

Predicción de la propiedad del número de cetano con modelos matemáticos

María Angel San Pío Bordejé, Jesús Arauzo Pérez, José Luis Sánchez Cebrián, Alberto Gonzalo Callejo

GPT (Grupo de Procesos Termoquímicos)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762224, e-mail: mariansp@unizar.es

Resumen

Se ha desarrollado un modelo basado en métodos de contribución de grupos funcionales para la predicción de la propiedad número de cetano, característica del biodiesel. Se observa un alto grado de ajuste entre los datos teóricos y los experimentales con un R^2 de 0.93 permitiendo predecir dicha propiedad sin necesidad de un arduo trabajo experimental.

Introducción

El biodiésel es un biocombustible cuya introducción en el mercado de los combustibles se está viendo dificultada por un elevado coste, principalmente debido a la materia de partida, y por unas especificaciones muy estrictas que deben cumplirse para su comercialización, establecidas en Europa por la norma EN-14214. Debido a lo costoso de los procedimientos experimentales para la obtención de datos a partir de la importante cantidad de materias primas que se están ensayando, resulta de gran interés el desarrollo de herramientas y métodos que permitan predecir con exactitud los valores de estas propiedades especificadas por las normas.

Se propone en este trabajo la generación de modelos matemáticos que permitan predecir el número de cetano, propiedad del biodiesel relacionada con la ignición (Santana et al., 2006), en función de la materia prima, limpia o residual, que se utilice.

El modelo que se presenta en este trabajo es un modelo matemático basado en contribución de grupos funcionales (Gani & Constantinou, 1996). Los métodos de contribución de grupos (MCG) son uno de los procedimientos más utilizados para la estimación de propiedades críticas. En estos métodos las propiedades de interés se relacionan para cada sustancia con su estructura molecular. Cada sustancia se considera formada por la unión de grupos estructurales definidos convenientemente.

Resultados y discusión

Como parte de este trabajo se ha desarrollado un método de contribución de grupos de segundo orden para predecir teóricamente el número de cetano, basado en la composición de la alimentación del biodiesel (Knothe, 2005; Knothe et al., 2003). Según el método considerado, una vez definidos los grupos que se van a tener en cuenta en el método de contribución, es preciso definir la conjugación entre cada uno de ellos para formar la estructura de la molécula correspondiente. Tal y como se ha considerado en nuestro modelo, la propiedad quedaría definida para cada uno de los ácidos grasos considerados en función de los grupos de primer y segundo orden acorde a la siguiente ecuación genérica.

$$CN_k = \left[\left(\sum_i nc1_i P_i \right) + \left(\sum_j nc2_j S_j \right) \right] \quad (E.1)$$

Donde P_i es la contribución de los grupos de primer orden de tipo i que aparece nc_i veces en el compuesto y S_j es la contribución de los grupos de segundo orden de tipo j que aparecen nc_j veces en el compuesto. CN_k es el número de cetano del ácido graso correspondiente.

Para predecir el número de cetano se propone una ecuación lineal que se muestra en la ecuación E.2.

Como el biodiesel es una mezcla de diferentes ácidos grasos, es preciso calcular el número de cetano de la mezcla, proponiéndose para ello una regla de mezcla sencilla en función del porcentaje de ácido graso presente en el biodiésel que se está representando.

$$CN = A + \left[\left(\sum_i nc1_i P_i \right) \frac{PM_i}{\sum_i PM} + \left(\sum_j nc2_j S_j \right) \frac{PM_j}{\sum_j PM} \right] \cdot \sum_k w_k \quad (E.2)$$

Donde A es la constante de la ecuación lineal, PM el peso molecular promedio del ácido graso correspondiente y w_k el porcentaje en masa del mismo. Tras el planteamiento de la ecuación del modelo se realiza un análisis con el objetivo de minimizar la suma de residuos al cuadrado mediante una regresión lineal múltiple de datos experimentales. De esta forma se estiman las contribuciones de los grupos de primer y segundo orden. Dichas contribuciones representan cómo influye dicho grupo funcional en la propiedad final. En la Figura 1 se observa la bondad del ajuste de los datos predichos frente a los datos experimentales en el modelo desarrollado con un R^2 de 0.987.

Los datos experimentales que se utilizan para la construcción del modelo están extraídos de una amplia revisión bibliográfica por la dificultad de obtenerlos experimentalmente (Piloto-Rodríguez et al., 2013)(Gopinath et al., 2009)(Bamgboye & Hansen, 2008).

Se realiza la validación del modelo con un set de datos externo a los datos de generación del modelo, mostrándose el ajuste de los mismos en la Figura 2. Se observa una alta precisión de ajuste con un R^2 de 0.93 y un R^2 ajustado de 0.92, mostrándose además evidentes mejoras frente a modelos encontrados en literatura.

Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo basado en métodos de contribución de grupos funcionales capaz de predecir con un alto grado de ajuste los valores del número de cetano predicho frente a los valores experimentales. Se ha validado dicho modelo con 15 mezclas de biodiesel diferentes obteniéndose una precisión del 92.95% respecto a los datos experimentales, evidenciando que el modelado de propiedades es una herramienta precisa y potente para el cálculo de las mismas.

REFERENCIAS

Gani, R., Constantinou, L. 1996. Molecular structure based estimation of properties for process design. *Fluid Phase Equilibria*, **116**(1), 75-86.

Piloto-Rodríguez, R., Sánchez-Borroto, Y., Lapuerta, M., Goyos-Pérez, L., Verhelst, S. 2013. Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Conversion and Management*, **65**, 255-261.

Gopinath, A., Puhan, S., Nagarajan, G. 2009. Relating the cetane number of biodiesel fuels to their fatty acid composition: A critical study. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, **223**(4), 565-583.

Bamgboye, A.I., Hansen, A.C. 2008. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. *International Agrophysics*, **22**(1), 21-29.

Santana, R., Do, P., Santikunaporn, M., Alvarez, W., Taylor, J., Sughrue, E., Resasco, D. 2006. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels. *Fuel*, **85**(5-6), 643-656.

Knothe, G. 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, **86**(10), 1059-1070.

Knothe, G., Matheaus, A.C., Ryan, T.W. 2003. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*, **82**(8), 971-975.

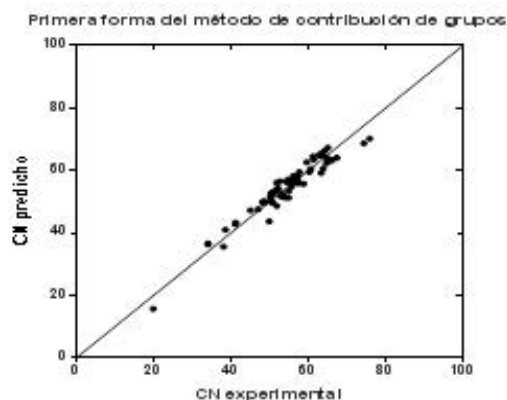


Figura 1. Relación entre los valores predichos y experimentales del número de cetano utilizando un modelo basado en métodos de contribución de grupos funcionales.

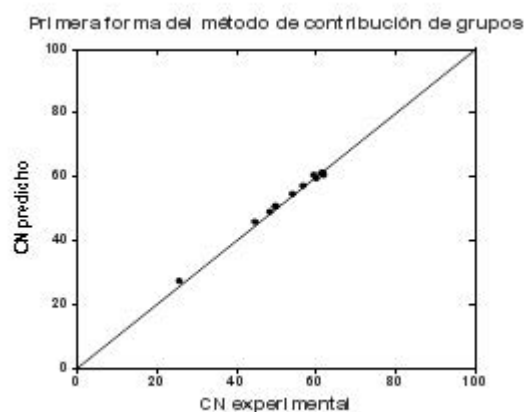


Figura 2. Relación entre los valores predichos y experimentales del número de cetano utilizando un set de validación externo.