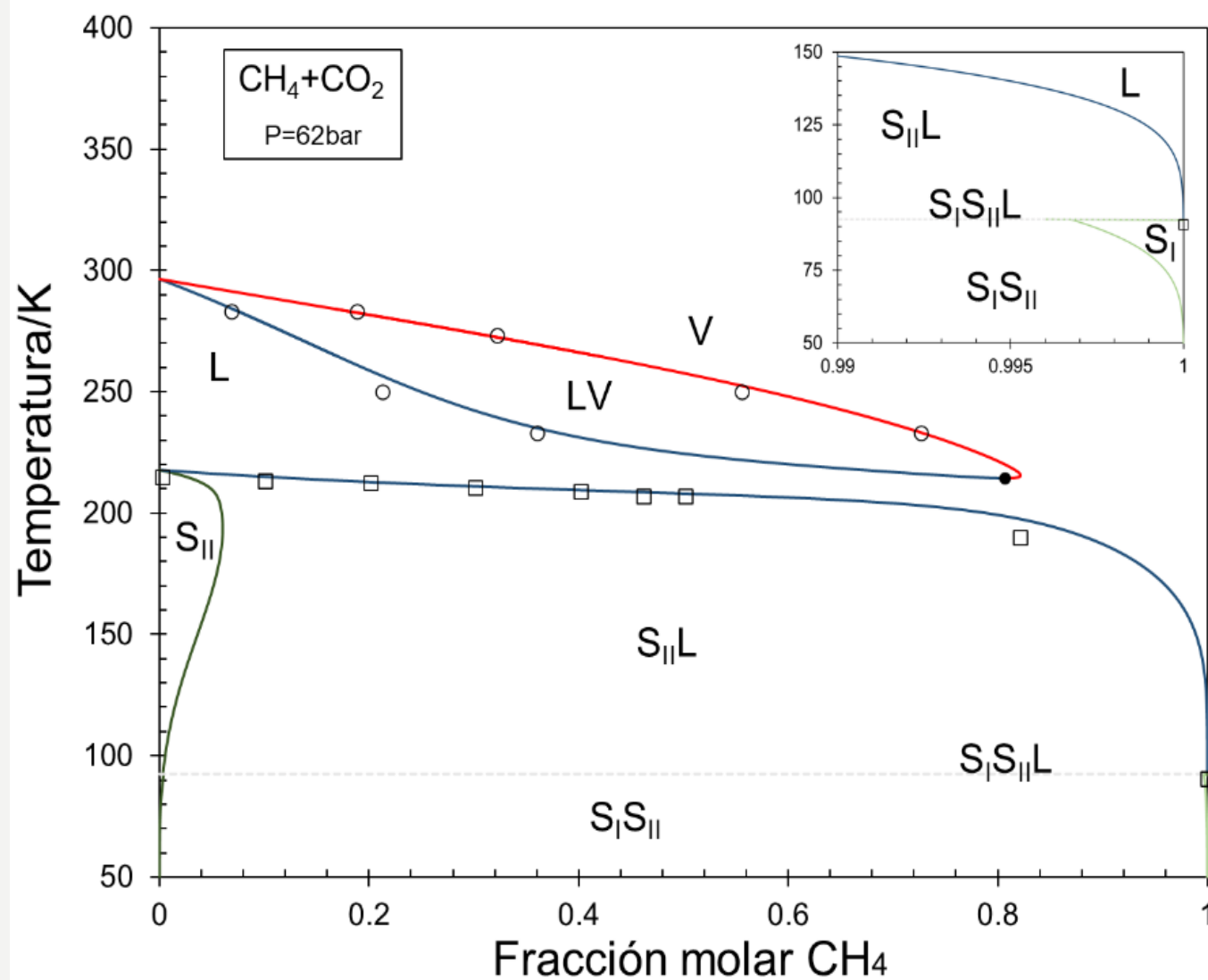
$$P_{n-1} = \begin{bmatrix} F_1(\vec{X}) \\ F_2(\vec{X}) \\ \vdots \\ F_5(\vec{X}) \end{bmatrix} = \vec{0}$$

$$\vec{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_6 \end{bmatrix}$$





# Otros tipos de hiper-líneas de equilibrio



## Isobaras

$$P_{n-1} = \begin{bmatrix} F_1(\vec{X}) \\ F_2(\vec{X}) \\ \vdots \\ F_5(\vec{X}) \end{bmatrix} = \vec{0}$$

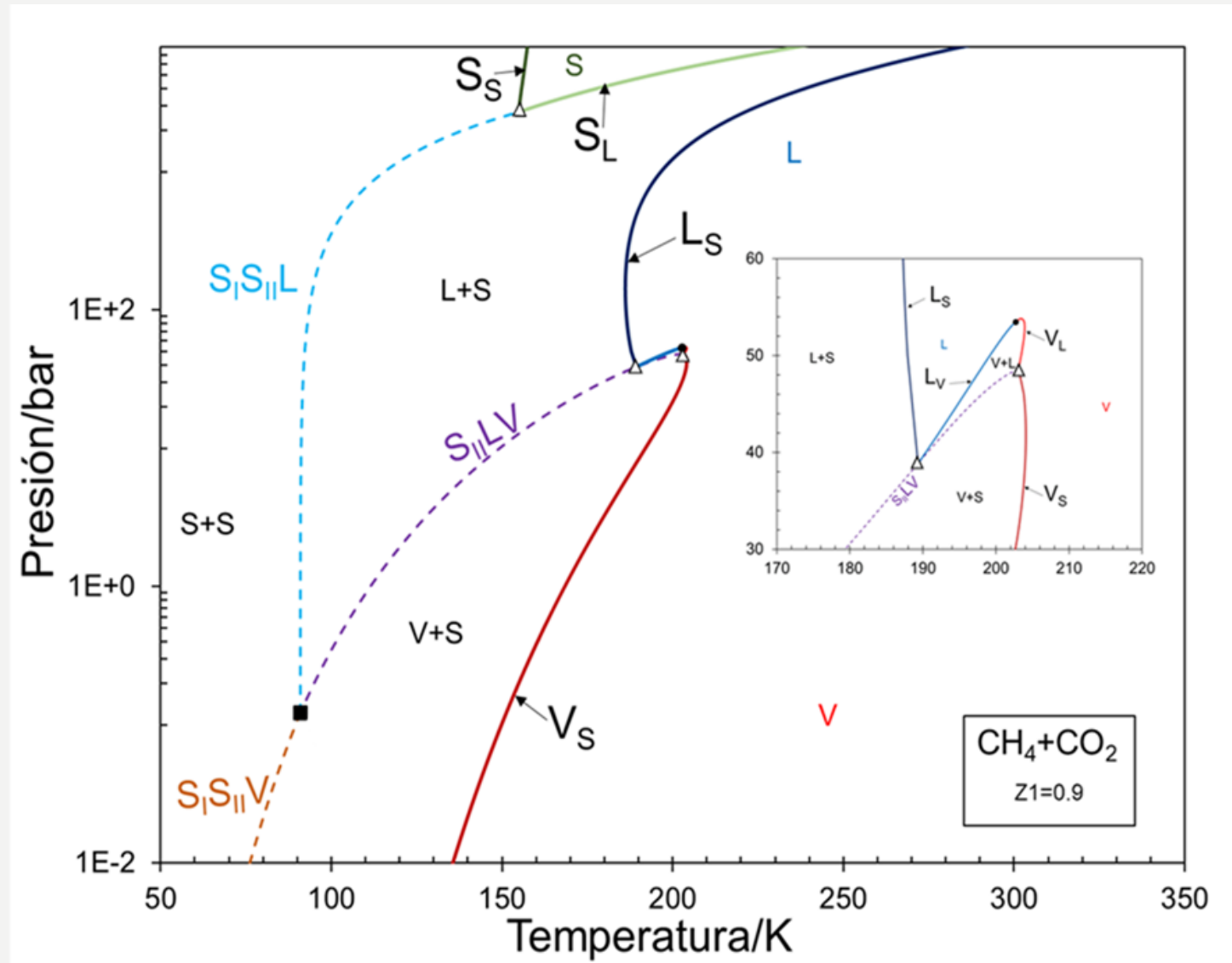
$$\vec{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_6 \end{bmatrix}$$

# Otros tipos de hiper-líneas de equilibrio

## Isopletas

$$P_{n-1} = \begin{bmatrix} F_1(\vec{X}) \\ F_2(\vec{X}) \\ \vdots \\ F_5(\vec{X}) \end{bmatrix} = \vec{0}$$

$$\vec{X} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_6 \end{bmatrix}$$



# CONCLUSIONES

- Es importante tener un claro conocimiento de las condiciones de equilibrio.
- El método de continuación numérica (MCN) aquí utilizado permite calcular hiper-curvas de equilibrio entre fases, con presencia de fases sólidas, altamente no lineales, con mínima intervención del usuario.
- El uso de MCN no está suficientemente generalizado en la comunidad de investigadores en el campo de la termodinámica del equilibrio entre fases.

**¡MUCHAS GRACIAS!**

M. CISMONDI, M.L. MICHELSEN, M.S. ZABALOY.  
Automated generation of phase diagrams for binary systems  
with azeotropic behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 47 (23),  
(2008), pp. 9728–9743