

# Tarea 4 – Estimación y regresión en Aspen Properties

Rafael Montagut, Cristian Pineda, Deyver Rivera

Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Calle 44 # 45-67. Bogotá D.C., Colombia.  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental,  
Modelación y simulación.

## Enunciado:

En una simulación realizada en Aspen Properties, para el sistema de la T3 (Ácido cítrico-Butanol-Agua)

- Agregar la molécula de Tributil citrato (TBC), empleando la información descrita en las diapositivas de clase.
- Crear el conjunto de datos descrito, reportado por Santaella et al, en el artículo adjunto.
- Realizar la estimación de los parámetros de componente puro UNIQUAC TBC y binarios UNIQUAC TBC-Butanol ( $i_j$  y  $j_i$ ) usando UNIFAC (todas sus extensiones).
- Realizar la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol ( $i_j$  y  $j_i$ ) empleando UNIQUAC.
- Evaluar el comportamiento obtenido en un documento de texto.
- Modificar los parámetros de Antoine para Butanol y TBC, empleando la información descrita en el archivo adjunto.
- Repetir la estimación y la regresión, empleando los parámetros modificados del punto 9.
- Evaluar el comportamiento obtenido con los parámetros modificados.

## 1. Estimación de los parámetros de componente puro (UNIQUAC):

Se ha obtenido

Pure Component	T-Dependent	Binary	UNIFAC Group	Status
Component	TBC	Formula	C18H32O7	
Estimated pure component parameters				
PropertyName	Parameter	Estimated value	Units	Method
UNIQAC R PARAMETER	GMUQR	13,7897		BONDI
UNIQAC Q PARAMETER	GMUQQ	11,708		BONDI

Figura 1. Parámetros de componente puro estimados con UNIQUAC para el TBC

## 2. Estimación de los parámetros binarios UNIQUAC TBC-Butanol ( $i_j$ y $j_i$ ) usando UNIFAC (todas sus extensiones):

Se ha obtenido

Pure Component

T-Dependent

Binary

UNIFAC Group

Status

<

UNIQ

>

Estimated binary parameters

	Component i	Component j	a <sub>ij</sub>	a <sub>ji</sub>	b <sub>ij</sub>	b <sub>ji</sub>	Alpha	Method
▶	BUTANOL	TBC			-13,3155	-36,9852		UNIFAC

Figura 2. Parámetros binarios estimados con UNIFAC

### 3. Realizar la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol (ij y ji) empleando UNIQUAC:

Se ha obtenido (con los factores A y B)

DR-1 - Results		BINRY-2 (Binary) - P-xy - Plot			
----------------	--	--------------------------------	--	--	--

Parameters	Consistency Tests	Residual	Profiles	Correlation	Sum of Squares	Evaluation	Extra Property	Status
------------	-------------------	----------	----------	-------------	----------------	------------	----------------	--------

Regressed parameters					
	Parameter	Component i	Component j	Value (SI units)	Standard deviation
▶	UNIQ/1	TBC	BUTANOL	16,2453	0,0629942
▶	UNIQ/1	BUTANOL	TBC	-25,0524	2,44218
▶	UNIQ/2	TBC	BUTANOL	-5432,68	0
▶	UNIQ/2	BUTANOL	TBC	8319,13	795,034

Figura 3. Parámetros binarios obtenido con la regresión de A y B

Se ha obtenido (con los factores A, B y C)

DR-3 - Results					
----------------	--	--	--	--	--

Parameters	Consistency Tests	Residual	Profiles	Correlation	Sum of Squares	Evaluation	Extra Property	Status
------------	-------------------	----------	----------	-------------	----------------	------------	----------------	--------

Regressed parameters					
	Parameter	Component i	Component j	Value (SI units)	Standard deviation
▶	UNIQ/1	TBC	BUTANOL	21,3472	7,12232
▶	UNIQ/1	BUTANOL	TBC	-28,8136	8,61281
▶	UNIQ/2	TBC	BUTANOL	-7971,22	1275
▶	UNIQ/2	BUTANOL	TBC	9018,2	1165,95
▶	UNIQ/3	TBC	BUTANOL	0,352188	1,16248
▶	UNIQ/3	BUTANOL	TBC	0,352188	1,16248

Figura 4. Parámetros binarios obtenido con la regresión de A, B y C

### 4. Evaluación del comportamiento:

Por medio de la estimación de los parámetros binarios UNIQUAC TBC-Butanol (ij y ji) usando UNIFAC se ha obtenido:

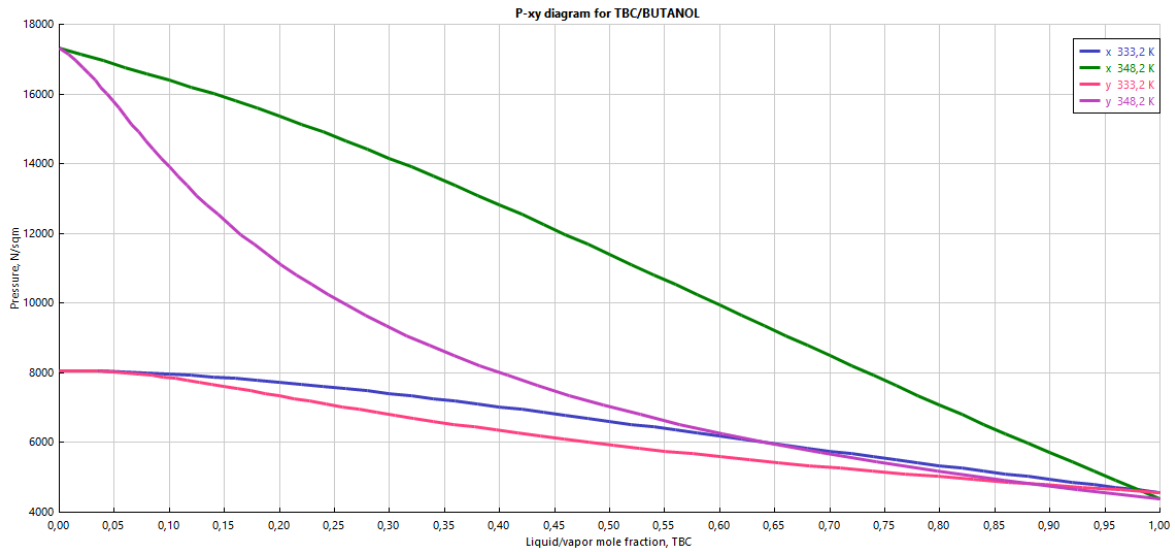


Figura 5. Equilibrio TBC – Butanol obtenido con la estimación

Por medio de los datos de la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol ( $i_j$  y  $j_i$ ) empleando UNIQUAC (Parámetros A y B) se ha obtenido:

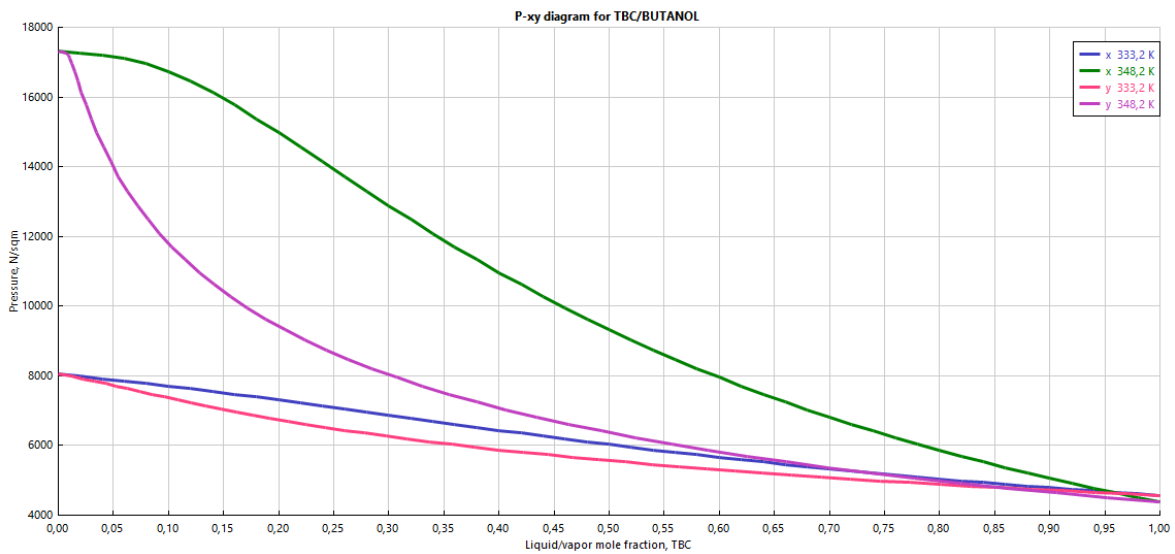


Figura 6. Equilibrio TBC – Butanol obtenido con la regresión de A y B

Por medio de los datos de la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol ( $i_j$  y  $j_i$ ) empleando UNIQUAC (Parámetros A, B y C) se ha obtenido:

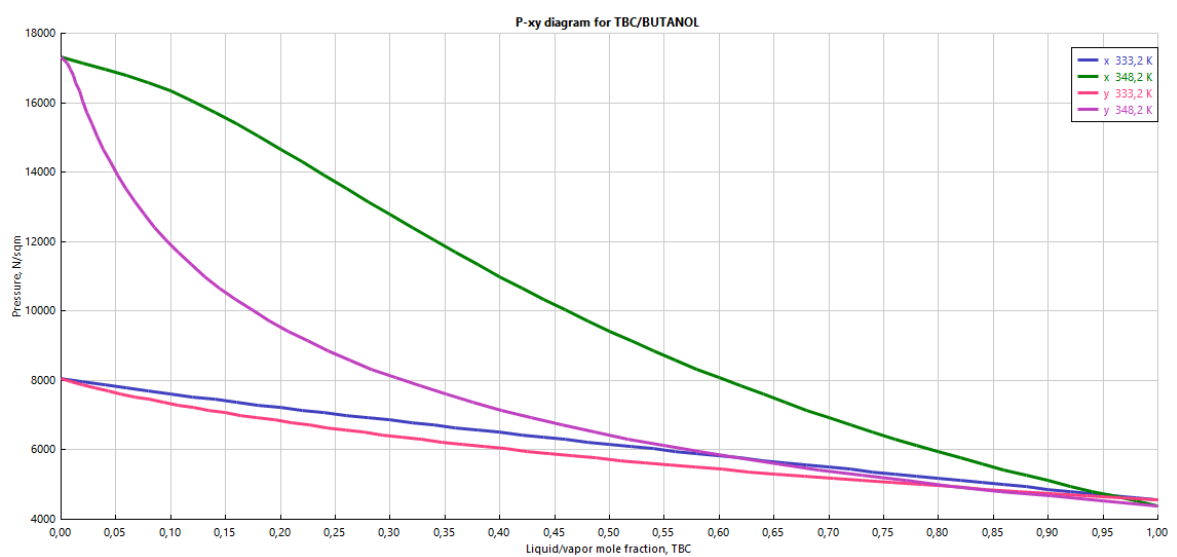


Figura 7. Equilibrio TBC – Butanol obtenido con la regresión de A, B y C

Una compilación de los datos hallados con la estimación, la primera regresión (parámetros A y B) y la segunda regresión (parámetros A, B y C) con los datos teóricos se encuentra a continuación.

Nota: se han graficado solo los puntos de burbuja para comparar con los datos de la literatura.

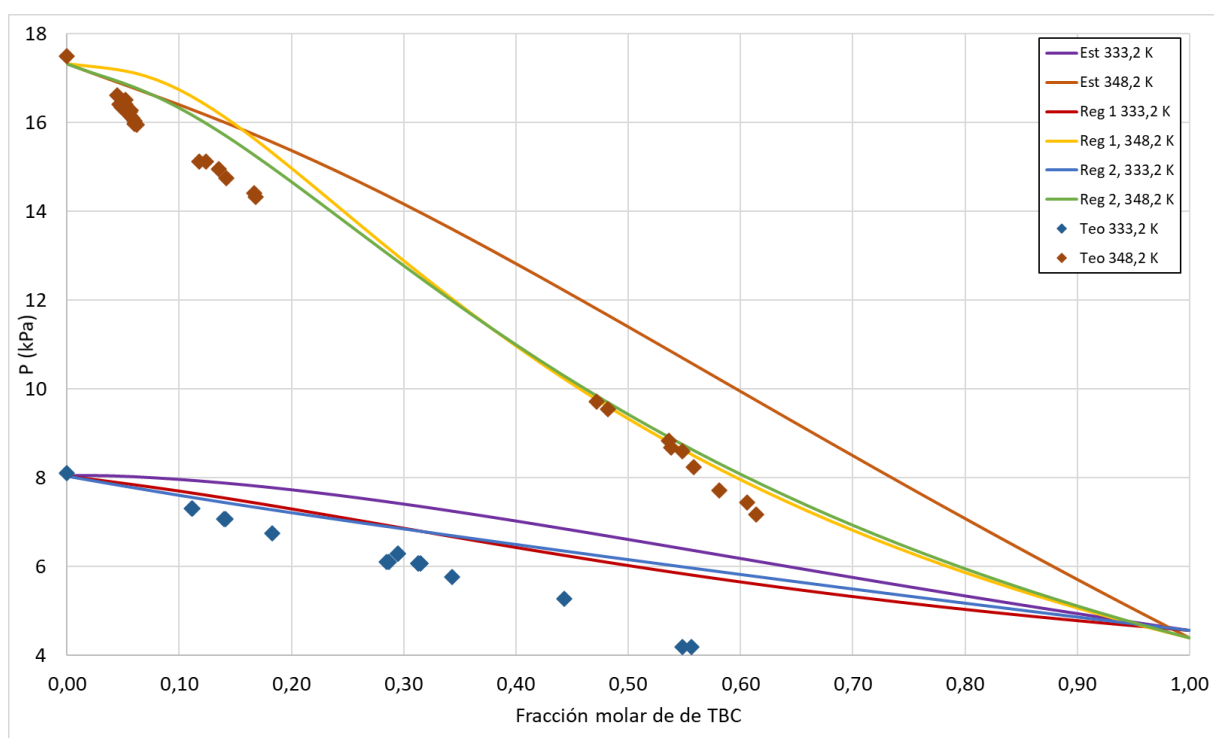


Figura 8. Equilibrio TBC – Butanol. Comparación de datos obtenidos y teóricos.

Inicialmente, es considerable la diferencia obtenida entre las curvas desarrolladas por la estimación con las curvas obtenidas con la regresión. Esta diferencia es mayor a 348,2 K, donde la curva estimada no logra predecir la abrupta caída de la presión de los puntos de burbuja de la mezcla alrededor de 0,1 molar de TBC. Las curvas de regresión a 348,2 K logran acercarse a los datos teóricos, sin embargo, desde alrededor de 0,6 molar de TBC su tendencia deja de ser tan decreciente como los datos de la literatura, provocando un desfase muy amplio.

Una tendencia similar se ve a 333,2 K, donde la curva estimada desde un inicio toma valores de presión más altos a la teoría, mientras que las curvas de regresión logran hacer una estimación adecuada cuando la concentración de TBC es baja, sin embargo, en este caso, los datos de las regresiones se desvían mucho antes, cuando la concentración de TBC está alrededor de 0,2.

Si bien, a 333,2 K el comportamiento de la curva estimada mejora en comparación con lo obtenido a 348,2 K, los datos de regresión tienen un ajuste más adecuado en ambas condiciones.

Las regresiones mostraron un buen comportamiento a bajas concentraciones de TBC, sin embargo, cuando esta sustancia aumenta su presencia en la mezcla la calidad de los valores de regresión disminuye.

Adicionalmente, no hay demasiadas diferencias entre los valores de regresión, sin embargo, a 348,2 K el ajuste de la regresión con los parámetros A, B y C de UNIQUAC es más adecuado que solo con A y B, mientras que a 333,2 K la diferencia no es muy significativa.

## 5. Modificar los parámetros de Antoine para Butanol y TBC, empleando la información descrita en el archivo adjunto.

Se ha introducido

Components	Source	Temperature units	Property units	1	2	3	4	5	6	7
TBC	USER	K	Pa	165,91	-18046,1	0	0	-19,84	5,77e-17	6
BUTANOL	USER	K	Pa	21,98	-3112,07	-93,34	0	0	0	0

Figura 9. Datos de Antoine introducidos

## 6. Luego de añadir los parámetros de Antoine, realizar la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol (ij y ji) empleando UNIQUAC:

Se ha obtenido (con los factores A y B)

Parameter	Component i	Component j	Value (SI units)	Standard deviation
UNIQ/1	TBC	BUTANOL	-11,4472	2,54397
UNIQ/1	BUTANOL	TBC	9,43607	1,63593
UNIQ/2	TBC	BUTANOL	3953,95	863,294
UNIQ/2	BUTANOL	TBC	-2882,74	561,689

Figura 10. Parámetros binarios obtenido con la regresión de A y B con datos de Antoine

Se ha obtenido (con los factores A, B y C)

DR-1 - Results × Results × Start Page × DR-3 - Results × +					
Parameters Consistency Tests Residual Profiles Correlation Sum of Squares Evaluation Extra Property Status					
Regressed parameters					
Parameter	Component i	Component j	Value (SI units)	Standard deviation	
UNIQ/1	TBC	BUTANOL	-11,4917	3,13196	
UNIQ/1	BUTANOL	TBC	9,46661	2,47918	
UNIQ/2	TBC	BUTANOL	3969,24	874,913	
UNIQ/2	BUTANOL	TBC	-2893,25	576,334	
UNIQ/3	TBC	BUTANOL	-0,123318	0,267891	
UNIQ/3	BUTANOL	TBC	-0,123318	0,267891	

Figura 11. Parámetros binarios obtenido con la regresión de A, B y C con datos de Antoine

## 7. Evaluación del comportamiento:

Por medio de los datos de la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol (ij y ji) empleando UNIQUAC (Parámetros A y B) se ha obtenido:

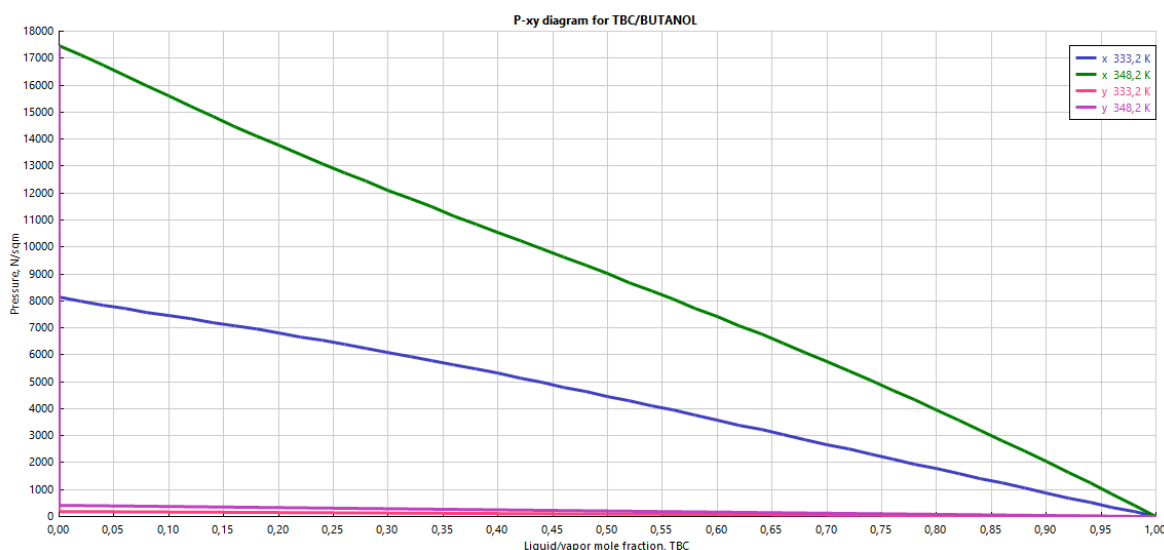


Figura 12. Equilibrio TBC – Butanol obtenido con la regresión de A y B con datos de Antoine

Por medio de los datos de la regresión de los parámetros binarios TBC-Butanol (ij y ji) empleando UNIQUAC (Parámetros A, B y C) se ha obtenido:

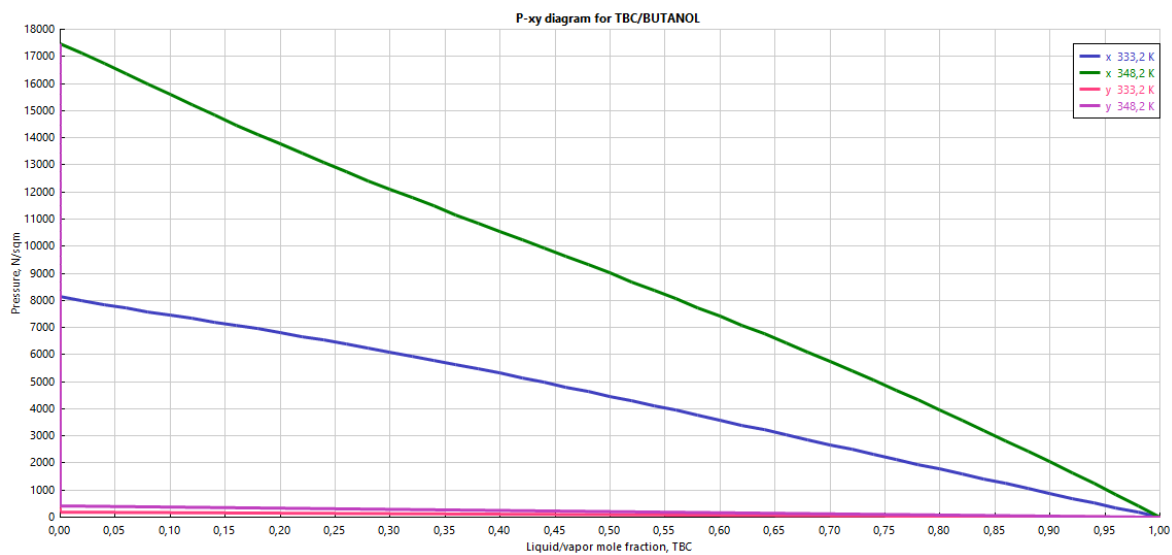


Figura 13. Equilibrio TBC – Butanol obtenido con la regresión de A, B y C con datos de Antoine

Una compilación de los datos hallados con la estimación, la primera regresión (parámetros A y B) y la segunda regresión (parámetros A, B y C) con los datos teóricos se encuentra a continuación.

Nota: se han graficado solo los puntos de burbuja para comparar con los datos de la literatura.

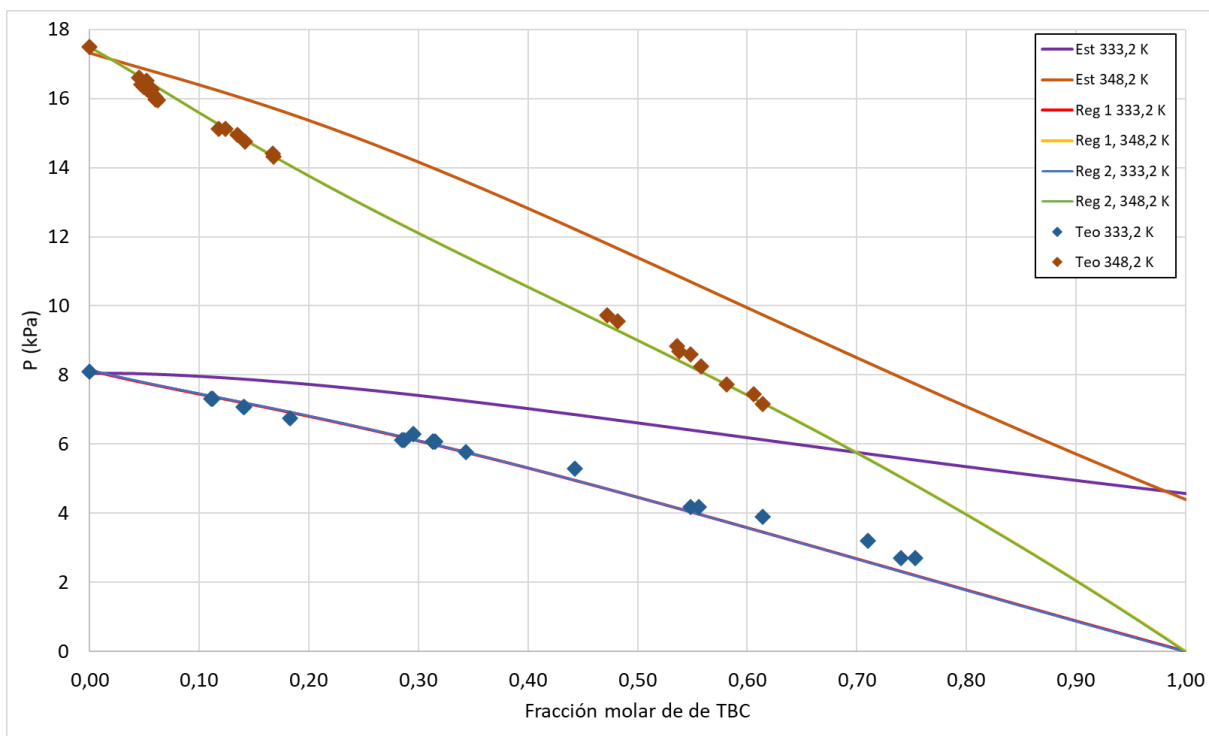


Figura 14. Equilibrio TBC – Butanol. Comparación de datos obtenidos y teóricos con datos de Antoine

Al añadir los datos de Antoine no se mostró efecto alguno en la estimación de parámetros de interacción binaria de la mezcla, por lo que el comportamiento de estas estimaciones con respecto a la literatura se mantiene alejado y con datos que se desvían más al aumentar la concentración de TBC.

Por otro lado, un cambio muy notorio se obtuvo con las regresiones al añadir los datos de Antoine, donde la tendencia a desviarse al aumentar la concentración de TBC se detuvo.

Adicionalmente, es muy notoria la escasa diferencia entre lo obtenido con las dos regresiones (con solo los parámetros A y B de UNIQUAC y con los parámetros A, B y C), donde la separación de las curvas es imperceptible dado a que la mayoría de los valores solo poseen diferencias en las cifras decimales.

## 8. Análisis de los modelos:

A continuación, se tienen gráficos que comparan el comportamiento de la presión de vapor estimado por Aspen con el obtenido con las constantes suministradas.

En un principio, empleando únicamente los datos sugeridos por la tabla del Tributil Citrato y las estimaciones del método de contribución de grupos elaborado por UNIFAC, se tuvo una desviación considerable con respecto a los datos experimentales (figura 16). Una vez involucrados los datos experimentales como consecuencia de la regresión, se puede apreciar que, incluso si la desviación fue minimizada en comparación a la estimación, sigue existiendo un distanciamiento de los datos con respecto a los experimentales. Sin embargo, una vez agregados los coeficientes de la ecuación expandida de Antoine, los datos asociados a la regresión se acoplaron de manera adecuada a los resultados experimentales obtenidos, sugiriendo que una de las principales fuentes de error era la correlación y/o estimación de la presión de vapor de las sustancias involucradas.

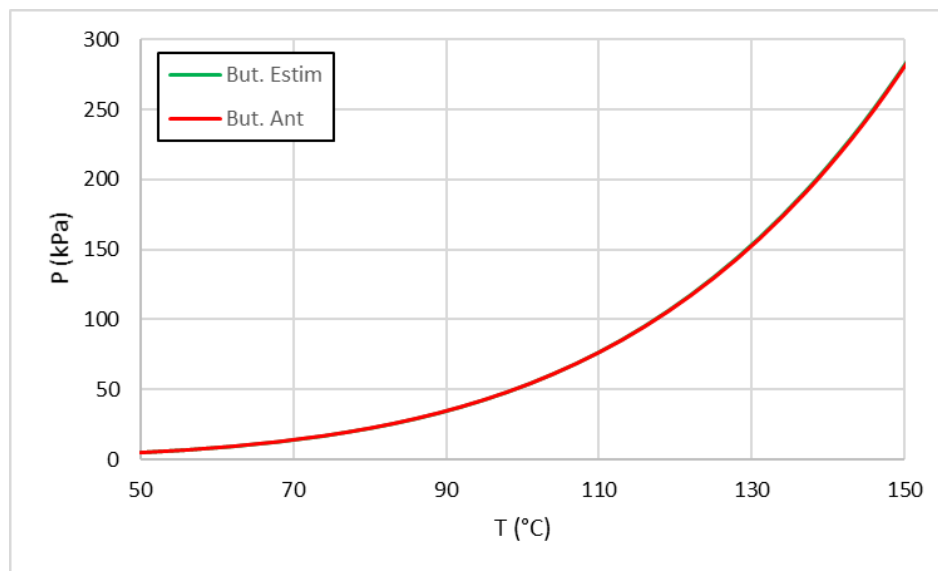


Figura 15. Datos de presión de vapor para el Butanol

Realizando las curvas asociadas a la presión de vapor, calculadas a partir de la estimación de Aspen y la nueva correlación sugerida por el ejercicio, podemos evidenciar que para el caso del butanol la diferencia es mínima, lo cual puede estar fundamentado en la basta información de esta sustancia presente en la base de datos de Aspen que favorece el cálculo de estas estimaciones. Esto se puede evidenciar en la figura 8, en donde las estimaciones y regresiones tienen un comportamiento adecuado cuando la mezcla



se compone casi totalmente de Butanol, mientras que al aumentar la concentración de TBC se presenciaba un aumento en la desviación. No obstante, debido a que el Tributílcitrato (TBC) fue una molécula importada con información escasa de los datos de equilibrios y a la cual se tuvieron que emplear los métodos de contribución de grupos de UNIFAC para la estimación de sus propiedades, los resultados arrojan un comportamiento inusual e imposible para la curva de vapor del TBC. Se observa cómo dicha curva, incluso si pasa por los puntos de los datos del equilibrio suministrados, tiene un comportamiento incoherente en las zonas donde se presenta un comportamiento decreciente en la presión de vapor, dicho resultado sugeriría que el calor de vaporización de la sustancia es negativo, es decir, que es exotérmico el cambio de fase, lo cual es imposible con base en el principio de conservación de energía.

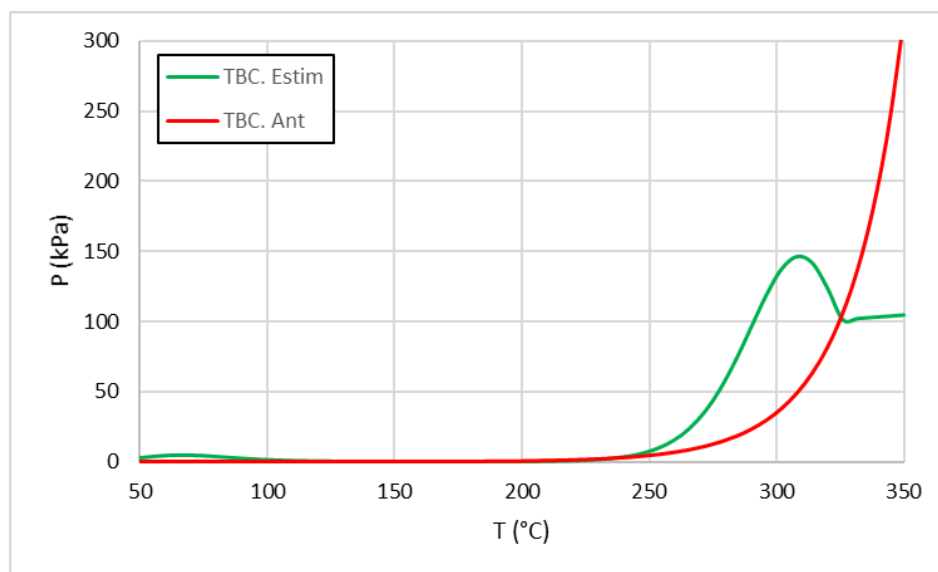


Figura 16. Datos de presión de vapor para TBC

Después de haber introducidos los coeficientes de la correlación extendida de Antoine, se puede evidenciar el drástico cambio de la gráfica y comportamiento asociado a la presión de vapor del TBC en el intervalo trabajado, siendo la razón principal por la cual, teniendo datos coherentes de dicha propiedad, se favorece el entorno en el que se realiza la regresión y por tanto también su precisión y/o exactitud (figura 14).

## Referencias

Santaella, M. A., Suaza, A., Berdugo, C. E., Rivera, J. L., & Orjuela, A. (2018). Phase Equilibrium Behavior in Mixtures Containing Tributyl Citrate, Citric Acid, Butan-1-ol, and Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(9), 3252-3262.