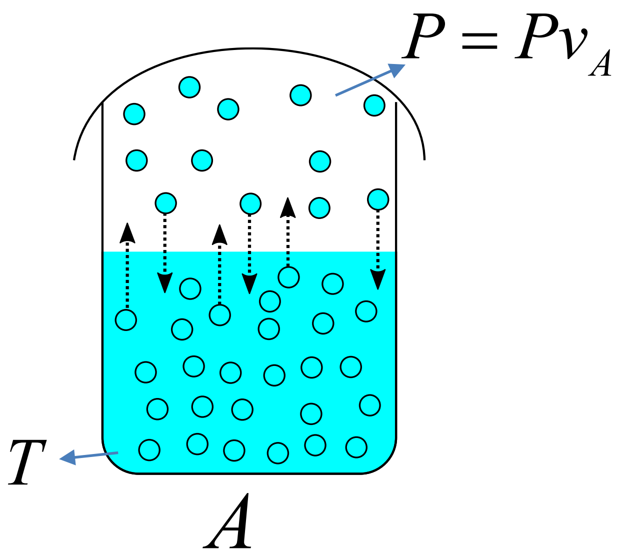
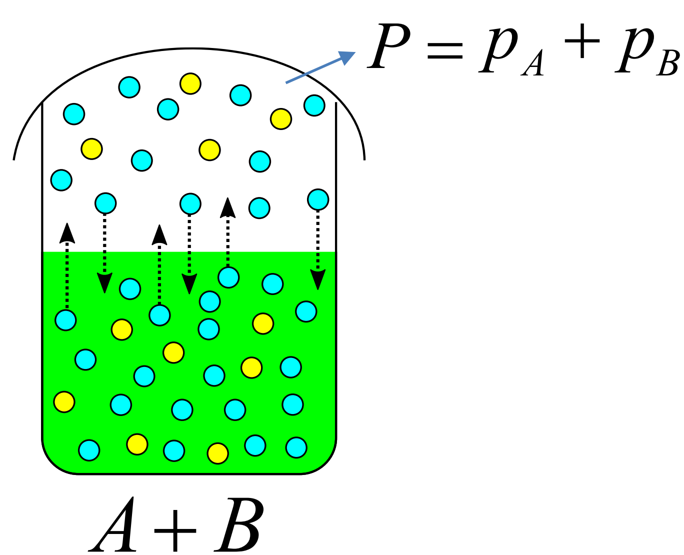
Sistemas de Ecuaciones No Lineales

Profesor: Dr. Alejandro S. M. Santa Cruz
JTP: Dr. Juan Ignacio Manassaldi
Aux. 1ra: Ing. Amalia Rueda

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- El equilibrio de una mezcla binaria ideal se representa mediante la Ley de Raoult:





$$x_A Pv_A = p_A$$
$$x_B Pv_B = p_B$$

$$\begin{cases} x_A Pv_A = y_A P \\ x_B Pv_B = y_B P \end{cases}$$

Vapor gas ideal

¡No se cumple para mezclas no ideales!

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Como primera aproximación a la no idealidad, se utiliza un modelo de actividad.
- A bajas presiones podemos asumir que el vapor se comporta de manera ideal.
- La condición de equilibrio líquido-vapor a partir del coeficiente de actividad corresponde a:

$$\gamma_A x_A Pv_A = y_A P$$
$$\gamma_B x_B Pv_B = y_B P$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Comenzamos a armar el sistema de ecuaciones

$$\gamma_A x_A Pv_A = y_A P$$

$$\gamma_B x_B Pv_B = y_B P$$

- ¿Qué otra ecuación conocen?

$$x_A + x_B = 1 \rightarrow x_B = 1 - x_A$$

$$y_B = 1 - y_A$$

- Reemplazamos

$$\gamma_A x_A Pv_A = y_A P$$

$$\gamma_B \left(1 - x_A\right) Pv_B = \left(1 - y_A\right) P$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Planteamos el problema del calculo de la presión de rocío (dew point pressure).
- Datos: $y_A \quad T$

$$\gamma_A x_A Pv_A = y_A P$$
$$\gamma_B \left(1 - x_A\right) Pv_B = \left(1 - y_A\right) P$$

2 ecuaciones

4 incógnitas

$\gamma_A \quad \gamma_B \quad x_A \quad P$

- ¿Se puede resolver?
- No se puede resolver, se deben agregar ecuaciones para representar al coeficiente de actividad.

- Uno de los modelos mas sencillos corresponde al de Margules con dos sufijos:

$$\ln\left(\gamma_A\right) = A{x_B}^2$$

$$\ln\left(\gamma_B\right) = A{x_A}^2$$

- Formamos el sistema final:

$$\begin{cases} \gamma_A x_A P v_A = y_A P \\ \gamma_B\left(1 - x_A\right) P v_B = \left(1 - y_A\right) P \\ \ln\left(\gamma_A\right) = A\left(1 - x_A\right)^2 \\ \ln\left(\gamma_B\right) = A{x_A}^2 \end{cases}$$

- Sistema final:

$$\begin{cases} \gamma_A x_A Pv_A - y_A P = 0 \\ \gamma_B (1 - x_A) Pv_B - (1 - y_A) P = 0 \\ \ln(\gamma_A) - A(1 - x_A)^2 = 0 \\ \ln(\gamma_B) - A x_A{}^2 = 0 \end{cases}$$

$$\underline{f}(\underline{x}) = \begin{bmatrix} \gamma_A x_A Pv_A - y_A P \\ \gamma_B (1 - x_A) Pv_B - (1 - y_A) P \\ \ln(\gamma_A) - A(1 - x_A)^2 \\ \ln(\gamma_B) - A x_A{}^2 \end{bmatrix} \qquad \underline{x} = \begin{bmatrix} x_A \\ P \\ \gamma_A \\ \gamma_B \end{bmatrix}$$

Caso de estudio 1:

- Mezcla de Agua (A) y Metanol (B)
- Datos: $y_A = 0.4$

$$T = 365\,K$$

$$Pv_A^{365} = 0.75261\,bar$$

$$Pv_B^{365} = 2.705\,bar$$

$$A = 0.6833$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Reemplazamos en el sistema:

$$y_A = 0.4$$

$$T = 365\,K$$

$$Pv_A^{365} = 0.75261\,bar$$

$$Pv_B^{365} = 2.705\,bar$$

$$A = 0.6833$$

$$\underline{f}\left(\underline{x}\right) = \begin{bmatrix} \gamma_A x_A 0.75261 - 0.4P \\ \gamma_B\left(1 - x_A\right)2.705 - 0.6P \\ \ln\left(\gamma_A\right) - 0.6833\left(1 - x_A\right)^2 \\ \ln\left(\gamma_B\right) - 0.6833 x_A{}^2 \end{bmatrix} \qquad \underline{x} = \begin{bmatrix} x_A \\ P \\ \gamma_A \\ \gamma_B \end{bmatrix}$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Resolución:

$$\underline{f}\left(\underline{x}\right)=\begin{bmatrix}\gamma_A x_A 0.75261-0.4P\\ \gamma_B\left(1-x_A\right)2.705-0.6P\\ \ln\left(\gamma_A\right)-0.6833\left(1-x_A\right)^2\\ \ln\left(\gamma_B\right)-0.6833{x_A}^2\end{bmatrix}\qquad \underline{x}=\begin{bmatrix}x_A\\ P\\ \gamma_A\\ \gamma_B\end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{J}}\left(\underline{x}\right)=\begin{bmatrix}\gamma_A 0.75261 & -0.4 & x_A 0.75261 & 0\\ -\gamma_B 2.705 & -0.6 & 0 & \left(1-x_A\right)2.705\\ 2\times 0.6833\left(1-x_A\right) & 0 & \dfrac{1}{\gamma_A} & 0\\ -2\times 0.6833 x_A & 0 & 0 & \dfrac{1}{\gamma_B}\end{bmatrix}$$

- ¿Valor de arranque?
- ¡Ley de Raoult!

$$x_A Pv_A = y_A P \qquad x_B Pv_B = y_B P \qquad \begin{cases} x_A 0.75261 = 0.4P \\ (1-x_A)2.705 = 0.6P \end{cases}$$

$$x_A 0.75261 + (1-x_A)2.705 = P$$

$$x_A 0.75261 + (1-x_A)2.705 = \frac{x_A 0.75261}{0.4}$$

$$x_A 0.75261 + (1-x_A)2.705 = x_A 1.881525$$

$$x_A = 0.705545 \quad \rightarrow P = 1.3275\ bar$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

$$x_A = 0.705545 \;\rightarrow P = 1.3275\ bar$$

$$\underline{x}^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.705545 \\ 1.3275 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\underline{x}^{(1)} = \underline{x}^{(0)} - \underline{\underline{J}}\left(\underline{x}^{(0)}\right)^{-1} \underline{F}\left(\underline{x}^{(0)}\right) = \begin{bmatrix} 0.7870393 \\ 1.515948 \\ 1.0264512 \\ 1.4187191 \end{bmatrix}$$

$$\left\| \underline{x}^{(1)} - \underline{x}^{(0)} \right\| = 0.4670967$$

$$\left\| f\left(\underline{x}^{(1)}\right) \right\| = 0.1181059$$

$$\underline{x}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0.7779367 \\ 1.5138665 \\ 1.0342683 \\ 1.5121278 \end{bmatrix}$$

$$\underline{x}^{(4)} = \begin{bmatrix} 0.7779346 \\ 1.5138641 \\ 1.0342697 \\ 1.5121326 \end{bmatrix}$$

$$\left\| f\left(\underline{x}^{(3)}\right) \right\| = 0.0000143$$

$$\left\| f\left(\underline{x}^{(3)}\right) \right\| = 2.946 \times 10^{-11}$$

Caso de estudio 2:

- Mezcla de Agua (A) y Metanol (B)
- Datos: $y_A = 0.5259$

$$T = 322.91K$$

$$Pv_A^{322.91} = 0.122232\,bar$$

$$Pv_B^{322.91} = 0.548176\,bar$$

$$A = 0.6833$$

- Valor experimental:

$$x_A{}^* = 0.8782$$

$$P^* = 0.20932 \text{ bar}$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Ley de Raoult: $x_A = 0.832628 \rightarrow P = 0.193523\ bar$

$$\underline{x}^{(0)} = \begin{bmatrix} 0.832628 \\ 0.193523 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \rightarrow \underline{x}^{(1)} = \begin{bmatrix} 0.910879 \\ 0.211951 \\ 1.001243 \\ 1.562750 \end{bmatrix} \quad \ldots \rightarrow \underline{x}^{(4)} = \begin{bmatrix} 0.895141 \\ 0.209622 \\ 1.0075414 \\ 1.728948 \end{bmatrix}$$

$$\left\| f\left(\underline{x}^{(4)}\right) \right\| = 3.114 \times 10^{-10}$$

$$\underline{x}^{*} = \begin{bmatrix} 0.895141 \\ 0.209622 \\ 1.0075414 \\ 1.728948 \end{bmatrix}$$ Solución

$x_A^{*} = 0.8782$

$P^{*} = 0.20932$ bar

Valor experimental

$$Error_{x_A} = 1.93\,\%$$

$$Error_P = 0.14\,\%$$

Ejemplo: Equilibrio líquido vapor no ideal

- Pantear el sistema utilizando el modelo de Van Laar:

$$\ln\left(\gamma_A\right) = A\left(1+\frac{A}{B}\frac{x_A}{x_B}\right)^{-2}$$

$$\ln\left(\gamma_B\right) = B\left(1+\frac{B}{A}\frac{x_B}{x_A}\right)^{-2}$$

Caso de estudio 3:

- Mezcla de Agua (A) y Metanol (B)
- Datos: $y_A = 0.4$

$$T = 365\,K$$

$$Pv_A^{365} = 0.75261\,bar$$

$$Pv_B^{365} = 2.705\,bar$$

$$A = 0.2439$$

$$B = 0.3861$$