

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS GASOLINA-ETANOL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

PREDICTION OF PROPERTIES OF GASOLINE-ETHANOL BLENDS BY INFRARED SPECTROSCOPY

**Felipe Sánchez-Minero^{1*}, Edgar Ramirez-Jimenez¹, Guadalupe Silva-Oliver¹,
Berenice Hernandez-Castillejos¹**

(1) Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Adolfo Lopez Mateos, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas, Edificio 8, 07738 Ciudad de México - México

*autor de contacto (e-mail: jfsmipen@hotmail.com)

Recibido: 28/07/2012 - Evaluado: 02/10/2012 - Aceptado: 12/12/2012

RESUMEN

El efecto del etanol en la reformulación de una gasolina fue estudiado mediante espectroscopia de infrarrojo (IR). Para ello, se prepararon seis mezclas gasolina-etanol con diferente contenido de alcohol (0, 20, 40, 60, 80 y 100% volumen). Los espectros IR de estas mezclas fueron obtenidos en la región de 4000 a 850 cm^{-1} . A continuación, se determinó un factor característico del etanol (F_{CO}), el cual relaciona el área bajo la curva de la banda a 1050 cm^{-1} y el área bajo la curva total del espectro. El factor F_{CO} fue utilizado para proponer modelos de predicción de propiedades de mezclas gasolina-etanol como número de octano, poder calorífico y presión de vapor. En general, los resultados muestran un alto grado de ajuste para los modelos propuestos ($R^2 > 0.98$) con valores residuales para número de octano, poder calorífico y presión de vapor de -0.92/+0.75 octanos, -87.4/+107.6 Kcal/Kg y -2.67/+3.09 KPa, respectivamente.

ABSTRACT

The effect of ethanol in the gasoline reformulation was studied by infrared spectroscopy (IR). Six samples with different ethanol content were prepared (0, 20, 40, 60, 80 and 100 volume percent). IR spectra of these blends were achieved in the region from 4000 to 850 cm^{-1} . Then, a characteristic factor of ethanol (F_{CO}) was obtained. This factor relates the area under the curve at 1050 cm^{-1} and the total area of the spectrum. The F_{CO} factor was used to propose models for the prediction of properties of gasoline-ethanol blends as octane number, heat value and vapor pressure. In general, results shows a high degree of adjustment for the proposed models ($R^2 > 0.98$) with residual values for octane number, heat value and vapor pressure of -0.92/+0.75 octanes, -87.4/+107.6 Kcal/Kg and -2.67/+3.09 KPa, respectively.

Palabras clave: etanol; gasolina base; infrarrojo; biocombustible
Keywords: ethanol; pool gasoline; infrared; biofuel

INTRODUCCIÓN

La gasolina es uno de los principales productos derivados del petróleo. Este combustible está compuesto de hidrocarburos parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos. Antes de ser comercializada, la gasolina es mezclada con oxigenantes, anti-oxidantes y dispersantes, los cuales mejoran sus propiedades físicas y químicas, cumpliendo así con la legislación ambiental existente (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

En la actualidad, el aditivo oxigenante de gasolina más utilizado es el metil-terbutil-eter (MTBE). Sin embargo, estudios recientes de Hartley *et al.* (1999) y Kolb & Püttmann (2006), revelan que este éter puede provocar problemas ambientales debido a su alta solubilidad con el agua, lo cual genera una alta contaminación de mantos acuíferos.

Una de las alternativas para resolver el problema anterior es la utilización de un biocombustible como el etanol, el cual se obtiene principalmente de la caña de azúcar o grano de maíz (Cardona & Sánchez, 2007), y presenta propiedades que mejoran la gasolina como su alto número de octano y la nula concentración de contaminantes (azufre, nitrógeno y metales). En algunos países como Brasil ya existen programas para la utilización de etanol como combustible, en donde alrededor del 80% de los vehículos nuevos utilizan este alcohol (Machado *et al.*, 2011). Consecuentemente, la utilización de etanol como combustible requiere de un estudio detallado para establecer las propiedades físicas y químicas cuando se utiliza este alcohol en mezcla con gasolina. En este sentido, Cordeiro *et al.* (2012) estudiaron el efecto del etanol en la reformulación de una gasolina, encontrando que a mayor concentración de alcohol se incrementan las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), aldehídos y etanol sin quemar, mientras que la concentración de monóxido de carbono (CO) muestra una disminución.

Otros estudios se centran en la utilización de la espectroscopia de infrarrojo (IR) debido a su bajo costo y corto tiempo de prueba (Balabin *et al.*, 2010). Así, Fernández *et al.* (2008) reportó que la técnica de espectroscopia en la región de infrarrojo cercano (NIR) puede ser fácilmente adaptada a la caracterización en campo, lo cual reduce costos y tiempo. Por su parte, Cooper *et al.* (1995) y Andrade *et al.* (1997) reportaron la obtención de modelos matemáticos para la predicción de propiedades de gasolina a partir de datos experimentales de IR, mientras que Lob *et al.* (1998), analizaron la presencia de compuestos oxigenados presentes en gasolina.

A partir de lo anterior, en este trabajo se propone la obtención de modelos matemáticos para estimar algunas propiedades de mezclas gasolina-etanol como número de octano, presión de vapor y poder calorífico. Para ello, se establece un análisis experimental mediante el cual se obtienen los espectros IR de las diferentes mezclas en la región de 4000 a 850 cm⁻¹. Cada espectro es analizado de forma cualitativa y cuantitativa, obteniendo así un factor característico de la presencia del etanol en la mezcla. Este factor puede ser utilizado para estructurar los diferentes modelos de predicción.

METODOLOGÍA

Primero, se preparó una gasolina base a partir de gasolinas que provienen de diferentes plantas de refinación (reformación, isomerización, alquilación y desintegración catalítica). Luego, se incorporó el etanol a la gasolina base (0, 20, 40, 60, 80 y 100% volumen de alcohol). El etanol empleado en este estudio fue proveído por Sigma-Aldrich con una concentración de 99.5% peso de pureza. Las mezclas gasolina-etanol fueron preparadas en un matraz aforado de 100 mililitros y homogeneizadas antes de cada prueba. Finalmente, las mezclas fueron etiquetadas como EX, en donde X representa el porcentaje volumen de etanol en la mezcla.

Las muestras fueron caracterizadas con un espectrofotómetro Spectrum GX de Perkin Elmer, el cual tiene incorporado un accesorio de reflexión total atenuada (ATR universal). Esto permite prescindir de una celda porta-muestra, siendo necesario solo un anillo porta-muestra para colocar un volumen similar en cada una de las pruebas (1 mililitro). Los espectros fueron obtenidos en el modo de transmitancia utilizando 4 escaneos en la región de IR medio (4000 a 850 cm⁻¹). Cada escaneo fue realizado por triplicado y se obtuvo el espectro promedio.

Antes de la obtención de los espectros de mezclas gasolina-etanol se tomó un espectro del medio ambiente y se seleccionó como línea base. De esta manera, fue eliminado el efecto del medio ambiente sobre la muestra.

Para complementar este estudio, se determinó el número de octano, la presión de vapor y el poder calorífico de las mezclas gasolina-etanol. El número de octano fue obtenido a partir de un análisis cromatográfico (PIONA-GC), los resultados fueron integrados a un análisis detallado de hidrocarburos (DHA) mediante el cual se estima dicha propiedad (Côcco *et al.*, 2005). La presión de vapor de Reid (PVR) fue obtenida a 37.8°C en un equipo Koehler de acuerdo con la norma ASTM D323-08. Finalmente, el poder calorífico se determinó con una bomba calorimétrica del tipo isoperibol de Parr conforme a la norma ASTM D5865-12.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Cualitativo

La Figura 1 presenta los espectros de IR de mezclas gasolina-etanol en la región de 4000 a 2500 cm^{-1} . Los resultados muestran cinco bandas asociadas a estas mezclas (3650, 3320, 2970, 2920 y 2870 cm^{-1}). En general, se observa que la intensidad de estas bandas se incrementa cuando el etanol es incorporado a la mezcla. La banda a 3650 cm^{-1} pertenece al alargamiento libre del enlace O-H (Lob *et al.*, 1998), mientras que la banda a 3320 cm^{-1} es asociada a la vibración inter-molecular O-H (Castro & Vázquez, 2009). Ambas bandas muestran un incremento en su intensidad y área bajo la curva conforme crece la concentración de etanol en la mezcla.

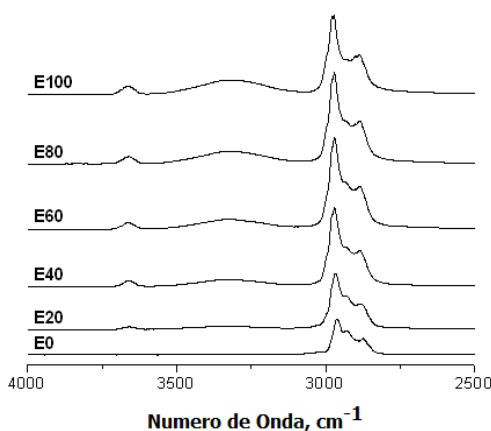


Fig. 1: Espectros de IR de mezclas gasolina-etanol en la región de 4000 a 2500 cm^{-1} .

Por otro lado, las bandas a 2970 y 2870 cm^{-1} son asociadas al alargamiento asimétrico y simétrico del grupo metilo (CH_3 -), respectivamente (Fernández *et al.*, 2008). Los resultados muestran que cuando el etanol es incorporado a la mezcla la intensidad de ambas bandas se incrementa. Esto se debe a que el etanol presenta una mayor concentración de grupos metilo que la gasolina base, ya que su relación metil/metileno (CH_3 -/ $-\text{CH}_2-$) es igual a la unidad, mientras que la relación metil/metileno de la gasolina es menor a la unidad por tratarse de hidrocarburos que presentan cadenas de carbono en el rango entre 5 y 12, en donde normalmente coexiste un mayor número de grupos metileno comparado con los grupos metilo. Consecuentemente, al incrementarse la concentración de alcohol en la mezcla, disminuye la concentración de grupos metileno (2920 cm^{-1} , alargamiento asimétrico de grupos metileno).

La Figura 2 presenta los espectros de IR de mezclas gasolina-etanol en la región de 1650 a 850 cm^{-1} . De manera similar al análisis anterior, cuando el alcohol es incorporado a la mezcla, se observa un incremento en la intensidad de las bandas asociadas a grupos metilo (1465 y 1380 cm^{-1}). Esto confirma la presencia de una

mayor concentración de grupos metilo en el etanol comparado con la gasolina base. Además, se observa un aumento en la intensidad de las bandas a 1250, 1090 y 1050 cm^{-1} cuando el etanol se adiciona a la mezcla. Previamente, Garrigues *et al.* (1997) reportaron que estas bandas pertenecen a un alcohol, principalmente la banda a 1050 cm^{-1} (alargamiento del enlace C-O), la cual es característica de alcoholes primarios como el etanol (Lob *et al.*, 1998). Finalmente, las bandas a 980 y 880 cm^{-1} muestran un aumento en su intensidad conforme se incorpora el etanol a la mezcla debido a que dichas bandas representan a las vibraciones C-O y O-H, respectivamente (Lob *et al.*, 1998).

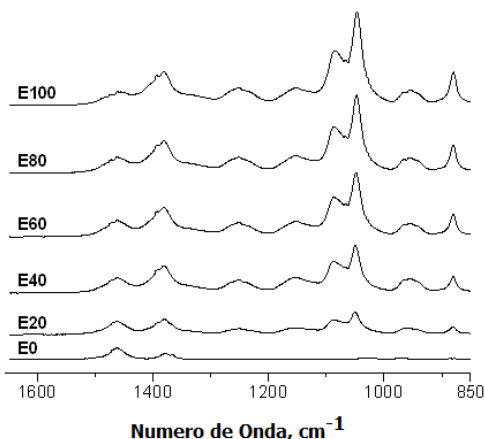


Fig. 2: Espectros de IR de mezclas gasolina-etanol en la región de 1650 a 850 cm^{-1} .

Análisis Cuantitativo

Los datos experimentales de IR fueron utilizados para obtener modelos matemáticos que predicen algunas propiedades de mezclas gasolina-etanol como número de octano, poder calorífico y presión de vapor. Para lograr lo anterior, se desarrolló la siguiente metodología: (i) se analizó el espectro en la región de 4000 a 850 cm^{-1} , (ii) se realizó la corrección de línea base, (iii) se utilizó una función Lorentziana para llevar a cabo la deconvolución del área que presenta cada una de las bandas del espectro (3650, 3320, 2970, 2920, 2870, 1465, 1380, 1250, 1150, 1090, 1050, 980 and 880 cm^{-1}), (iv) se determinó el área de cada banda y el área total del espectro. La Figura 3 muestra la deconvolución de áreas para la mezcla E40.

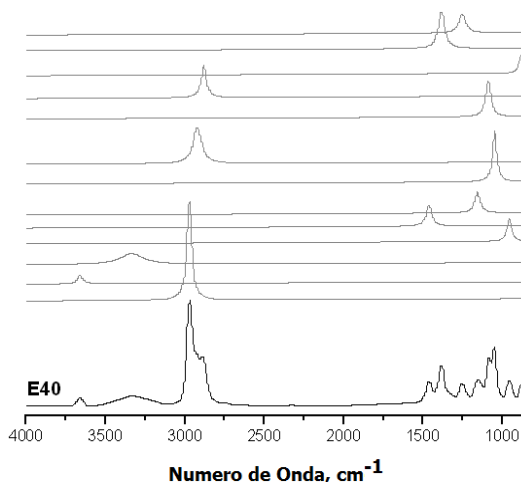


Fig. 3: Deconvolución de áreas del espectro IR que presenta la mezcla E40.

El área bajo la curva de la banda a 1050 cm^{-1} (A_{1050}) fue normalizada en presencia del área total de las bandas que presenta cada espectro (A_T), obteniendo así un factor F_{CO} , el cual es utilizado para representar el efecto del etanol en la mezcla (ver ecuación 1).

$$F_{CO} = \frac{A_{1050}}{A_T} \quad (1)$$

El Factor F_{CO} y los valores experimentales de número de octano (NO), poder calorífico (H_M) y presión de vapor (PVR), fueron graficados para analizar la tendencia factor-propiedad y establecer así un modelo matemático capaz de predecir cada una de estas propiedades en función del factor F_{CO} . El valor de los parámetros presentes en cada modelo fue determinado mediante un ajuste, para lo cual se utilizó el método de minimización de Powell (1964). A continuación se presentan los modelos propuestos para la estimación de número de octano, poder calorífico y presión de vapor de mezclas gasolina-etanol (ecuaciones 2, 3 y 4):

$$NO = 130.7 F_{CO} + 80.6 \quad (2)$$

$$PVR = -602.5 F_{CO}^2 + 54.4 F_{CO} + 6.3 \quad (3)$$

$$H_M = -64330 F_{CO}^2 - 17340 F_{CO} + 10200 \quad (4)$$

La función objetivo del método de minimización utilizado en este estudio fue el factor de determinación R^2 . Este factor presenta valores de 0.9943, 0.9985 y 0.9822 para el ajuste de número de octano, poder calorífico y presión de vapor, respectivamente (Figura 4). Este alto grado de ajuste es comparable con los estudios de Figueiredo *et al.* (2007) para la predicción de propiedades de gasolina usando el método de mínimos cuadrados parciales (PLS) y Brudzewski *et al.* (2006) para la predicción de número de octano de gasolina utilizando redes de inteligencia artificial.

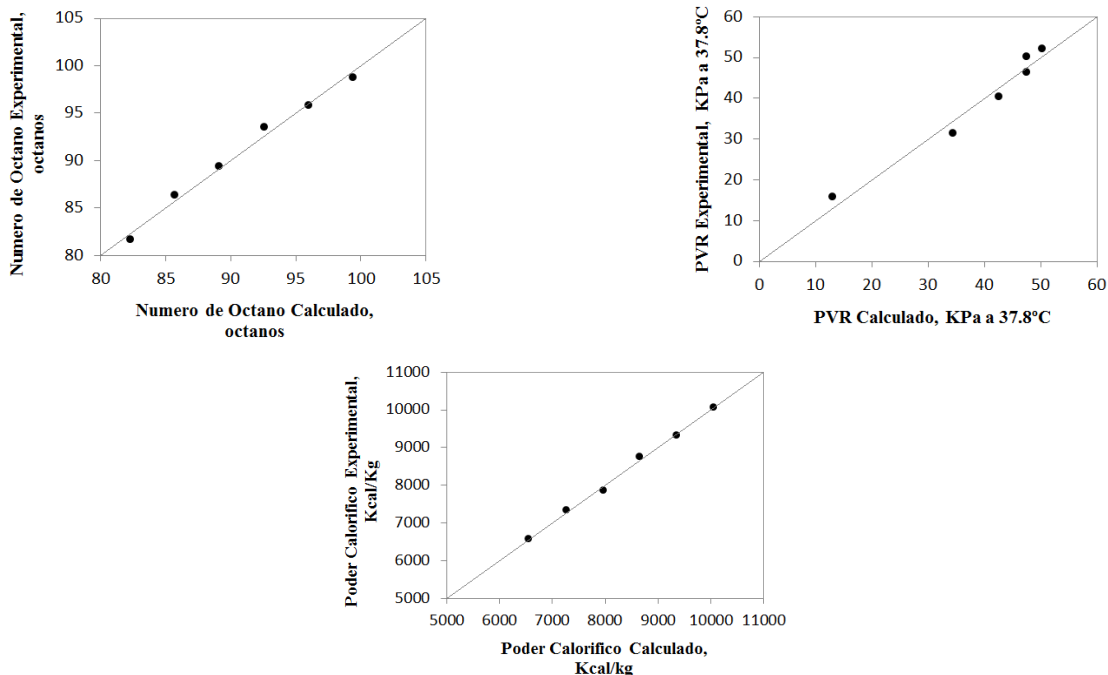


Fig. 4: Análisis de paridad (experimental vs calculado) de propiedades de mezclas gasolina-etanol.

Para complementar el análisis anterior, se determinó el error promedio absoluto (MAPE) que presenta cada uno de los modelos evaluados (ecuación 5).

$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{V_{i_{exp}} - V_{i_{calc}}}{V_{i_{exp}}} \right| \quad (5)$$

En donde, $V_{i_{exp}}$ representa el valor experimental, mientras que $V_{i_{calc}}$ el valor calculado y n el número de datos experimentales utilizados en cada evaluación. El valor MAPE para el modelo de predicción de número de octano, poder calorífico y presión de vapor fue 0.62, 0.61 y 7.83%, respectivamente. Los resultados revelan que el modelo de predicción de presión de vapor alcanza un menor grado de ajuste con los valores experimentales comparado con los modelos de predicción de número de octano y poder calorífico. Por lo tanto, es necesario obtener un mayor número de datos experimentales para mejorar dicho modelo de predicción.

Finalmente, en la Figura 5 se muestra el análisis de residuos entre los valores experimentales y calculados. Así, el rango de valores residuales para la predicción de número de octano, poder calorífico y presión de vapor fue -0.92/+0.75, -87.4/+107.6 y -2.67/+3.09, respectivamente. Aunque el rango de valores residuales para presión de vapor no es el mayor en términos numéricos (-2.67/+3.09), la desviación entre el valor experimental y calculado sí es mayor para esta propiedad en comparación con las otras propiedades consideradas en este estudio.

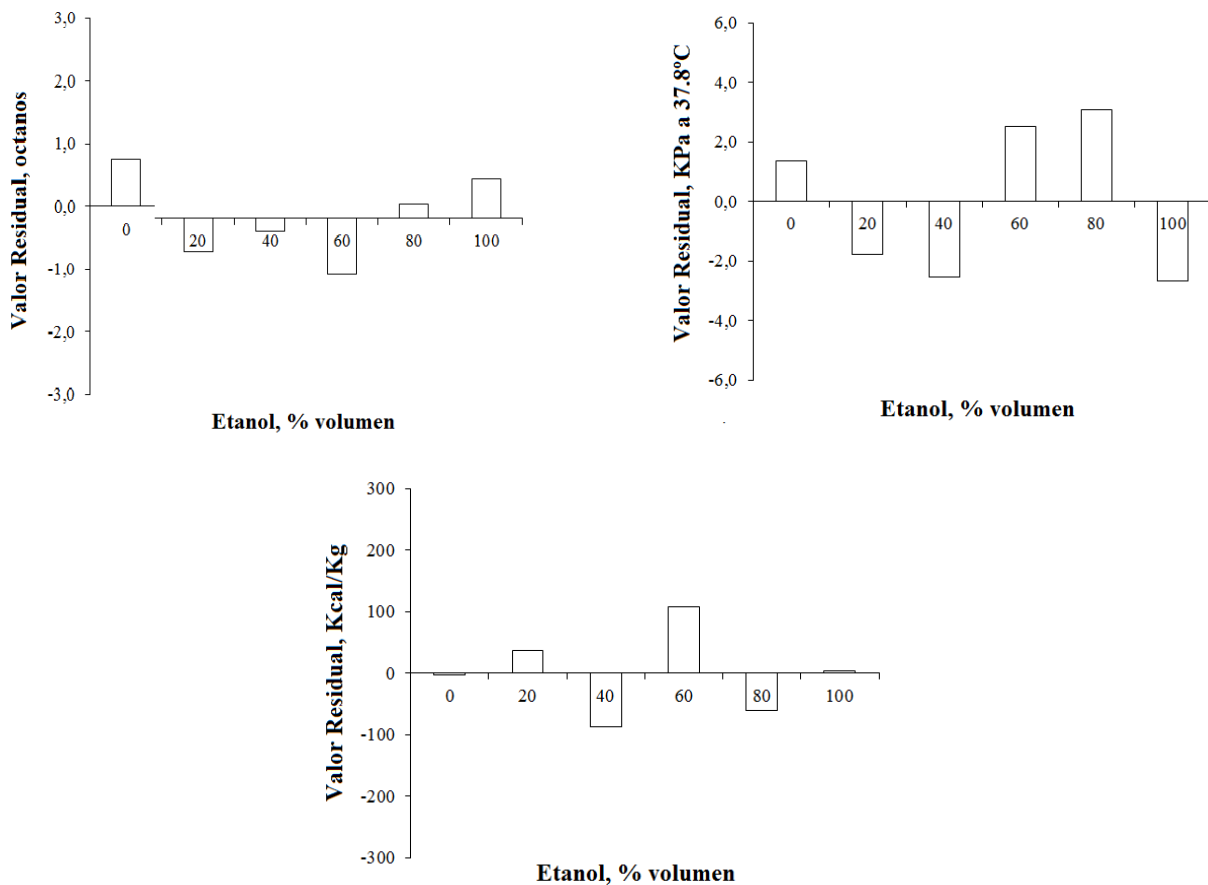


Fig. 5: Análisis de residuales de número de octano, presión de vapor y poder calorífico de mezclas gasolina-etanol.

En suma, la técnica de espectroscopia de infrarrojo puede ser útil para el estudio de mezclas gasolina-etanol debido a que este alcohol presenta una banda característica a 1050 cm^{-1} , la cual no presenta la gasolina base, y por tanto, puede ser utilizada para estudiar el efecto del etanol en la mezcla con gasolina.

CONCLUSIONES

La predicción de propiedades físicas y químicas de mezclas gasolina-etanol a partir de un análisis experimental por espectroscopia de infrarrojo fue realizada en este trabajo. A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- El etanol presenta una banda de absorción de infrarrojo a 1050 cm^{-1} , la cual es característica de este alcohol (no se observa en la gasolina base) y puede ser utilizada para la obtención de un factor que representa su efecto en la reformulación de una gasolina.
- Los modelos de predicción obtenidos en este trabajo alcanzan un alto grado de ajuste. Sin embargo, pueden ser mejorados mediante la inserción de un mayor número de datos experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del proyecto IPN-SIP-20121386.

REFERENCIAS

1. Andrade, J.M., Muniategui, S. & Prada, D. (1997). Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT-m.i.r. and PLS. *Fuel*, *76*, 1035-1042.
2. Balabin, R.M., Safieva, R.Z. & Lomakina, E.I. (2010). Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques. *Anal. Chim. Acta*, *671*, 27-35.
3. Brudzewski, K., Kesik, A., Kolodziejczyk, K., Zborowska, U. & Ulaczyk, J. (2006). Gasoline quality prediction using gas chromatography and FTIR spectroscopy: an artificial intelligence approach. *Fuel*, *85*, 553-558.
4. Cardona, C.A. & Sanchez, O.J. (2007). Fuel ethanol production: process design trenes and integration opportunities. *Bioresource Technol.*, *98*, 2415-2457.
5. Castro, L.V. & Vazquez, F. (2009). Fractionation and characterization of mexican crude oils. *Energy and Fuels*, *23*, 1603-1609.
6. Cooper, J.B., Wise, K.L., Groves, J. & Welch, W.T. (1995). Determination of octane numbers and Reid vapour pressure of commercial petroleum fuels using FT-Raman spectroscopy and partial least-squares regression analysis. *Anal. Chem.*, *67*, 4096-4100.
7. Cordeiro, T.C., Machado, G.B., Belchior, C.R., Colaco, M.J., Barros, J.E. & de Oliveira, D.G. (2012). Hydrous ethanol-gasoline blends – Combustion and emission investigations on a Flex-Fuel engine. *Fuel*, *97*, 796-804.
8. Côcco, L.C., Yamamoto, C.I. & von Meien, O.F. (2005). Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, *76*, 55-63.
9. Fernandes, H., Raymundo, I., Pasquin, C. & Rohwedder, J. (2008). Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: effect of gasoline composition. *Talanta*, *75*, 804-810.

10. Figueiredo, R.N., Harrop, R.K., Ugulino, M.C. & da Silva, E.C. (2007). Improvement of prediction ability of PLS models employing the wavelet packettransform: a case study concerning FT-IR determination of gasolina parameters. *Talanta*, *71*, 1136-1143.
11. Garrigues, J.M., Perez-Ponce, A., Garrigues, S. & de la Guardia, M. (1997). Direct determination of ethanol and methanol in liquids samples by means of vapor phase-Fourier transform infrared spectroscopy. *Vib. Spectroscopy*, *15*, 219-228.
12. Hartley, W.R., Englande, A.J. & Harrington, D.J. (1999). Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE). *Water Sci. Technol.*, *39*, 305-310.
13. Kolb, A. & Püttmann, W. (2006). Methyl tert-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany. *Env. Pollution*, *140*, 294-303.
14. Lob, A., Buenafe, R. & Abbas, N. (1998). Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. *Fuel*, *77*, 1861-1864.
15. Machado, G.B., Barros, J.E., Braga, S.L., Braga, C.V., Oliveira, E.J. & Da Silva, A.H. (2011). Investigations on surrogate fuels for high-octane oxygenated gasolines. *Fuel*, *90*, 640-646.
16. Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. 30 de Enero de 2006.
17. Powell, M.J.D. (1964). An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer J.*, *7*, 155-162.