

MODELADO Y CORRELACIÓN DE PROPIEDADES EN BIODIESEL

A. E. Blangino y S. D. Romano

Grupo de Energías Renovables, Departamento de Ingeniería Mecánica,
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
Paseo Colón 850 (1063) Capital Federal, Argentina
e-mails: eblangi@fi.uba.ar, sromano@fi.uba.ar

Las propiedades del Biodiesel (BD, mezcla de ésteres de ácidos grasos) varían según la materia prima a partir de la cuál se lo obtuvo (aceites vegetales nuevos o usados de distinto origen o grasas animales). Es por ello, que las normas indican un rango admisible en el valor de sus propiedades.

En la literatura, existen trabajos publicados recientemente sobre predicciones de propiedades del Biodiesel en función de las propiedades de los ésteres que lo constituyen, pero son válidas para un pequeño rango de temperatura.

En este trabajo, se muestran los resultados de cálculos teóricos para estimar la densidad, la tensión superficial y la presión de vapor del biocombustible en base a su composición química, para un amplio rango de temperatura, que varía desde la temperatura ambiente hasta la crítica.

Los modelos obtenidos parten de las propiedades de los compuestos puros y calculan las propiedades del Biodiesel usando reglas de mezclado.

Se compararon los valores experimentales de las propiedades medidas en el BD producido en nuestro grupo con las predichas por los modelos. Su composición se determinó mediante análisis cromatográficos.

The properties of Biodiesel (BD, mixture of esters of fatty acids) vary according to the raw material it was obtained (new or used vegetable oils from different origin or animal fats). This is the reason by which the norms indicate an acceptable range in the value of their properties.

There are some works published recently on predictions of properties of Biodiesel based on the properties of their esters but they are valid for a small range of temperature.

In this work, the results of theoretical calculations are shown to estimate the density, the superficial tension and the vapor pressure of the biofuel based on their chemical composition, for a wide range of temperature that varies from the standard temperature until the critical one.

The models start from the properties of the pure components and calculate the properties of the Biodiesel using mixing rules.

The experimental values of the properties in the Biodiesel obtained by our group were compared with the predicted by the models. Its composition was determined by chromatographic techniques.

I. INTRODUCCIÓN

El modelado matemático de propiedades físico-químicas se basa en la formulación de relaciones funcionales entre variables, que se pueden medir directa o indirectamente. Estas relaciones suelen incluir parámetros que son ajustados para permitir la adecuación de la expresión a situaciones más generales. Algunas de las hipótesis simplificadoras de las versiones iniciales se pueden modificar a partir del contraste con resultados experimentales, siendo este proceso característico de la construcción incremental de los modelos. Si las estimaciones son lo suficientemente precisas, su uso en aplicaciones de ingeniería es tan confiable como lo es el uso de datos experimentales, con la ventaja de que permiten interpolar, extrapolar y correlacionar dichos datos, disponiéndose de valores para las propiedades cuando no se tienen datos experimentales⁽¹⁾.

En el caso particular de los combustibles, algunas propiedades físico-químicas tienen gran influencia en el encendido, combustión y formación de

contaminantes cuando se utiliza el combustible en un motor Diesel. En consecuencia, la predicción de este tipo de propiedades para un combustible adquiere una importancia indiscutible al utilizarse en el modelado de los procesos de atomización y combustión. Estos procesos no se dan a presión y temperatura cercanas a la ambiente, que es donde se pueden realizar las medidas en el Laboratorio, por lo tanto, las tendencias de variación de estas propiedades con la temperatura son de gran utilidad.

Los aceites vegetales y las grasas de origen animal son recursos renovables que en nuestra sociedad juegan en papel importante en la producción de combustibles alternativos, como por ejemplo Biodiesel. Debido a que la alta viscosidad de estos aceites tiende a causar problemas si se los usa directamente en motores diesel, se los hace reaccionar químicamente con alcoholes de cadena corta (metanol o etanol) mediante una reacción de transesterificación^{(2),(3)}. Los monoésteres resultantes tienen viscosidades próximas al

del diesel derivado del petróleo; esta mezcla de monoésteres es conocida como Biodiesel^{(4),(5)}.

En la literatura es posible encontrar para determinadas propiedades, tanto resultados experimentales como valores obtenidos a partir de predicciones teóricas^{(5),(6),(7),(8),(9)}. Usualmente, las mediciones corresponden a mezclas específicas y son válidas para una temperatura o un rango reducido de temperaturas (en general se conoce el valor de las propiedades del Biodiesel a 40°C ya que a esa temperatura todos sus componentes son líquidos y se sabe que en un motor en operación, los inyectores están refrigerados por el combustible que pasa a través de ellos^{(9),(11)}, por lo que no trabajan a excesiva temperatura).

Cuando se abordó la tarea de diseñar modelos matemáticos de las propiedades del biocombustible, fue necesario adaptar (para la mezcla que se está produciendo en nuestro laboratorio) relaciones que permitieran el cálculo de las propiedades para temperaturas desde la ambiente hasta la crítica, ajustándolas de acuerdo con los resultados de estudios cromatográficos y validándolas con mediciones experimentales a temperaturas prefijadas.

II. MÉTODOS

El Grupo de Energías Renovables comenzó a encarar el modelado de las propiedades fisico-químicas de Biodiesel, con el objeto de relacionar los resultados obtenidos por medio de estos modelos con los resultados experimentales en el BD obtenido en distintas producciones de laboratorio.

A partir de análisis cromatográficos se determinó (utilizando el paquete de Estadística de MapleV-Release 4) que las tres producciones no diferían significativamente ($p = 0.05$) del producido por metilación total del aceite base.

Con los valores experimentales de las fracciones en masa de los cinco metilésteres que componen usualmente el BD (metil - palmitato, metil - oleato, metil - estearato, metil - linoleato y metil - linoleniato) se construyeron curvas de densidad, tensión superficial y presión de vapor, para temperaturas entre 280K y 780K. Los datos de temperaturas de ebullición normales y las propiedades críticas de los metilésteres se tomaron del artículo de Yuan⁽⁸⁾, excepto cuando se dispuso de datos confirmados por más de una fuente^{(6),(7),(10)}. Los valores de densidad utilizados fueron los consignadas en Clements⁽⁶⁾ y Prakash⁽⁷⁾.

Cálculo de las propiedades críticas

Los cálculos de los factores acéntricos de los componentes del Biodiesel (ω_i) se hicieron siguiendo las indicaciones de Reid⁽¹¹⁾

$$\omega_i = 3/7 \left[\frac{\theta}{(1-\theta)} \right] \log p_c - 1 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde $\theta = T_b / T_c$ (T_b : temperatura de ebullición, T_c : temperatura crítica; ambas en K) y p_c es la presión crítica (en atmósferas), para cada uno de los componentes del Biodiesel.

Para el cálculo de las propiedades críticas de la mezcla se calibraron los modelos sugeridos por Yuan⁽⁸⁾ (de acuerdo con los propuestos por Reid⁽¹¹⁾) utilizando las fracciones en masa del metilado total del aceite base:

- Volumen crítico de la mezcla, V_{cm} (regla de mezclado de Lydersen)

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{cij} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde y_k es la fracción molar del componente k y V_{cij} se calcula a partir de la Ecuación 3, siendo V_{ck} el volumen crítico del componente k .

$$V_{cij} = \frac{1}{8} (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (\text{Ec. 3})$$

- Temperatura crítica de la mezcla, T_{cm} (regla de mezclado de Ambrose)

$$T_{cm} = \frac{1}{V_{cm}^{1/4}} \sum_i \sum_j y_i y_j V_{cij}^{1/4} T_{cij} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde T_{cij} se calcula a partir de la Ecuación 5, siendo T_{ck} la temperatura crítica del componente k .

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (\text{Ec. 5})$$

- Presión crítica de la mezcla, p_{cm} (regla de mezclado de Ambrose)

$$p_{cm} = \frac{(0.2905 - 0.085\omega_m)RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (\text{Ec. 6})$$

siendo R la constante universal de los gases ideales y calculando el factor acéntrico de la mezcla, ω_m , a partir de la Ecuación 7.

$$\omega_m = \sum_i y_i \omega_i \quad (\text{Ec. 7})$$

Cálculo de las propiedades derivadas

Para construir la curva de densidad (ρ) del Biodiesel sobre el rango completo de temperaturas, se trabajó con datos de literatura obteniéndose la curva de la Figura 1, según la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\rho_R}{(Z_{RA})^\phi} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde ρ_R es la densidad experimental evaluada a una temperatura de referencia (T_R , en nuestro caso 273K), Z_{RA} es una constante única para cada compuesto^{(5),(8)} y ϕ se determina con la Ecuación 9, donde T es la variable y T_c es la temperatura crítica.

$$\phi = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}} - \left(1 - \frac{T_R}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}} \quad (\text{Ec. 9})$$

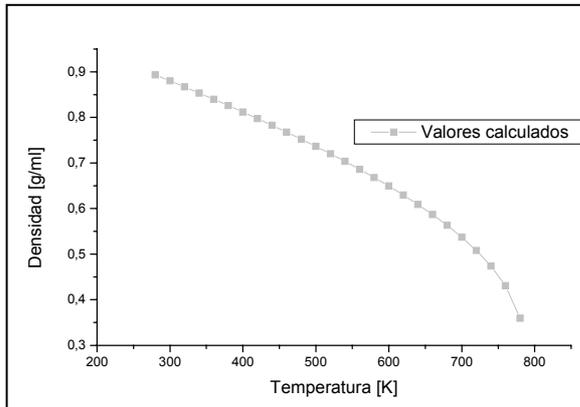


Figura 1: densidad de BD en función de temperatura

Se utilizaron datos de la literatura para obtener la curva de presión de vapor (P_v) sobre el rango completo de temperaturas, como se muestra en la Figura 2, de acuerdo a la expresión que se consigna a continuación:

$$P_v = \exp\{f^{(0)}(T_r) + \omega_m f^{(1)}(T_r)\} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde: T_r es la temperatura reducida, ω_m es el factor acéntrico de la mezcla de ésteres y $f^{(0)}$ y $f^{(1)}$ surgen de las Ecuaciones 11 y 12

$$f^{(0)} = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (\text{Ec. 11})$$

$$f^{(1)} = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (\text{Ec. 12})$$

Para la tensión superficial (σ), cuyo cálculo requiere del valor de la densidad de la fracción líquida de los metilésteres en el punto normal de ebullición, no fue posible encontrar este dato. Por lo tanto, el valor se estimó construyendo curvas de densidad para cada uno de los metilésteres de acuerdo con la Ecuación 8 y determinando un parámetro (α) utilizado en la Ecuación 14, que refleja la relación entre la densidad requerida^[8] y la densidad del metil-éster a 15.5°C^{(6),(7)} y que puede ser ajustado de acuerdo con los valores experimentales de los que se dispone.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n x_i \sigma_i \quad (\text{Ec. 13})$$

donde x_i es la fracción másica de los ésteres de ácidos grasos que componen el Biodiesel y σ_i se calcula a partir de la Ecuación 14

$$\sigma_i = ([P] \alpha \rho_{b_i})^4 \left(\frac{1 - T_{ir}}{1 - T_{ibr}} \right)^{4n} \quad (\text{Ec. 14})$$

donde $[P]$ es el paracoro^{(1),(9),(11)}, ρ_i es la densidad de cada componente (ésteres) a la temperatura de ebullición, α es el factor de ajuste, y $4n$: es una constante que vale 1.1⁽⁸⁾.

Los valores del paracoro (que a bajas densidades puede visualizarse como un volumen comparativo entre dos líquidos de las mismas tensiones superficiales⁽¹¹⁾) para los metilésteres se obtuvieron siguiendo las recomendaciones de Perry⁽¹⁾, Allen⁽⁹⁾, Reid⁽¹¹⁾ y utilizando las contribuciones estructurales correspondientes⁽¹¹⁾.

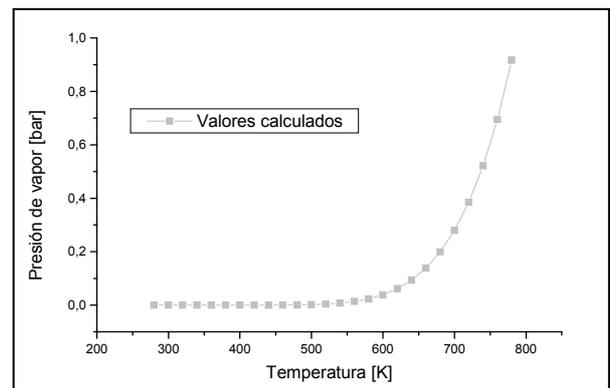


Figura 2: presión de vapor de BD en función de temperatura

Los valores de tensión superficial obtenidos a partir de la Ecuación 13 se grafican en la Figura 3. Se determinó un factor de ajuste α de la curva, sobre todo el intervalo de temperatura considerado, para obtener los valores reportados en la literatura⁽⁹⁾.

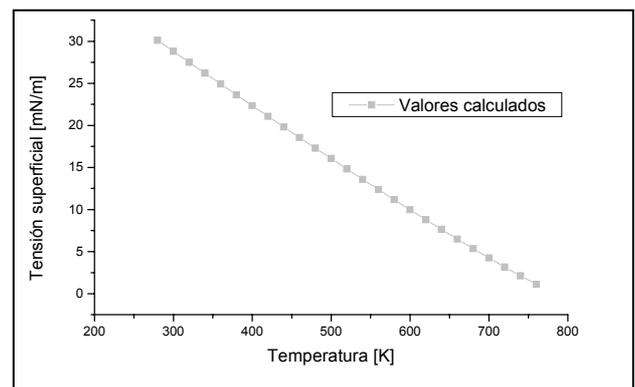


Figura 3: tensión sup. de BD en función de la temperatura

III. RESULTADOS

En la Figura 4 se grafican los valores de densidad predichos por el modelo y los medidos en nuestro laboratorio, con el fin de compararlos. En la Figura 5 se hace un zoom en el rango de Temperaturas en el que se dispone de valores experimentales. El error relativo fue

menor o igual al 1% (Tabla 1), siendo aún mejor el ajuste en el rango de temperaturas más bajas.

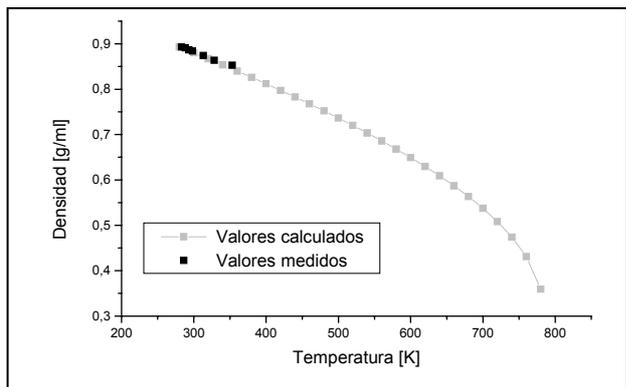


Figura 4: comparación de resultados de densidad obtenidos a partir del modelo y experimentalmente

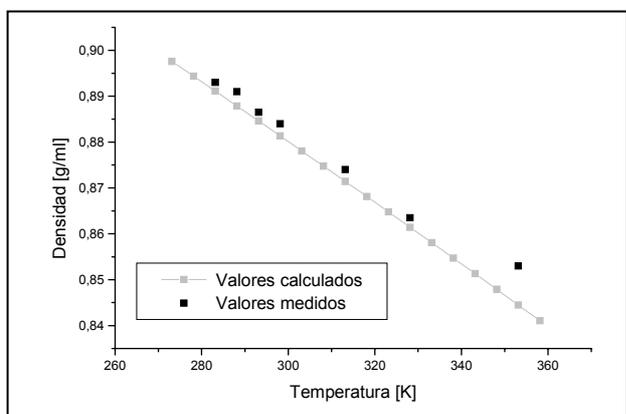


Figura 5: comparación de resultados de densidad obtenidos a partir del modelo y experimentalmente - detalle

La curva de tensión superficial que se muestra en la Figura 3 predice en defecto respecto de nuestros valores de calibración, como se indica en la Figura 6. Estos valores diferían de los experimentales en más del 10%.

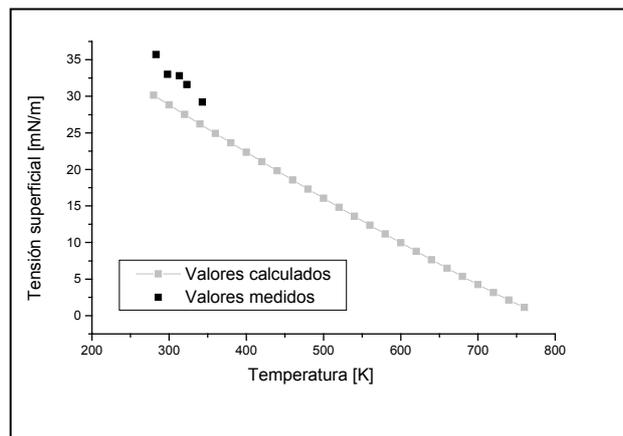


Figura 6: comparación de resultados de tensión superficial obtenidos a partir del modelo y experimentalmente

Dado que los valores experimentales de tensión superficial de Biodiesel obtenidos en nuestro grupo cubren un rango mayor de temperaturas que los reportados en la literatura⁽⁹⁾, fue posible ajustar el valor de α para obtener la curva representativa de nuestras producciones, como se indica en la Figura 7.

Los valores medidos permitieron construir la curva teórica de modo que el error relativo fuese menor que 3.35% (Tabla 2).

La diferencia entre los valores del parámetro utilizado para ajustar los datos de literatura ($\alpha = 0.7$) y los valores experimentales ($\alpha = 0.727$) fue de 3.81%.

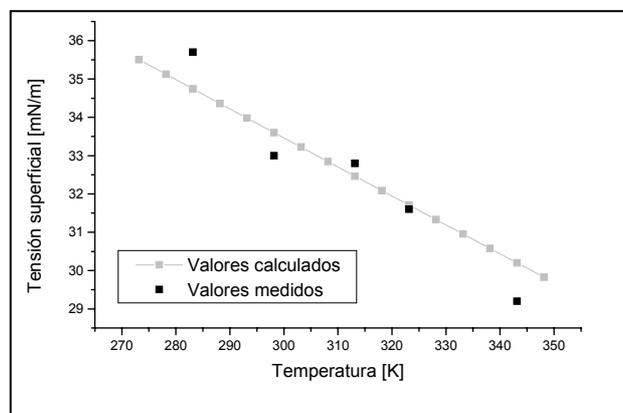


Figura 7: comparación de resultados de tensión superficial obtenidos a partir del modelo y experimentalmente-detalle

TABLA 1

Temperatura [K]	Densidad medida [g/ml]	Densidad calculada [g/ml]	Error absoluto [g/ml]	Error relativo (%)
283,15	0,890	0,891	0,001	0,21
288,15	0,890	0,888	0,002	0,35
293,15	0,890	0,885	0,005	0,21
298,15	0,880	0,881	0,001	0,30
313,15	0,870	0,871	0,001	0,29
328,15	0,860	0,861	0,001	0,24
353,15	0,850	0,844	0,006	1,00

TABLA 2

Temperatura [K]	Tensión superficial medida [mN/m]	Tensión superficial calculada [mN/m]	Error absoluto [mN/m]	Error relativo (%)
283,15	35,70	34,74	0,96	2,76
298,15	33,00	33,60	0,60	1,79
313,15	32,80	32,46	0,34	1,04
323,15	31,60	31,70	0,10	0,34
343,15	29,20	30,20	1,00	3,31

IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se realizaron cálculos teóricos para estimar la densidad, la tensión superficial y la presión de vapor del Biodiesel en base a su composición química, para un amplio rango de temperatura, que varía desde la temperatura ambiente hasta la crítica. La comparación de las curvas obtenidas con los datos de literatura (tanto teóricos como experimentales) es altamente satisfactoria.

Si bien se realizaron distintas producciones batch a escala de laboratorio, la composición del biocombustible se mantuvo prácticamente constante. Los valores de las propiedades medidas están dentro del rango exigido por las normas ASTM y, en consecuencia están de acuerdo con los valores publicados. Además, están próximos a los predichos por los modelos.

Dado que nuestros datos experimentales fueron usados en la calibración de las ecuaciones, el modelo ya era representativo de las muestras. En el caso de la densidad no hizo falta efectuar ajuste alguno, mientras que para la tensión superficial, el ajuste realizado fue mínimo.

Esto nos permite disponer de un modelo calibrado de acuerdo con las características de la materia prima disponible y el proceso de elaboración en curso. Con base en el modelo es posible analizar las producciones subsiguientes, no sólo en escala de laboratorio sino también en escala de planta piloto, controlando la calidad de las mismas a partir de las desviaciones respecto de los valores predichos.

El trabajo teórico continuará con el modelado otras propiedades fisicoquímicas de Biodiesel con el objeto de lograr una caracterización más amplia del biocombustible y predecir el comportamiento de las

mismas en distintas condiciones a las que se realizan usualmente las medidas.

Dado que los cálculos se hacen de modo que las propiedades puedan ser estimadas en un amplio rango de temperaturas, se espera poder aproximar el comportamiento del combustible en la cámara de combustión.

Referencias

- 1 - Perry, R. H., D. W. Green. "Perry's Chem. Eng. Handbook", McGraw Hill (1999). Versión en CD.
- 2 - Ma, F., M. Hanna, *Bioresource Technology*, **70**, 1 - 15 (1999).
- 3 - Romano, S. D., P. A. Sorichetti, *Anales AFA* 2003, en prensa.
- 4 - Canakci, M., J. Van Gerpen, *Transactions of the ASAE*, **44**: 6, 1429 -1436 (2001).
- 5 - Tat, M. E., J. H. Van Gerpen. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **77** (2), 115 - 119 (2000).
- 6 -Clements, L.D. (1996). [www.Biodiesel.org/ resources/reportsdatabase/ reports/ gen/ 19960 101_gen-277.pdf](http://www.Biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960101_gen-277.pdf).
- 7 - Prakash, C. B. (1998). [http:// www.ec.gc.ca/ transport/ publications/ Biodiesel/ Biodiesel4.htm](http://www.ec.gc.ca/transport/publications/Biodiesel/Biodiesel4.htm)
- 8 - Yuan, W., A. C. Hansen, Q. Zhang. *Transactions of the ASAE*, **46**: 6, 1487 - 1493 (2003).
- 9 - Allen, C. W., K. C. Watts, R. G. Ackman. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **76** : 3, 317 - 323 (1999).
- 10 - Lider, D. R. "Handbook of Chem. & Phys.", 77^a Ed., CRC Press.
- 11 - Reid, R. C., J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, "The properties of Gases and Liquids", 4^{ta} Edición, McGraw Hill (1987).

Agradecimientos

Los autores también agradecen al Lic. R. E. Gayoso y a los señores C. D. Schenkel y A. F. Riverós por su colaboración en las medidas experimentales.

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto de investigación I067 "Obtención y caracterización de Biodiesel en planta piloto" (UBACyT, 2004 - 2005).