



Ingeniería agrícola y biosistemas

ISSN: 2007-3925

ISSN: 2007-4026

Universidad Autónoma Chapingo

Benavides-Fajardo, José E.; Romero-Bastida, Mauricio;  
Perdomo, Felipe A.; Núñez-Santiago, María del Carmen  
Classical thermodynamic-based models for predicting physical properties of a biodiesel fuel  
Ingeniería agrícola y biosistemas, vol. 10, no. 1, 2018, January-June, pp. 13-32  
Universidad Autónoma Chapingo

DOI: <https://doi.org/10.5154/r.inagbi.2017.10.014>

Available in: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=688672142002>

- How to cite
- Complete issue
- More information about this article
- Journal's webpage in [redalyc.org](https://www.redalyc.org)

redalyc.org

Scientific Information System Redalyc

Network of Scientific Journals from Latin America and the Caribbean, Spain and Portugal

Project academic non-profit, developed under the open access initiative

# Classical thermodynamic-based models for predicting physical properties of a biodiesel fuel

## Modelos basados en termodinámica clásica para predecir las propiedades de biodiésel

José E. Benavides-Fajardo<sup>1</sup>; Mauricio Romero-Bastida<sup>1</sup>;  
Felipe A. Perdomo<sup>2</sup>; María del Carmen Núñez-Santiago<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Estudios de Posgrado e Investigación de ESIME-Culhuacán. Av. Santa Ana, núm. 1000, San Francisco Culhuacán, Delegación Coyoacán, Ciudad de México, C. P. 04430, MÉXICO.

<sup>2</sup>Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Departamento de Ingeniería Química. Carretera 4, núm. 22-61, Bogotá, C. P. 110311, COLOMBIA.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos. Carretera Yauatepec-Jojutla km 6.5, Calle Ceprobi, núm. 8, Col. San Isidro, Yauatepec, Morelos, C. P. 62570, MÉXICO.

\*Corresponding author: mnunez@ipn.mx, tel. (+52) 55 57 29 60 00, ext. 82509.

### Abstract

**Objective:** To obtain a model based on the classical Peng-Robinson equation of state to evaluate the initial thermodynamic expressions (first- and second-derivative properties) in biodiesel.

**Methodology:** A modified temperature dependence was used to transform the volume of the Peng-Robinson cubic equation of state to predict the thermophysical properties of biodiesel. The fuel studied is composed of five fatty acid methyl esters (methyl palmitate, stearate, oleate, linoleate and linolenate), which are the primary constituents of biodiesel.

**Results:** The results showed that the approach presented in this work can improve the prediction of second-order properties (isentropic bulk modulus, heat capacities and speed of sound) if the accuracy of the primary properties is maintained (vapor pressure and liquid density).

**Study limitations:** Biodiesel is highly corrosive and is used in mixtures with other fuels such as gasoline; however, the model is only applicable to the properties of biodiesel and not mixtures.

**Originality:** Two concepts in the Peng-Robinson equation are used: the  $\alpha(T)$  function and volume transformation. The second concept was implemented because second-order thermodynamic properties need accurate densities and derivatives with respect to the total volume. Additionally, the  $\alpha(T)$  function was selected through a systematic search among a wide range of reported correlations.

**Conclusions:** The proposed thermodynamic model can predict, with only a few experimental data, properties that have an impact on the representation of spray, atomization and combustion events in diesel engines.

**Keywords:**  
biofuel, Peng-Robinson  
equation, simulation,  
second-order properties.

### Resumen

**Objetivo:** Obtener un modelo basado en la ecuación clásica de estado de Peng-Robinson para evaluar las expresiones termodinámicas iniciales (propiedades de primera y segunda derivadas) en biodiésel.

**Metodología:** Se presentó una dependencia de temperatura modificada para la transformación del volumen de la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson, esto con el fin de predecir las propiedades termofísicas del biodiésel. El combustible estudiado está compuesto por cinco ésteres metílicos de ácidos grasos (palmitato, estereato, oleato, linoleato y linolenato de metilo), que son los constituyentes primarios del biodiésel.

**Resultados:** Los resultados mostraron que el enfoque presentado en este trabajo puede mejorar la predicción de las propiedades de segundo orden (el módulo de compresibilidad isentrópica, las capacidades caloríficas y la velocidad del sonido) si se mantiene la precisión de las propiedades primarias (presión de vapor y densidad del líquido).

**Limitaciones del estudio:** El biodiésel es altamente corrosivo, por lo que se emplea en mezclas con otros carburantes como las gasolinas; sin embargo, el modelo sólo es aplicable en las propiedades de biodiésel y no en mezclas.

**Originalidad:** Se utilizan dos conceptos en la ecuación de Peng-Robinson: la función  $\alpha(T)$  y la transformación del volumen. El segundo concepto se implementó porque las propiedades termodinámicas de segundo orden necesitan densidades y derivadas precisas respecto del volumen total. Adicionalmente, la función  $\alpha(T)$  se seleccionó a través de una búsqueda sistemática entre una amplia gama de correlaciones reportadas.

**Conclusiones:** El modelo termodinámico propuesto puede predecir, con sólo pocos datos experimentales, propiedades que tienen impacto en la representación de eventos de aspersión, atomización y combustión en motores diésel.

**Palabras clave:**  
biocombustible, Ecuación  
de Peng-Robinson,  
simulación, propiedades  
de segundo orden.

Please cite this article as follows (APA 6): Benavides-Fajardo, J. E., Romero-Bastida, M., Perdomo, F. A., & Núñez-Santiago, M. C. (2018). Classical thermodynamic-based models for predicting physical properties of a biodiesel fuel. *Ingeniería Agrícola y Biosistemas*, 10(1), 13-32. doi: 10.5154/r.inagbi.2017.10.014

Received: October 23, 2017 / Accepted: February 2, 2018.



Ingeniería Agrícola  
y Biosistemas

[www.chapingo.mx/revistas/inagbi](http://www.chapingo.mx/revistas/inagbi)

## Introduction

Biomass and biofuels in particular are nowadays considered as promising and sustainable alternative fuels due to their renewability, reduced toxic-gas emissions, and biodegradability. Direct use of vegetable oils in diesel engines has not been entirely successful due to poor properties such as low volatility, reactivity of the unsaturated molecules, and high viscosity, which can lead to coking on engine injectors, carbon deposits, and plugged orifices during prolonged engine performance. Transesterification reaction is the most often used method to improve these properties.

Any triglyceride feedstock present in the vegetable oils and animal fats (including algal lipids) can be transesterified to produce the commonly named biodiesel, which is defined as an oxygenated fuel comprised of monoalkyl esters of long chain fatty acids and is designated by the American Society of Testing Materials (ASTM, 2005) as B100.

The most common alcohol used in biodiesel production is methanol, and it is therefore said that biodiesel is comprised of a mixture of fatty acid methyl esters (FAMES). In addition, FAME distribution in biodiesel depends directly on fatty acid profiles that were present in the source material employed in their synthesis. The most common fatty esters contained in biodiesel (Figure 1) are those obtained from palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acid. This holds for most biodiesel feedstocks, such as soybean, sunflower, canola, palm and peanut oils (Knothe, 2010).

Several studies have been aimed at establishing a heuristic relation between fuel properties and fatty acid molecular structure and composition (Schönborn, Landommatos, Williams, Allan, & Rogerson, 2009). Accordingly, the variability of the biodiesel feedstock (presence or absence of any FAME as well as the amount) will generate differences in biodiesel molecular structure. These differences lead to distinctive patterns in fuel energy release rates and pollutant formation. The experimental measure of such properties for all types and possibilities of biodiesel fuel blends is both impractical and expensive. The experimental data needed to develop thermodynamic models are, however, very scarce for complex and large molecules such as biodiesel ones, and experimental measures are extremely costly and time consuming. Thermodynamic models afford a simple and immediate way to predict the physical properties of biodiesel fuels (Csernica & Hsu, 2011; Huber, Lemmon, Kazakov, Ott, & Bruno, 2009; Olivera, Ribeiro, Queimada, & Coutinho, 2011; Olivera, Teles, Queimada, & Coutinho, 2009). However, we consider that a molecular-based cubic equation of state (EOS) is necessary for a better approach to thermodynamical properties.



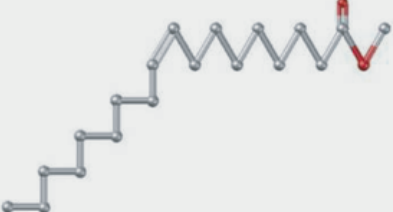


## Introducción

Actualmente, la biomasa y los biocombustibles se consideran combustibles alternativos prometedores y sostenibles debido a su renovabilidad, reducción de emisión de gases tóxicos y biodegradabilidad. El uso directo de aceites vegetales en motores diésel ha sido poco exitoso debido a sus propiedades: baja volatilidad, reactividad de las moléculas insaturadas y alta viscosidad, que pueden provocar coquización en los inyectores del motor, depósitos de carbón y orificios taponados durante el funcionamiento prolongado del motor. La reacción de transesterificación es el método más utilizado para mejorar dichas propiedades.

Cualquier materia prima de triglicéridos presentes en los aceites vegetales y las grasas animales (incluidos los lípidos de algas) se puede transesterificar para producir biodiésel; el cual se define como un combustible oxigenado compuesto de mono-alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga, y está designado por la *American Society of Testing Materials* (ASTM, 2005) como B100.

El alcohol más usado en la producción de biodiésel es el metanol, por lo que se dice que está compuesto por una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES, por sus siglas en inglés). Además, la distribución de los FAMES en dicho combustible depende directamente de los ácidos grasos que están presentes en el material empleado en su síntesis. Los ésteres grasos más comunes en el biodiésel (Figura 1) son los que se obtienen del ácido palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linoléico. Esto es válido para la mayoría de las materias primas del biodiésel, como los aceites de soya, girasol, canola, palma y cacahuete (Knothe, 2010).

Varios estudios se han orientado a establecer una relación heurística entre las propiedades del combustible, y la composición y estructura molecular de los ácidos grasos (Schönborn, Landommatos, Williams, Allan, & Rogerson, 2009). En este sentido, se ha observado que la variabilidad de la materia prima del biodiésel (presencia o ausencia de cualquier FAME, así como la cantidad) generará diferencias en la estructura molecular de este combustible. Estas diferencias conducen a patrones distintivos en las tasas de liberación de energía del combustible y la formación de contaminantes. La medición experimental de tales propiedades, para todos los tipos y mezclas de biodiésel, es impráctica y costosa. Por otra parte, los datos experimentales necesarios para desarrollar modelos termodinámicos son escasos para grandes moléculas complejas; no obstante, dichos modelos ofrecen una manera simple e inmediata de predecir las propiedades físicas del biodiésel (Csernica & Hsu, 2011; Huber, Lemmon, Kazakov, Ott, & Bruno, 2009; Olivera, Ribeiro, Queimada, & Coutinho, 2011; Olivera, Teles,

FAME	Name / Nombre	Molecular design / Diseño molecular
MEC 16:0	Methyl palmitate hexadecanoate / Palmitato de metilo hexadecanoato	
MEC 18:0	Methyl stearate octadecanoate / Estearato de metilo octadecanoato	
MEC 18:1	Methyl oleate cis-9-octadecenoate / Oleato de metilo cis-9-octadecanoato	
MEC 18:2	Methyl linoleate 9-cis, 12-cis-octadecadienoate / Linoleato de metilo 9-cis, 12-cis-octadecadienoato	
MEC 18:3	Methyl linolenate cis,cis, cis-9,12,15-octadecatrienoate / Linolenato de metilo cis,cis,cis-9, 12,15-octadecatrienoato	

**Figure 1. Predominant fatty acid methyl ester (FAME) compounds in the most common biodiesel feedstocks.**

**Figura 1. Compuestos de ésteres metálicos de ácidos grasos (FAMES) predominantes en las materias primas más comunes de biodiésel.**

The Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) approach (Chapman, Gubbins, Jackson, & Radosz, 1990; Perdomo, Perdomo, Millán, & Aragón, 2014) provides an EOS that takes into account the anisotropies of the fluid, both due to molecular shape and directional forces. The SAFT-VR approach (Gil-Villegas, Galindo, Whitehead, Jackson, & Burgess, 1997), wherewith fluids are modeled as chains of tangentially bonded hard spheres interacting with potentials of variable range, has also been used to model the vapor-liquid equilibria of three FAME biodiesel compounds (Perdomo & Gil-Villegas, 2010), modelling each FAME as a chain of spherical segments that can associate due to the presence of short-ranged attractive sites. These sites, as well as the intermolecular interaction among three monomer segments, were modeled by square-well potentials of variable range.

The same approach was implemented to model biodiesel blends using a corresponding mixing rule in the SAFT-VR approach and a cross-binary parameter among species for the unlike energy parameter, making it possible to determine isochoric heat capacities, speed

Queimada, & Coutinho, 2009). Sin embargo, se considera que una ecuación cúbica de estado (ECE), de base molecular, es necesaria para lograr una aproximación superior de las propiedades termodinámicas.

El enfoque de la Teoría Estadística de Fluidos Asociativos (SAFT, por sus siglas en inglés) (Chapman, Gubbins, Jackson, & Radosz, 1990; Perdomo, Perdomo, Millán, & Aragón, 2014) proporciona una ECE que toma en cuenta las anisotropías del fluido, debidas tanto a la forma molecular como a fuerzas direccionales. El enfoque SAFT-VR (Gil-Villegas, Galindo, Whitehead, Jackson, & Burgess, 1997), mediante el cual los fluidos son modelados como cadenas de esferas duras unidas tangencialmente que interactúan con potenciales de rango variable, se ha utilizado para modelar el equilibrio líquido-vapor de tres compuestos de FAMES del biodiésel (Perdomo & Gil-Villegas, 2010); los cuales pueden asociarse debido a la presencia de sitios de atracción de corto alcance. Dichos sitios, así como la interacción intermolecular entre segmentos de tres monómeros, se modelaron por potenciales de pozo cuadrado de rango variable.

of sound as well as the phase diagram of binary and ternary FAME mixtures (Perdomo & Gil-Villegas, 2011). In spite of the aforementioned rigorous approaches, classical EOS have been successfully applied in the chemical industry to describe the thermodynamic properties of a wide range of pure fluids and mixtures. Although it is known that classical EOS fail in the description of second-derivative thermodynamic properties and are thus usually applied only for phase equilibrium calculations, their simplicity and wide applicability have justified continued efforts in their improvement.

In this study, we propose a model based on the classical Peng-Robinson equation of state (PR-EOS) (Peng & Robinson, 1976) in order to evaluate the departure thermodynamic expressions (first- and second-derivative properties) in biodiesel fuels. To achieve this goal, the herein developed approach uses two concepts that have been commonly applied to the PR-EOS: the temperature dependent function  $\alpha(T)$  and the translated volume. In the first case an exponential  $\alpha(T)$  function, proposed by Gasem, Gao, Pan, and Robinson (2001), was implemented in order to improve vapor pressure prediction in pure FAMES. It is important to highlight that the selection of the temperature function was the result of a systematic search among a wide range of correlations reported in the literature. The translated volume concept was implemented due to the fact that second-order thermodynamic properties need accurate densities and derivatives with respect to the total volume, and the original  $\alpha(T)$  function has no significant influence on the description of volumetric properties.

## Materials and methods

### Model development

The methodology used for modeling biodiesel systems is based on the classical volume-translated PR-EOS (VTPR-EOS) (Equation 1) (Ahlers & Gmejling, 2001; González-Pérez, Coquelet, Paricard, & Chapoy, 2017; Peng & Robinson, 1976).

$$P = \frac{RT}{(v+c-b)} - \frac{a}{(v+c)+(v+c+b)+b(v+c-b)} \quad (1)$$

Where:

$$a(T) = a(T_c, P_c) \alpha(T) \quad (2)$$

$$b(T) = b(T_c, P_c)$$

and

$$a(T_c, P_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3)$$

$$b(T_c, P_c) = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

El enfoque anterior también se implementó en el modelado de mezclas de biodiésel, utilizando la regla de mezclado correspondiente y un parámetro de interacción binaria entre especies para la energía diferencial. Con lo anterior, es posible determinar las capacidades térmicas isocóricas, la velocidad del sonido y el diagrama de fases de mezclas de FAMES binarias y ternarias (Perdomo & Gil-Villegas, 2011). A pesar de lo riguroso del enfoque, las ECE clásicas han sido aplicadas con éxito en la industria química para describir las propiedades termodinámicas de una amplia gama de fluidos puros y mezclas. Las ECE se emplean sólo para estimaciones del equilibrio de fase, ya que se sabe que éstas fallan en la descripción de las propiedades termodinámicas de la segunda derivada; sin embargo, su simplicidad y amplia aplicabilidad han justificado los esfuerzos continuos para su mejoramiento.

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue obtener un modelo basado en la ecuación clásica de estado de Peng-Robinson (PR-ECE) (Peng & Robinson, 1976) para evaluar las expresiones termodinámicas iniciales (propiedades de primera y segunda derivadas) en biodiésel. Para ello, se emplearon dos conceptos que se han aplicado comúnmente a la PR-ECE: la función  $\alpha(T)$  dependiente de la temperatura y la transformación del volumen. En el primer caso, se implementó la función  $\alpha(T)$  propuesta por Gasem, Gao, Pan, y Robinson (2001), para mejorar la predicción de la presión de vapor en FAMES puros. Es importante resaltar que la selección de la función  $\alpha(T)$  fue el resultado de una búsqueda sistemática de correlaciones reportadas en la literatura. Por su parte, el concepto de transformación del volumen se usó debido a que las propiedades termodinámicas de segundo orden necesitan densidades y derivadas precisas respecto del volumen total, y la función  $\alpha(T)$  original no tiene influencia significativa en la descripción de las propiedades volumétricas.

## Materiales y métodos

### Desarrollo del modelo

La metodología empleada para modelar los sistemas de biodiésel se basó en la PR-ECE de volumen trasladado (VTPR-ECE) clásica (Ecuación 1) (Ahlers & Gmejling, 2001; González-Pérez, Coquelet, Paricard, & Chapoy, 2017; Peng & Robinson, 1976).

$$P = \frac{RT}{(v+c-b)} - \frac{a}{(v+c)+(v+c+b)+b(v+c-b)} \quad (1)$$

Donde:

$$a(T) = a(T_c, P_c) \alpha(T) \quad (2)$$

$$b(T) = b(T_c, P_c)$$



$T_c$ ,  $P_c$ ,  $R$ , and  $v$  are the critical temperature, the critical pressure, the universal gas constant, and the molar volume respectively. The translation parameter  $c$  is defined as the difference between calculated and experimental volume at the considered reduced temperature ( $T_r$ ) and is obtained via the Rackett equation (Rackett, 1970):

$$c(T_c, P_c) = c_1 \frac{RT_c}{P_c} (c_2 Z_c - c_3) \quad (4)$$

where  $Z_c = P_c / R\rho_c T_c$  is a critical compressibility factor. Constants  $c_1$ ,  $c_2$ , and  $c_3$  have to be optimized for a particular biofuel mixture. The  $\alpha$ -function is a temperature-dependent model function that has been the subject of several studies in order to improve the precision of EOS. Many proposed  $\alpha$ -functions use either a high-order polynomial in the acentric factor or temperature to correlate vapor pressures more precisely. For this study, the  $\alpha$ -function proposed by Gasem et al. (2001) was selected:

$$\alpha(T_r, \omega) = \exp\{[A + BT_r][1 - T_r^{(C+D\omega+E\omega^2)}]\} \quad (5)$$

where  $\omega$  is the acentric factor that characterizes the non-sphericity of molecular interactions. Constants  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , and  $E$  also have to be optimized for the considered biodiesel compounds.

In order to estimate  $\omega$ , the group contribution method proposed by Constantinou, Gani, and O'Connell (1995), which does not need other primary properties for its determination, was implemented. Table 1 shows the primary and secondary groups needed to represent FAME biodiesel constituents. Once the framework is settled (groups and occurrences), the  $\omega$  is calculated as follows (Constantinou et al., 1995):

$$\omega = a_\omega \{ \ln[\sum N_i \omega_{1i} + A_\omega \sum M_j \omega_{2j} + c_\omega] \}^{(1/b_\omega)} \quad (6)$$

where  $a_\omega = 0.4085$ ,  $b_\omega = 0.5050$ , and  $c_\omega = 1.1507$  are universal constants,  $\omega_{1i}$  is the contribution of the type  $i$  first-order group which occurs  $N_i$  times and  $\omega_{2j}$  is the contribution of type  $j$  second-order group, which occurs  $M_j$  times. Both contributions are involved,  $A_\omega = 1$  (Constantinou et al., 1995).

### Fitting data

The complete parameter set  $\theta \equiv (A, B, C, D, E, c_1, c_2, c_3)$  was determined for each of the most commercially-used FAMES (Table 2) (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012), of which methyl palmitate (MEC 16:0) and methyl stearate (MEC 18:0) are saturated, and methyl oleate (MEC 18:1), methyl linoleate (MEC 18:2) and methyl linolenate (MEC 18:3) are unsaturated. For this, the proposed  $\alpha(T)$  function was fitted to the theoretical vapor pressure values of the experimental

y

$$a(T_c, P_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3)$$

$$b(T_c, P_c) = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$T_c$ ,  $P_c$ ,  $R$ , y  $v$  son la temperatura crítica, la presión crítica, la constante universal de los gases y el volumen molar, respectivamente. El parámetro de transformación  $c$  se define como la diferencia entre el volumen calculado y el experimental, ambos a la temperatura reducida ( $T_r$ ) considerada, y se obtiene mediante la ecuación de Rackett (1970):

$$c(T_c, P_c) = c_1 \frac{RT_c}{P_c} (c_2 Z_c - c_3) \quad (4)$$

donde  $Z_c = P_c / R\rho_c T_c$  es un factor de compresibilidad crítico. Las constantes  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  deben optimizarse para cada mezcla particular de biocombustible. Por su parte,  $\alpha$  es una función del modelo, dependiente de la temperatura, que ha sido objeto de varios estudios para mejorar la precisión de las ECE. Muchas  $\alpha$  propuestas utilizan un polinomio de orden alto en el factor acéntrico o la temperatura, para correlacionar las presiones de vapor de manera más precisa. Para este estudio, se seleccionó la  $\alpha$  propuesta por Gasem et al. (2001):

$$\alpha(T_r, \omega) = \exp\{[A + BT_r][1 - T_r^{(C+D\omega+E\omega^2)}]\} \quad (5)$$

donde  $\omega$  es el factor acéntrico que caracteriza la no esfericidad de las interacciones moleculares. Las constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  también se deben optimizar para los compuestos de biodiésel considerados.

Para estimar el  $\omega$ , se implementó el método de contribución de grupo propuesto por Constantinou, Gani, y O'Connell (1995), el cual no requiere de otras propiedades primarias. El Cuadro 1 muestra los grupos primario y secundario necesarios para representar los FAMES del biodiésel. Una vez que se establece el marco (grupos y ocurrencias), el  $\omega$  se calcula de la siguiente manera (Constantinou et al., 1995):

$$\omega = a_\omega \{ \ln[\sum N_i \omega_{1i} + A_\omega \sum M_j \omega_{2j} + c_\omega] \}^{(1/b_\omega)} \quad (6)$$

donde  $a_\omega = 0.4085$ ,  $b_\omega = 0.5050$  y  $c_\omega = 1.1507$  son constantes universales,  $\omega_{1i}$  es la contribución del grupo de primer orden de tipo  $i$  que ocurre  $N_i$  veces y  $\omega_{2j}$  es la contribución del grupo de segundo orden de tipo  $j$  que ocurre  $M_j$  veces. Ambas contribuciones están involucradas,  $A_\omega = 1$  (Constantinou et al., 1995).

### Ajuste de los datos

El conjunto completo de parámetros  $\theta \equiv (A, B, C, D, E, c_1, c_2, c_3)$  se determinó para cada uno de los FAMES

**Table 1. Group contribution information for estimating the acentric factor of the five biodiesel compounds considered in this work.****Cuadro 1. Información de contribución del grupo para la estimación del factor acéntrico de los cinco compuestos de biodiésel considerados en este trabajo.**

Group/Grupo	$\omega_{ii,2j}$	MEC 16:0		MEC 18:0		MEC 18:1		MEC 18:2		MEC 18:3	
		$N_i$	$M_j$	$N_i$	$M_j$	$N_i$	$M_j$	$N_i$	$M_j$	$N_i$	$M_j$
First order/ Primer orden											
CH <sub>3</sub>	0.29602	2		2		2		2		2	
CH <sub>2</sub>	0.14691	13		15		13		11		9	
CH=CH	0.25224	0		0		2		4		6	
CH <sub>2</sub> COO	0.75574	1		1		1		1		1	
Second order/ Segundo orden											
CH <sub>2</sub> -CH <sub>m</sub> =CH <sub>n</sub>	-0.0115		0		0		1		2		0

Source: Constantinou et al. (1995).

Fuente: Constantinou et al. (1995).

liquid-vapor equilibrium data corresponding to the FAMES studied by Rose and Supina (1961). The critical region was excluded from the parameter regression.

In classical optimization procedures, the relevant parameters are optimized either for liquid-vapor equilibrium or second-derivative properties, but not both simultaneously. Due to the known difficulty to calculate second-derivative properties by classical EOS, because of their direct dependence on the molecular structure of the fluid, the following relative least square objective function was used (Liang, Maribo-Mogensen, Thmosen, Yan, & Kontogeorgis, 2012):

$$\min F(\theta) = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{P_{vi}^{calc}(T, \theta) - P_{vi}^{exp}}{P_{vi}^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{v_i^{calc}(T, \theta) - v_i^{exp}}{v_i^{exp}} \right)^2 \quad (7)$$

where  $N_e$  are the number of experimental data points for vapor pressures  $P_{vi}^{calc}$  and  $P_{vi}^{exp}$  (calculated and experimental), while  $v_i^{calc}$  and  $v_i^{exp}$  are the speed of sound values, both parameters at a given temperature. The inclusion of this last property in the optimization function is necessary to correctly calculate second-derivative properties for FAME mixtures.

To determine an optimal multiparameter set, a hybrid minimization method was implemented, combining global-search and local-search algorithms. Additionally, an iterative procedure was used to obtain the most adequate values: 1) the values of the pure component parameters were estimated with the original values ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) proposed by Dietrichs, Rarey, and Mehling (2006), 2) a regression was performed on the coefficients A to E in the modified  $\alpha(T)$  function, 3) the pure component parameters were estimated with new values ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ), and 4) steps 1 to 3 were repeated until the desired convergence was obtained.

más empleados comercialmente (Cuadro 2) (Hoekman, Broch, Robbins, Cenicerros, & Natarajan, 2012); de los cuales el metil palmitato (MEC 16:0) y el estearato de metilo (MEC 18:0) son saturados, y el oleato de metilo (MEC 18:1), el linoleato de metilo (MEC 18:2) y el linolenato de metilo (MEC 18:3) son insaturados. Para ello, se ajustó la función  $\alpha(T)$  propuesta a los valores teóricos de presión de vapor de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor correspondientes a los FAMES estudiamos por Rose y Supina (1961). La región crítica se excluyó de la regresión de los parámetros.

En los procedimientos de optimización clásicos, los parámetros relevantes se optimizan ya sea para el equilibrio líquido-vapor o para las propiedades de segunda derivada, pero no ambos simultáneamente. Debido a la dificultad para calcular las propiedades de la segunda derivada mediante la ECE clásica, por su dependencia directa con la estructura molecular del fluido, se empleó la siguiente función objetivo relativa de mínimos cuadrados (Liang, Maribo-Mogensen, Thmosen, Yan, & Kontogeorgis, 2012):

$$\min F(\theta) = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{P_{vi}^{calc}(T, \theta) - P_{vi}^{exp}}{P_{vi}^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{v_i^{calc}(T, \theta) - v_i^{exp}}{v_i^{exp}} \right)^2 \quad (7)$$

donde  $N_e$  son el número de datos experimentales para las presiones de vapor  $P_{vi}^{calc}$  y  $P_{vi}^{exp}$  (calculada y experimental), mientras que  $v_i^{calc}$  y  $v_i^{exp}$  son los valores de la velocidad del sonido, ambos parámetros a una temperatura dada. La inclusión de esta última propiedad en la función de optimización es necesaria para calcular correctamente las condiciones de la segunda derivada para las mezclas de FAMES.

Para determinar un conjunto multiparámetro óptimo, se implementó un método de minimización híbrido,

**Table 2. Parameter set  $\theta$  for the five fatty acid methyl esters considered.****Cuadro 2. Grupo de parámetros  $\theta$  para los cinco ésteres metílicos de ácidos grasos considerados.**

	MEC 16:0	MEC 18:0	MEC 18:1	MEC 18:2	MEC 18:3
A	1.9904	2.6131	2.3646	4.4464	1.9303
B	0.9278	0.9356	0.0043	0.5957	0.0014
C	0.0906	0.6382	0.2285	0.6195	0.0017
E	0.4376	0.2930	0.3522	0.9063	0.7524
D	0.0778	-0.5060	-0.0027	-1.1680	-0.0383
$c_1$	-0.3921	-0.2942	-0.4221	-0.2302	-0.2881
$c_2$	1.6488	1.7821	1.3134	1.9822	1.7439
$c_3$	0.0981	0.0146	0.0154	0.0321	0.0048

The simplex method was used to reduce the convergence domain, and then the Levenberg-Marquardt pseudo-second order method (Nocedal & Wright, 2000) was applied until the function gradient attained its minimum value, that is:

$$\|\nabla F(\theta)\| \approx 0 \quad (8)$$

In order to verify the optimal parameter fitting, the saturation vapor pressure curves, representing  $P$  vs  $T$  and the Clausius-Clapeyron model, were constructed for each FAME.

### Modeling thermophysical properties in biodiesel systems

This section presents the expressions and numerical procedures for calculating the key properties required in the study of fuel quality, combustion, and injection system design in engines.

**Boiling point:** at atmospheric pressure and called normal boiling point, it is the basis for predicting the critical properties and those dependent on temperature, such as vapor pressure, density, latent heat of vaporization, viscosity, and surface tension, which are required for biodiesel combustion modeling (Yuan, Hansen, & Zhang, 2003), but the wide temperature ranges required for these properties make it difficult to experimentally measure them. Therefore, the accurate boiling points of the pure fatty acid esters and their biodiesel mixtures are useful for predicting fuel properties and are consequently important for combustion modeling.

**Vapor pressure in pure biodiesel compounds:** a simple procedure can be implemented in order to satisfy the liquid-vapor equilibrium criteria and estimate the vapor pressure at some constant temperature. First, it is necessary to estimate an initial approximation of the pressure value  $P^k$  with a lower value than the critical pressure, and then recalculate it using the recurrence relation:

combinando algoritmos de búsqueda global y búsqueda local. Además, se empleó un procedimiento iterativo para obtener los valores más adecuados: 1) se estimaron los valores de los parámetros del componente puro con los valores originales ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) propuestos por Dietrichs, Rarey, y Mehling (2006), 2) se realizó una regresión con los coeficientes A a E en la función  $\alpha(T)$  modificada, 3) se estimaron los parámetros del componente puro con nuevos valores ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) y 4) se repitieron los pasos 1 a 3 hasta que se obtuvo la convergencia deseada.

Para reducir el dominio de la convergencia se utilizó el método simplex, posteriormente se aplicó el método de pseudo-segundo orden de Levenberg-Marquardt (Nocedal & Wright, 2000), hasta que el gradiente de la función alcanzó su valor mínimo, es decir:

$$\|\nabla F(\theta)\| \approx 0 \quad (8)$$

Para verificar el parámetro de ajuste óptimo, se construyeron curvas de presión de vapor saturado, representando  $P$  vs  $T$  y el modelo de Clausius-Clapeyron, para cada FAME.

### Modelado de las propiedades termofísicas en sistemas de biodiésel

Esta sección presenta las expresiones y los procedimientos numéricos para calcular las propiedades clave requeridas en el estudio de la calidad del biodiésel, su combustión y el diseño del sistema de inyección en motores.

**Punto de ebullición:** a presión atmosférica y llamado punto de ebullición normal, es la base para predecir las propiedades críticas y aquellas dependientes de la temperatura, tales como presión de vapor, densidad, calor latente de vaporización, viscosidad y tensión superficial; las cuales son necesarias para modelar la combustión del biodiésel (Yuan, Hansen, & Zhang, 2003). No obstante, los rangos amplios de temperatura requeridos para estas propiedades hacen que sea difícil medirlas experimentalmente. Por lo que, los puntos de



$$P^{k+1} = P^k \left( \frac{\phi^L(T, P^k)}{\phi^V(T, P^k)} \right) \quad (9)$$

where  $\phi$  is the fugacity coefficient. Further details are given in Appendix 1.

The vapor pressure in the fuel mixtures is also useful to assess the risk level in the different biodiesel production stages, as well as in its storage and transport.

**Liquid heat capacities:** it is a measure of the amount of energy required by a mol (or mass unit) of a substance to raise its temperature by a unit degree. It is of great importance in the design of industrial processes and engineering calculations (i.e., distillation, heat exchanger designs, estimation of reaction enthalpies as a function of temperature, thermodynamics of combustion analysis, etc.). Ignition and combustion in diesel engines are strongly influenced by the fuel spray, and this in turn is affected by heat capacities and heat of vaporization.

The heat capacities (Equation 10) of biodiesel systems can be calculated by two methodologies (Diedrichs, Rarey, & Mehling, 2006). The first one proceeds from the thermodynamic expressions that give a relation between measurable quantities and the entropy after applying the appropriate relations:

$$C_p = C_p^{id} - R + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{T}{2\sqrt{2}b} \ln \left[ \frac{(v+c) - (1-\sqrt{2})b}{(v+c) + (1+\sqrt{2})b} \right] \quad (10)$$

where  $C_p^{id}$  is the heat capacity under ideal conditions. The second methodology to calculate the heat capacities stems from its thermodynamical definition, i.e. from the change of enthalpy with the temperature (Appendix 2, Equation 29). Although straightforward, the results of this method are similar to those obtained with Equation 10; therefore, the latter ones are those herein reported.

**Speed of sound and isentropic bulk modulus.** Differences in physical properties between biodiesel and petroleum-based diesel fuel may change the engine's fuel injection timing and combustion characteristics (Schönborn et al., 2009; Tat & Van Gerpen, 2003) by altering both the combustion timing and rate. The properties that have the greatest effect on fuel injection timing are the speed of sound ( $v_s$ ; Liang et al., 2012) and the isentropic bulk modulus. In this work the values of the aforementioned key properties of biodiesel components and blends at temperature and pressure ranges most commonly encountered in injection system conditions are predicted.

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (11)$$

Once  $v_s$  is obtained, the isentropic bulk modulus ( $\beta$ ) is readily given by the following expression (Tat & Van Gerpen, 2003):

ebullición exactos de los ésteres de ácidos grasos puros y sus mezclas en biodiésel son útiles para predecir las propiedades del combustible y, consecuentemente, son importantes para modelar la combustión.

**Presión de vapor en compuestos puros de biodiésel:** se puede estimar a temperatura constante si se implementa un procedimiento sencillo para satisfacer los criterios de equilibrio líquido-vapor. Para ello, es necesario obtener una aproximación inicial del valor de presión  $P^k$  menor que la presión crítica, y luego recalcularlo con la relación de recurrencia:

$$P^{k+1} = P^k \left( \frac{\phi^L(T, P^k)}{\phi^V(T, P^k)} \right) \quad (9)$$

donde  $\phi$  es el coeficiente de fugacidad (más detalles se brindan en el Apéndice 1).

La presión de vapor en las mezclas de combustible también es útil para evaluar el nivel de riesgo en las diferentes etapas de producción de biodiésel, así como en su almacenamiento y transporte.

**Capacidad calorífica del líquido:** es una medida de la cantidad de energía requerida por un mol (o unidad de masa) de una sustancia para elevar su temperatura una unidad. Esta medida es de gran importancia en el diseño de procesos industriales y cálculos de ingeniería (como destilación, diseños de intercambio de calor, estimación de entalpías de reacción en función de la temperatura, análisis termodinámico de combustión, etc.). La ignición y la combustión en los motores diésel están fuertemente influenciadas por el combustible atomizado, y éste a su vez se ve afectado por las capacidades caloríficas y el calor de vaporización.

Las capacidades caloríficas (Ecuación 10) de los sistemas de biodiésel pueden calcularse mediante dos metodologías (Diedrichs, Rarey, & Mehling, 2006). La primera parte de las expresiones termodinámicas que dan una relación entre las cantidades medibles y la entropía después de aplicar las relaciones apropiadas:

$$C_p = C_p^{id} - R + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{T}{2\sqrt{2}b} \ln \left[ \frac{(v+c) - (1-\sqrt{2})b}{(v+c) + (1+\sqrt{2})b} \right] \quad (10)$$

donde  $C_p^{id}$  es la capacidad calorífica en condiciones ideales. Por su parte, la segunda metodología proviene de su definición termodinámica, es decir, del cambio de entalpía con la temperatura (Apéndice 2, Ecuación 29). Aunque simple y fácil de entender, los resultados de este método son similares a los obtenidos con la Ecuación 10; por lo que, éstos últimos son los que se reportan en este estudio.

**Velocidad del sonido y módulo de compresibilidad isentrópica.** Las diferencias en las propiedades físicas, entre el biodiésel y el diésel a base de petróleo, pueden cambiar el tiempo de inyección de combustible en el

$$\beta = \rho v_s^2 \quad (12)$$

### Multicomponent biodiesel system

In order to predict key physico-chemical properties in FAME mixtures, the classical one-fluid theory mixing rules defined by the following set of equations was implemented (Diedrichs et al., 2006; Peng & Robinson, 1976):

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i$$

where

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (14)$$

The coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  and  $c_i$  are calculated from Equations 2, 3 and 4, and  $x_i$  is the molar fraction in the liquid phase of component  $i$  in the considered mixture. To calculate vapor-liquid equilibria, specifically the bubble (or dew) point pressure ( $P^*$ ), the fugacity coefficient for component  $i$  in a FAMES mixture is written as (Peng & Robinson, 1976):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (Z + c_m - 1) - \ln(Z + c_m - 1) - \frac{A_{\text{cosm}}}{2\sqrt{2}B_{\text{cosm}}} \left[ \frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right] \times \ln \left[ \frac{z + c_m + (1 + \sqrt{2}) B_{\text{cosm}}}{z + c_m + (1 - \sqrt{2}) B_{\text{cosm}}} \right] \quad (15)$$

The molar fraction in the vapor phase of component  $i$  is expressed in terms of  $T$ ,  $P^*$ , and  $x_i$  as:

$$y_i(T, P^*, x_i) = \kappa_i x_i \quad (16)$$

where  $\kappa_i$  is the distribution coefficient denoted by:

$$\kappa_i = \frac{\hat{\phi}_i^L(T, P^*, x_i)}{\hat{\phi}_i^V(T, P^*, y_i)} \quad (17)$$

The  $P^*$  was obtained through a conventional Rachford-Rice procedure, without any assumption about the ideality in the FAME mixtures, which has been indeed made in several investigations (Yuan, Hansen, & Zhang, 2005); for this, the following equation was solved:

$$f(\psi) = 1 - \sum_{i=1}^c \kappa_i(T, P^*, x_i) x_i \approx 0 \quad (18)$$

where  $\psi$  represents the vaporized fraction in the system, which can take any value between 0 to 1. The iteration procedure was started by estimating the bubble point as:

$$P_0^* = \sum_{i=1}^c x_i P_i^{\text{sat}} \quad (19)$$

motor y las características de combustión (Schönborn et al., 2009; Tat & Van Gerpen, 2003). Las propiedades que tienen mayor efecto en el tiempo de inyección son la velocidad del sonido ( $v_s$ ; Liang et al., 2012) y el módulo de compresibilidad isentrópica. En este trabajo se predijeron los valores de dichas propiedades de los componentes y las mezclas de biodiésel, a los rangos de temperatura y presión más comunes en los sistemas de inyección.

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (11)$$

Una vez obtenida la  $v_s$ , el módulo de compresibilidad isentrópica ( $\beta$ ) se determinó mediante la siguiente expresión (Tat & Van Gerpen, 2003):

$$\beta = \rho v_s^2 \quad (12)$$

### Sistema multicomponente de biodiésel

Con el fin de predecir las propiedades físico-químicas de las mezclas de FAMES, se implementaron las reglas de mezclado de la teoría clásica de un fluido, las cuales están definidas por el siguiente conjunto de ecuaciones (Diedrichs et al., 2006; Peng & Robinson, 1976):

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i$$

donde:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (14)$$

Los coeficientes  $a_i$ ,  $b_i$  y  $c_i$  se calcularon a partir de las Ecuaciones 2, 3 y 4, y  $x_i$  es la fracción molar de la fase líquida del componente  $i$  en la mezcla considerada. Para calcular los equilibrios vapor-líquido, específicamente la presión en el punto de burbuja (o de rocío,  $P^*$ ), el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en una mezcla de FAMES se escribe como (Peng & Robinson, 1976):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (Z + c_m - 1) - \ln(Z + c_m - 1) - \frac{A_{\text{cosm}}}{2\sqrt{2}B_{\text{cosm}}} \left[ \frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right] \times \ln \left[ \frac{z + c_m + (1 + \sqrt{2}) B_{\text{cosm}}}{z + c_m + (1 - \sqrt{2}) B_{\text{cosm}}} \right] \quad (15)$$

Por su parte, la fracción molar en la fase vapor del componente  $i$  está expresada en términos de  $T$ ,  $P^*$  y  $x_i$  como:

$$y_i(T, P^*, x_i) = \kappa_i x_i \quad (16)$$

donde  $\kappa_i$  es el coeficiente de distribución denotado por:

$$\kappa_i = \frac{\hat{\phi}_i^L(T, P^*, x_i)}{\hat{\phi}_i^V(T, P^*, y_i)} \quad (17)$$

where  $P_i^{sat}$  is calculated with the procedure explained in Appendix 1.

All calculations were done in MatLab language Ver. 8.5 (Math Works Inc. Natick, Massachusetts, USA).

## Results and discussion

Table 3 shows the parameters of the Clausius-Clapeyron relation [ $\log P = \alpha + (\gamma/T)$ ] calculated from the model proposed in the fitting data section for the five methyl esters considered in this work, along with the corresponding experimental values reported previously (Scott, MacMillan, & Melvin, 1952). For all FAMES, excellent agreement was obtained with the reported experimental data in the considered temperature range. Besides corroborating the relevance of the modified PR-EOS for the considered FAMES, the presented results also foreshadow the correctness of the latent heat of vaporization value (Appendix 3, Equation 25, Table 5).

A good prediction in the vapor pressure and, consequently, in the heat of vaporization, is also necessary in order to have reasonable accuracy in second-derivative properties because it is directly related to the change in heat capacity in the vaporization region (Equation 20).

$$\frac{\partial \Delta h^v}{\partial T} = \frac{R}{T^2} \frac{\partial^2 \ln(P^{sup})}{\partial (\frac{1}{T})^2} = \Delta C_p = \Delta C_p^v - C_p^l \quad (20)$$

It is important to mention that the herein proposed model is the result of a systematic testing of various  $\alpha(T)$  functions previously reported in the literature and reviewed in Gasem et al. (2001). They found good approximations for the vapor pressure data obtained. However, they did not obtain a similar agreement for second-derivative properties, where high deviations in the speed of sound were remarkable.

La  $P^*$  se obtuvo a través de un procedimiento convencional de Rachford-Rice, sin ninguna suposición acerca de la idealidad en las mezclas de FAMES, lo cual se ha hecho en varias investigaciones (Yuan, Hansen, & Zhang, 2005); para ello se resolvió la siguiente ecuación:

$$f(\psi) = 1 - \sum_{i=1}^C \kappa_i(T, P^*, x_i) x_i \approx 0 \quad (18)$$

donde  $\psi$  representa la fracción vaporizada en el sistema, que puede tomar cualquier valor entre 0 y 1. El procedimiento de iteración comenzó estimando el punto de burbuja como:

$$P_0^* = \sum_{i=1}^C x_i P_i^{sat} \quad (19)$$

donde  $P_i^{sat}$  se calculó mediante el procedimiento explicado en el Apéndice 1.

Todos los cálculos se realizaron en el lenguaje MatLab Ver. 8.5 (Mathworks Inc. Natick, Massachusetts, EUA).

## Resultados y discusión

El Cuadro 3 muestra los parámetros de la relación de Clausius-Clapeyron [ $\log P = \alpha + (\gamma/T)$ ], calculados a partir del modelo propuesto en la sección de ajuste de datos para los cinco ésteres metílicos considerados en este trabajo, además de los valores experimentales reportados previamente (Scott, MacMillan, & Melvin, 1952). Para todos los FAMES, se obtuvo congruencia con los datos experimentales reportados en el rango de temperatura considerado. Además de corroborar la relevancia de la PR-ECE modificada para los FAMES, se observó que los resultados presentados también estiman con exactitud el valor del calor latente de vaporización (Apéndice 3, Ecuación 25, Cuadro 5).

Adicionalmente, es necesaria una predicción buena de la presión de vapor y, por consiguiente, del calor

**Table 3. Clausius-Clapeyron relation parameters of fatty acid methyl esters (FAMES) for the biodiesel compounds studied in this work, compared with the experimental data of Scott et al. (1952) with the corresponding deviation percent.**

**Cuadro 3. Parámetros de la relación de Clausius-Clapeyron de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) para los compuestos de biodiésel estudiados en este trabajo, comparados con los datos experimentales de Scott et al. (1952) y su porcentaje de desviación correspondiente**

FAME	$\alpha^1$	$\gamma$	$r^2$	Experimental data / Datos experimentales	Calculated data / Datos calculados	Deviation percent / Porcentaje de desviación
MEC 16:0	9.3431	-4,199.03	0.999	80,219.1	73,562	1.1
MEC 18:0	9.5402	-4,496.95	0.999	85,703.8	74,673	5.7
MEC 18:1	9.3945	-4,395.05	0.997	84,446.8	76,077	7.4
MEC 18:2	9.4120	-4,397.86	0.999	83,610.4	77,697	7.7
MEC 18:3	9.5566	-4,472.14	0.999	84,573.4	73,800	7.2

<sup>1</sup> $\alpha$  and  $\gamma$ : Clausius-Clapeyron constants.

<sup>1</sup> $\alpha$  y  $\gamma$ : constantes de Clausius-Clapeyron.

Figure 2 presents the speed of sound prediction for the five considered FAMES when only the  $\alpha(T)$  proposed by Soave is implemented without any volume correction. As can be readily seen, the predicted values are in strong disagreement with the experimental ones, in spite of good prediction in the vapor pressure. Additionally, for saturated FAMES, the presence of double bonds in the molecular structure renders the prediction very difficult, especially at low temperatures.

In order to address the aforementioned issues, the volume-translated modification was introduced to generate dependence in the vapor pressure curve with respect to the volume ( $\partial P/\partial \rho$ ), thus obtaining an agreement in both sets of variables (single and double derivatives) without losing predictive capability in the prediction of vapor pressure values.

Figures 3 and 4 present the predicted speed of sound and bulk modulus values, respectively. In spite of the deviations, especially in the high temperature regime, the improvement in the calculation of these properties is remarkable when the translated volume modification is incorporated, in comparison with those presented in Figure 2, with the advantage that the previously obtained parameter set compensates the predictions of the liquid vapor equilibrium and second-derivative properties. Thus, the key properties of the biodiesel fuel components can be predicted with the same set of values for all temperature and pressure regimes considered. This is a practical advantage of our proposal worth stressing.

It can be seen that, for the speed of sound, the average deviations of the theoretical values from the experimental ones for the FAMES with high

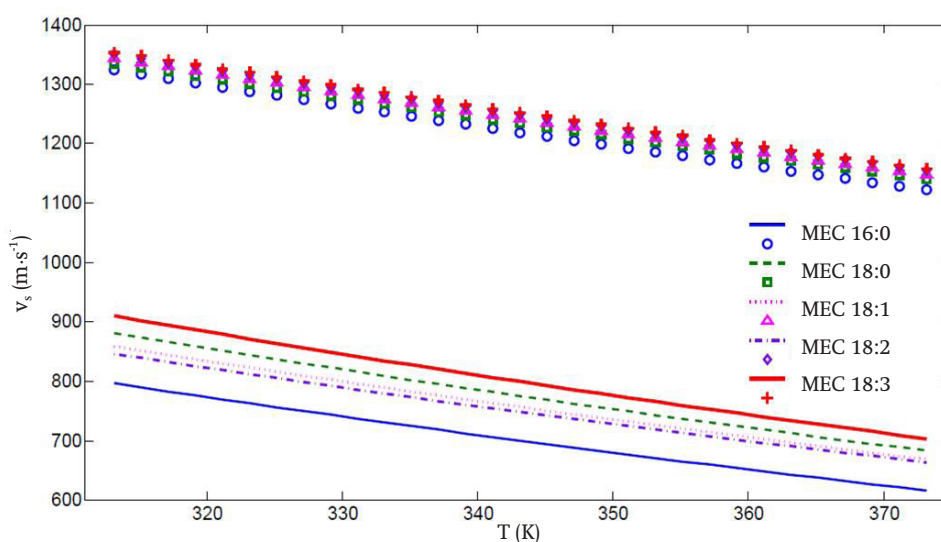
de vaporización para tener una precisión razonable en las propiedades de segunda derivada, ya que están directamente relacionada con el cambio en la capacidad calorífica en la región de vaporización (Ecuación 20).

$$\frac{\partial \Delta h^v}{\partial T} = \frac{R}{T^2} \frac{\partial^2 \ln(P^{vap})}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)^2} = \Delta C_p = \Delta C_p^v - C_p^l \quad (20)$$

Es importante mencionar que el modelo propuesto en este documento es el resultado de una prueba sistemática de varias funciones  $\alpha(T)$  reportadas en la literatura y revisadas por Gasem et al. (2001). Ellos encontraron buenas aproximaciones para los datos de presión de vapor obtenidos. Sin embargo, no obtuvieron una coincidencia similar para las propiedades de segunda derivada, donde fueron notorias las altas desviaciones en la velocidad del sonido.

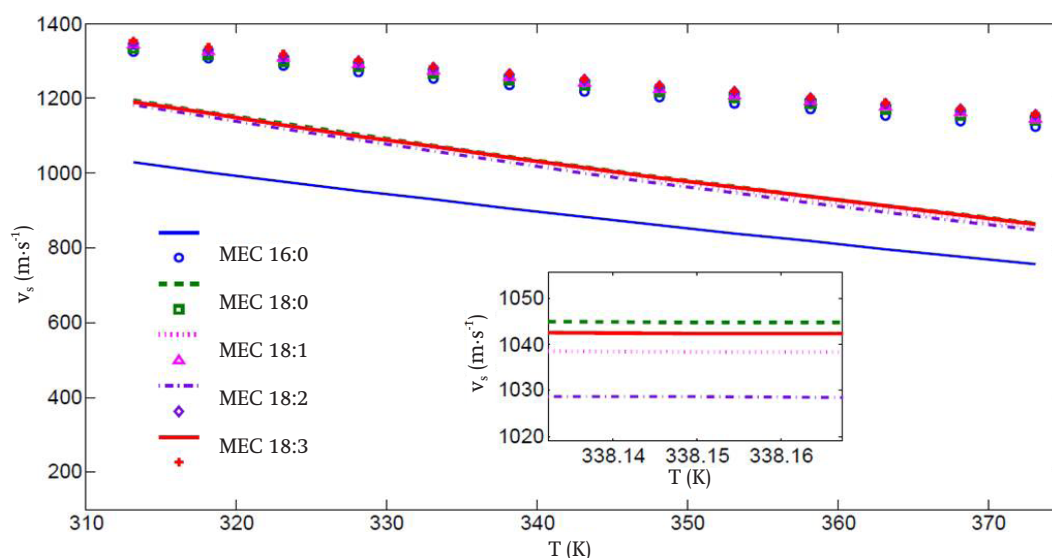
La Figura 2 presenta la predicción de la velocidad del sonido para los cinco FAMES cuando sólo se implementa la  $\alpha(T)$  propuesta por Soave sin ninguna corrección de volumen. Como se puede observar, los valores predichos están en desacuerdo con los experimentales, a pesar de la buena predicción de la presión de vapor. Además, para los FAMES saturados, la presencia de dobles enlaces en su estructura molecular hace que la predicción sea muy difícil, especialmente a bajas temperaturas.

Para abordar los problemas antes mencionados, se modificó la transformación del volumen traducido para generar dependencia en la curva de la presión de vapor con respecto al volumen ( $\partial P/\partial \rho$ ), obteniendo así congruencia en ambos conjuntos de variables (derivadas simples y dobles), sin perder capacidad predictiva en los valores de presión de vapor.



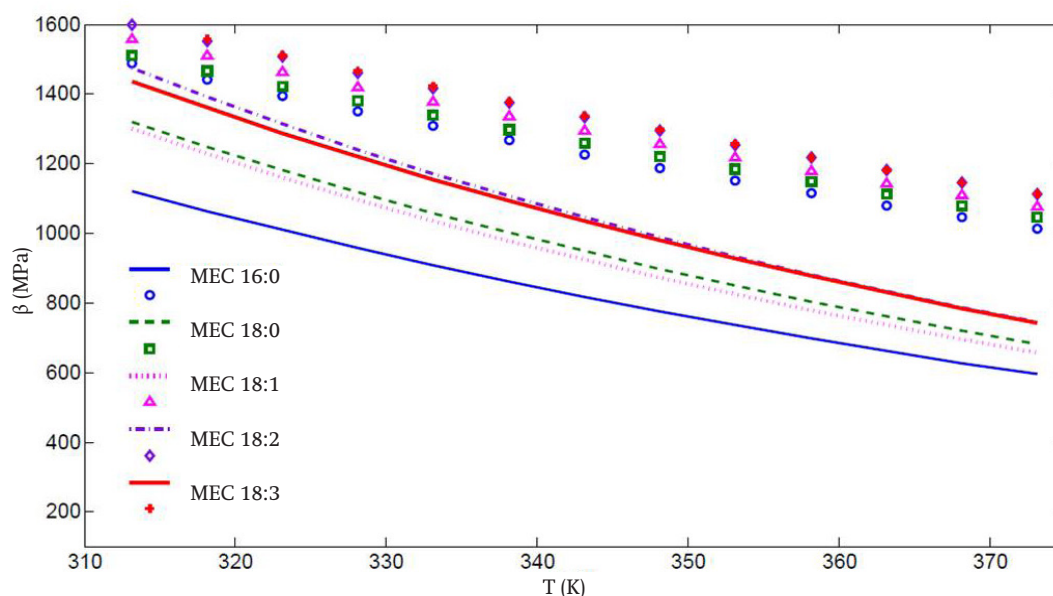
**Figure 2. Predicted speed of sound ( $v_s$ ) (lines) for all fatty acid methyl esters employing the Soave  $\alpha(T)$  function.**

**Figura 2. Velocidad del sonido ( $v_s$ ) predicha (líneas) para los ésteres metílicos de ácidos grasos utilizando la función  $\alpha(T)$  de Soave.**



**Figure 3.** Speed of sound ( $v$ ) vs temperature ( $T$ ) calculated for all considered fatty acid methyl esters, using the volume translated parameters. The inset presents the same data, but on a finer scale, in the high temperature region.

**Figura 3.** Velocidad del sonido ( $v$ ) vs temperatura ( $T$ ) calculada para todos los ésteres metílicos de ácidos grasos, usando los parámetros de la transformación del volumen. El recuadro interior presenta los mismos datos, pero en una escala más fina en la región de temperatura alta.



**Figure 4.** Isentropic bulk modulus ( $\beta$ ) vs temperature ( $T$ ) calculated for all fatty acid methyl esters, using the volume translated parameter.

**Figura 4.** Módulo de compresibilidad isentrópica ( $\beta$ ) vs temperatura ( $T$ ) calculada para todos los ésteres metílicos de ácidos grasos, usando el parámetro de transformación del volumen.

carbon number are of 14 and 21 % in the low and high temperature regimes, respectively. These results are clearly superior compared to those in Figure 2, wherein the corresponding deviations in the low and high temperature regimes are of 35 and 38 %. Also, in Figure 3, a more uniform behavior is obtained for all FAMES with high carbon numbers.

Las Figuras 3 y 4 presentan los valores predichos de la velocidad del sonido y el módulo de compresibilidad, respectivamente. A pesar de las desviaciones, especialmente en el régimen de temperatura alta, la mejora es notable cuando se incorpora la transformación del volumen, en comparación con los valores presentados en la Figura 2. Lo anterior con la



For the bulk modulus the aforementioned behavior is not observed, and there is an increasing deviation, from 17 to 29 %, of the theoretical values for all FAMES as temperature increases.

Once the optimum parameter set values were determined, the properties of real commercial biodiesels were calculated. For this, a single Van der Waals one-fluid theory mixing rule (Equations 13 and 14) was implemented to take into account the mixing effects when dealing with a multicomponent FAME system. Biodiesel from palm, soy and lard was analyzed; its composition was taken from Goodrum (2002), and the  $P^*$  results are reported in Figure 5, where the good agreement between our predictions (once the Rachord-Rice criteria are incorporated, Equation 18) and the experimental data taken from Goodrum (2002) can be readily seen. According to these results, it can be inferred that a single simple mixing rule is sufficient to consider the mixing effects in long-chained methyl esters.

The proposed model attains an appreciable improvement in the prediction of second-derivative properties like heat capacity (isochoric and isobaric), bulk modulus and speed of sound. It is important to remark that the accuracy of the prediction of liquid-vapor properties is kept with the same set of fitted

ventaja de que el conjunto de parámetros obtenido compensa las predicciones del equilibrio líquido-vapor y las propiedades de segunda derivada. De esta forma, las propiedades clave de los componentes del biodiésel se pueden predecir con el mismo conjunto de valores para todos los regímenes de temperatura y presión considerados. Esta es una ventaja práctica de lo reportado en este trabajo que vale la pena destacar.

Se puede observar que, para la velocidad del sonido, las desviaciones promedio de los valores teóricos contra los experimentales, para los FAMES con alto número de carbono, son de 14 y 21 % en el régimen de temperatura baja y alta, respectivamente. Estos resultados son claramente superiores en comparación con los de la Figura 2, en donde las desviaciones correspondientes en los regímenes de temperatura baja y alta son de 35 y 38 %, respectivamente. Además, en la Figura 3, se presenta un comportamiento más uniforme para todos los FAMES con altos números de carbono.

En la compresibilidad isentrópica no se observa el mismo comportamiento mencionado arriba, ya que existe una desviación creciente de 17 a 29 % para todos los FAMES, a medida que la temperatura aumenta.

Una vez que se determinaron los valores óptimos del conjunto de parámetros, se realizaron las estimaciones

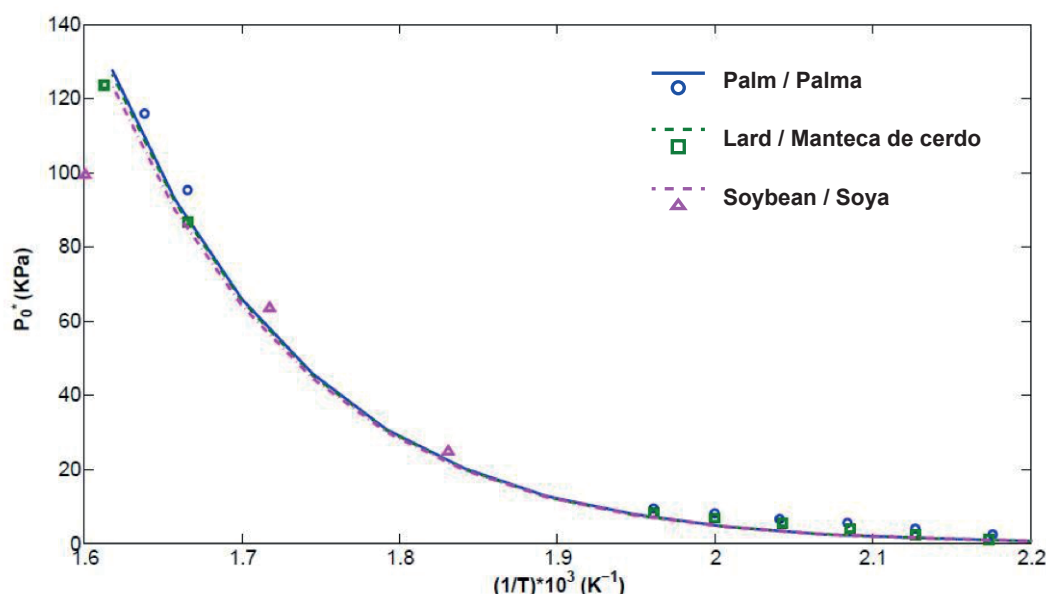


Figure 5. Predicted (lines) bubble point ( $P_0^*$ ) values vs inverse temperature ( $1/T$ ) for the commercial biodiesels obtained from palm oil, lard and soybean oil. Circles and squares correspond to predicted values from the Antoine equation reported in Yuan et al. (2005), and triangles to experimental values reported by Goodrum (2002).

Figura 5. Valores predichos (líneas) del punto de burbuja ( $P_0^*$ ) vs el inverso de la temperatura ( $1/T$ ), para los biodiésel comerciales obtenidos a partir de aceite de palma, manteca de cerdo y aceite de soya. Los círculos y cuadrados corresponden a los valores predichos de la ecuación de Antoine (Yuan et al., 2005), y los triángulos a los valores experimentales reportados por Goodrum (2002).

parameters. In addition, the model depends on very limited experimental information (only pure FAMES critical properties) and does not need other primary properties for its determination. Therefore, it can become a valuable tool for both the design of biodiesel injection systems and the interpretation of the combustion process.

## Conclusions

The obtained results reveal that classical EOS with only a single  $\alpha(T)$  modification cannot describe with acceptable accuracy both kinds of physico-chemical properties. However, fitting pure component parameters can significantly improve the speed of sound and bulk modulus predictions if experimental data are taken into account in the objective function to be optimized.

In the case of FAME mixtures (real biodiesel systems) a single mixing rule was sufficient to obtain very good agreement with experimental results already reported in the literature. Thus, in this work we have presented a model of predictive nature, based on physical principles, that allows the evaluation, with the same parameter set, of all physico-chemical properties necessary to assess the performance and quality of biofuels in processes such as atomization and combustion in diesel engines. In general, the proposed method turns out to be good for static properties but it is not so easy to apply for dynamic properties. However, we consider it a good approach since it affords a way to obtain a qualitative agreement of the speed of sound with available experimental data.

## Acknowledgements

The first author thanks the “Programa Institucional de Formación de Investigadores” of the Instituto Politécnico Nacional, Mexico, the second author the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Mexico for financial support granted, and the third author the research department of Fundación Universitaria “Los Libertadores,” Colombia, for partially supporting this research.

*End of English version*

## References / Referencias

- Ahlers, J., & Gmehling, J. (2001). Development of an universal group contribution equation of state: I. prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 191(1-2), 177-188. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00626-4

de las propiedades de biodiésel. Para ello, se implementó una sola regla de mezclado de la teoría de un fluido Van der Waals (Ecuaciones 13 y 14) para tener en cuenta los efectos de cuando se trata de un sistema de FAMES multicomponente. Se analizó el biodiésel proveniente de palma, soya y manteca de cerdo; su composición se tomó de Goodrum (2002), y los resultados del  $P^*$  se reportan en la Figura 5. En dicha figura se puede apreciar el buen ajuste entre las predicciones obtenidas (una vez que se incorporan los criterios de Rachford-Rice, Ecuación 18) y los datos experimentales de Goodrum (2002). De acuerdo con estos resultados, se puede inferir que una regla de mezclado simple es suficiente para considerar los efectos de mezclado en los ésteres de metilo de cadena larga.

El modelo propuesto logra una mejora notoria en la predicción de las propiedades de la segunda derivada, como la capacidad calorífica (isocórica e isobárica), el módulo de compresibilidad y la velocidad del sonido. Es importante señalar que la precisión de la predicción de las propiedades del vapor líquido se mantiene con el mismo conjunto de parámetros ajustados. Además, el modelo depende de información experimental muy limitada (sólo propiedades críticas de FAMES puros) y no necesita otras propiedades primarias para su determinación. Por lo anterior, puede convertirse en una herramienta valiosa tanto para el diseño de sistemas de inyección de biodiésel como para la interpretación del proceso de combustión.

## Conclusiones

Los resultados revelan que la ECE clásica, con sólo una modificación en la función  $\alpha(T)$ , no puede describir con precisión las propiedades físico-químicas del biodiésel. Sin embargo, ajustar los parámetros de componentes puros puede mejorar significativamente las predicciones de velocidad del sonido y del módulo de compresibilidad, si se tienen en cuenta los datos experimentales en la función objetivo que se optimizará.

En el caso de las mezclas de FAMES (sistemas reales de biodiésel), una sola regla de mezclado fue suficiente para obtener una similitud buena con los resultados experimentales reportados en la literatura. Así, en este trabajo se presenta un modelo de naturaleza predictiva, basado en principios físicos, que permite obtener, con el mismo conjunto de parámetros, las propiedades físico-químicas necesarias para evaluar el desempeño y la calidad de los biocombustibles en procesos como la atomización y combustión en motores diésel. En general, el método propuesto resulta ser bueno para las propiedades estáticas, pero no es tan fácil de aplicar para las propiedades dinámicas. Sin embargo, se considera un buen enfoque, ya que ofrece una manera

- American Society of Testing Materials (ASTM). (2005). *Standard specification for diesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels*, Designation: D 6751-03a. Philadelphia: Author.
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., & Radosz, M. (1990). New reference equation of state for associating fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8), 1709-1721. doi: 10.1021/ie00104a021
- Constantinou, L., Gani, R., & O'Connell, J. P. (1995). Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 103(1), 11-22. doi: 10.1016/0378-3812(94)02593-P
- Csernica, S. N., & Hsu, J. T. (2011). Reverse-phase ternary phase diagram, tie lines, and plait point for commercial biodiesel-glycerol-methanol. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 50(2), 1012-1016. doi: 10.1021/ie101262u
- Diedrichs, A., Rarey, J., & Mehling, J. G. (2006). Prediction of liquid heat capacities by the group contribution equation of state vtpr. *Fluid Phase Equilibria*, 248(1), 56-69. doi: 10.1016/j.fluid.2006.07.009
- Gasem, K. A. M., Gao, W., Pan, Z., & Robinson, R. L. (2001). A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 181(1-2), 113-1245. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00488-5
- Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Jackson, G., & Burgess, A. N. (1997). Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *The Journal of Chemical Physics*, 106(10), 4168-4186. doi: 10.1063/1.473101
- González-Pérez, A., Coquelet, C., Paricaud, P., & Chapoy, A. (2017). Comparative study of vapour-liquid equilibrium and density modelling of mixtures related to carbon capture and storage with the SRK, PR, PC-SAFT and SAFT-VR Mie equations of state for industrial uses. *Fluid Phase Equilibria*, 440, 19-35. doi: 10.1016/j.fluid.2017.02.018
- Goodrum, J. W. (2002). Biomass & Bioenergy. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 22(3), 205-211.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Research and Science Energy Reviews*, 16(1), 143-169. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.143
- Huber, M. L., Lemmon, E. W., Kazakov, A., Ott, L. S., & Bruno, T. J. (2009). Model for the thermodynamic properties of a biodiesel fuel. *Energy & Fuels*, 23(7), 3790-3797. doi: 10.1021/ef900159g
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion*, 36(3), 364-373. doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.004
- Liang, X., Maribo-Mogensen, B., Thmosen, K., Yan, W., & Kontogeorgis, G. M. (2012). Approach to improve speed of sound calculation within pc-saft framework. *Industrial Engineering Chemical Research*, 51(45), 14903-14914. doi: 10.1021/ie3018127
- Nocedal, J., & Wright, S. J. (2000). *Numerical optimization*. New York: Springer Series.

de obtener un ajuste cualitativo de la velocidad del sonido con los datos experimentales disponibles.

## Agradecimientos

El primer autor agradece al "Programa Institucional de Formación de Investigadores" del Instituto Politécnico Nacional, México, el segundo autor al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México, por el apoyo otorgado y el tercer autor al Departamento de Investigación de la Fundación Universitaria "Los Libertadores", Colombia, por su apoyo parcial en esta investigación.

## Fin de la versión en español

- Olivera, M. B., Ribeiro, V., Queimada, A. J., & Coutinho, J. A. P. (2011). Modeling phase equilibria relevant to biodiesel production: A comparison of  $g^E$  models, cubic EoS, EoS- $g^E$  and association EoS. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 50(4), 2348-2358. doi: 10.1021/ie1013585
- Olivera, M. B., Teles, A. R. R., Queimada, A. J., & Coutinho, J. A. P. (2009). Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (CPA) equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 280(1-2), 22-29. doi: 10.1016/j.fluid.2009.03.011
- Osmont, A., Catoire, L., & Gkalp, I. (2007). Thermochemistry of methyl and ethyl esters from vegetable oils. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39(9), 481-491. doi: 10.1002/kin.20264
- Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemical Fundamentals*, 15(1), 59-64. doi: 10.1021/i160057a011
- Perdomo, F. A., & Gil-Villegas, A. (2011). Predicting thermophysical properties of biodiesel fuel blends using the saft-vr approach. *Fluid Phase Equilibria*, 306(1), 124-128. doi: 10.1016/j.fluid.2011.02.021
- Perdomo, F. A., & Gil-Villegas, A. (2010). Molecular thermodynamic of biodiesel fuel compounds. *Fluid Phase Equilibria*, 293(2), 182-189. doi: 10.1016/j.fluid.2010.03.011
- Perdomo, F. A., Perdomo, L., Millán, B., & Aragón, J. L. (2014). Design of improvement of biodiesel fuel blends by optimization of their molecular structures and compositions. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(8), 1482-1494. doi: 10.1016/j.cherd.2014.02.011
- Rackett, H. G. (1970). Equation of state for saturated liquids. *Journal of Chemistry Engineering Data*, 15(4), 514-517. doi: 10.1021/je60047a012
- Rose, A., & Supina, W. R. (1961). Vapor pressure and vapor-liquid equilibrium data for methyl esters of the common saturated normal fatty acids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 6(2), 173-179. doi: 10.1021/je60010a003
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Williams, J., Allan, R., & Rogerson, J. (2009). The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel

- combustion. *Combustion and Flame*, 156(7), 1396-1412. doi: 10.1016/j.combustflame.2009.03.011
- Scott, T. A., MacMillan, D., & Melvin, E. H. (1952). Vapor pressures and distillation of methyl esters of some fatty acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(1), 172-175. doi: 10.1021/ie50505a049
- Tat, M. E., & Van Gerpen, J. H. (2003). Speed of sound and isentropic bulk modulus of alkyl monoesters at elevated temperatures and pressures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(12), 1249-1256. doi: 10.1007/s11746-003-0850-6
- Yuan, W., & Hansen, A. C. (2009). Computational investigation of the effect of biodiesel fuel properties on diesel engine NOx emissions. *International Journal of Agricultural & Biological Engineering*, 2(2), 41. doi: 10.3965/j.issn.1934-6344.2009.02.041-048
- Yuan, W., Hansen, A. C., & Zhang, Q. (2005). Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84(7-8), 943-950. doi: 10.1016/j.fuel.2005.01.007
- Yuan, W., Hansen, A. C., & Zhang, Q. (2003). Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineering*, 46(6), 1486-1493. Retrieved from <https://elibrary.asabe.org/azdez.asp?AID=15631&T=2>

## Appendix. Calculation details

### A.1 Vapor pressure in pure biodiesel compounds

In a pure substance, vapor pressure is given by the solution of liquid-vapor equilibria criteria, which are determined by the following conditions:

$$T^L = T^V \quad (21)$$

$$P^L = P^V$$

$$\phi^L(T, P) = \phi^V(T, P)$$

where  $\phi$  represents the fugacity coefficient, and for VTPR-EOS it is given by (Peng & Robinson, 1976):

$$\ln \phi = (Z + C_{eos} - 1) - \ln(Z + C_{eos} - B_{eos}) - \frac{A_{eos}}{2\sqrt{2}B_{eos}} \ln\left(\frac{Z + C_{eos} + (1 + \sqrt{2})B_{eos}}{Z - C_{eos} + (1 - \sqrt{2})B_{eos}}\right) \quad (22)$$

with

$$A_{eos} = a(T_c, P_c) \alpha(T_r, \omega, A, B, C, D, E) \frac{P}{R^2 T^2} \quad (23)$$

$$B_{eos} = b(T_c, P_c) \frac{P}{RT}$$

$$C_{eos} = c(T_c, P_c) \frac{P}{RT}$$

$$Z = \frac{P}{\rho RT}$$

The above expressions are used in the recurrence relation (Equation 9) in the “Modeling thermophysical properties in biodiesel systems” section.

### A.2 Liquid heat capacities

The calculations of this parameter start from the following relations:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (24)$$

and

$$C_v - C_v^{id} = T \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (25)$$

where  $C_v^{id}$  is the ideal gas isochoric heat capacity and is correlated with the ideal gas isobaric heat capacity  $C_p^{id}$  (Diedrichs et al., 2006) by the relation:

$$C_v^{id} = C_p^{id} - R \quad (26)$$

To estimate the ideal gas heat capacity in biodiesel compounds, the “Planck-Einstein” expression fitted for several FAMES and given by Huber et al. (2009) was implemented:

## Apéndice. Detalle de las estimaciones

### A.1 Presión de vapor en compuestos puros de biodiésel

En una sustancia pura, la presión de vapor está dada por la solución de los criterios de equilibrio líquido-vapor, que están determinados por las siguientes condiciones:

$$T^L = T^V \quad (21)$$

$$P^L = P^V$$

$$\phi^L(T, P) = \phi^V(T, P)$$

donde  $\phi$  representa el coeficiente de fugacidad, y para la VTPR-ECE está dado por (Peng & Robinson, 1976):

$$\ln \phi = (Z + C_{ece} - 1) - \ln(Z + C_{ece} - B_{ece}) - \frac{A_{ece}}{2\sqrt{2}B_{ece}} \ln\left(\frac{Z + C_{ece} + (1 + \sqrt{2})B_{ece}}{Z - C_{ece} + (1 - \sqrt{2})B_{ece}}\right) \quad (22)$$

donde

$$A_{ece} = a(T_c, P_c) \alpha(T_r, \omega, A, B, C, D, E) \frac{P}{R^2 T^2} \quad (23)$$

$$B_{ece} = b(T_c, P_c) \frac{P}{RT}$$

$$C_{ece} = c(T_c, P_c) \frac{P}{RT}$$

$$Z = \frac{P}{\rho RT}$$

Las expresiones anteriores se emplean en la relación de recurrencia (Ecuación 9) en el apartado “Modelado de las propiedades termofísicas en sistemas de biodiésel”.

### A.2 Capacidades caloríficas del líquido

Las estimaciones de este parámetro comienzan a partir de las siguientes relaciones:

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (24)$$

y

$$C_v - C_v^{id} = T \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (25)$$

donde  $C_v^{id}$  es la capacidad calorífica isocórica del gas ideal, y se correlaciona con la capacidad calorífica isobárica del gas ideal  $C_p^{id}$  (Diedrichs et al., 2006) por la relación:

$$C_v^{id} = C_p^{id} - R \quad (26)$$

Para estimar la capacidad de calor de un gas ideal en compuestos de biodiésel, se implementó la expresión “Planck-Einstein”, ajustada para varios FAMES y dada por Huber et al. (2009):



$$C_{p,i}^{id} = cp_0 T^{cp_1} + cp_2 \left( \frac{\left(\frac{cp_3}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{cp_5}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{cp_3}{T}\right)\right]^2} \right) + cp_4 \left( \frac{\left(\frac{cp_5}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{cp_5}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{cp_5}{T}\right)\right]^2} \right) + cp_6 \left( \frac{\left(\frac{cp_7}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{cp_7}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{cp_7}{T}\right)\right]^2} \right) \quad (27)$$

where the  $T$  is in units of K and  $C_p^{id}$  is in units of  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ . The values of constants  $cp_0$  to  $cp_7$  for the FAMES considered in this work are given in Table 4.

To evaluate heat capacity predictions for the selected  $\alpha$ -function the manipulation of Equation 25 leads to Equation 10 in the main text. In order to explicitly evaluate the required derivatives in Equation 24, the following relation was used:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T} \quad (28)$$

The second way to compute the heat capacities is from their thermodynamical definition; i.e. from the change of enthalpy with the temperature (Diedrichs et al., 2006):

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{h(T + \delta T) - h(T - \delta T)}{2\delta T}\right) \quad (29)$$

with

$$h(T) = h^{id}(T) + h_{T,P}^D \quad (30)$$

where  $h^D$  is the departure enthalpy, given by the difference between its value for a given substance as measured in an experimental setup and its value calculated for an ideal gas  $h^{id}$ , both at a specified  $T$  and  $P$  (Diedrichs et al., 2006):

$$\left(\frac{h^D}{RT}\right) = (Z - 1) + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (31)$$

$$C_{p,i}^{id} = cp_0 T^{cp_1} + cp_2 \left( \frac{\left(\frac{cp_3}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{cp_5}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{cp_3}{T}\right)\right]^2} \right) + cp_4 \left( \frac{\left(\frac{cp_5}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{cp_5}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{cp_5}{T}\right)\right]^2} \right) + cp_6 \left( \frac{\left(\frac{cp_7}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{cp_7}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{cp_7}{T}\right)\right]^2} \right) \quad (27)$$

en donde la  $T$  está en unidades de K y la  $C_p^{id}$  en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ . Los valores de las constantes  $cp_0$  a  $cp_7$ , para los FAMES considerados en este trabajo, se muestran en el Cuadro 4.

Las predicciones de la capacidad calorífica para la función  $\alpha$  seleccionada se realizaron a partir la manipulación de la Ecuación 25, quedando en el texto principal como la Ecuación 10. Para evaluar explícitamente las derivadas requeridas en la Ecuación 24, se empleó la relación:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T} \quad (28)$$

La segunda forma de calcular las capacidades caloríficas proviene de su definición termodinámica; es decir, del cambio de entalpía con la temperatura (Diedrichs et al., 2006):

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{h(T + \delta T) - h(T - \delta T)}{2\delta T}\right) \quad (29)$$

con

$$h(T) = h^{id}(T) + h_{T,P}^D \quad (30)$$

donde  $h^D$  es la entalpía de referencia, dada por la diferencia entre su valor para una sustancia dada medida en una configuración experimental y su valor calculado para un gas ideal  $h^{id}$ , ambos a una  $T$  y  $P$  específicas (Diedrichs et al., 2006):

$$\left(\frac{h^D}{RT}\right) = (Z - 1) + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (31)$$

**Table 4. Values of the constants  $cp_0$  to  $cp_7$  for the fatty acid methyl esters.**

**Cuadro 4. Valores de las constantes  $cp_0$  a  $cp_7$  para los ésteres metílicos de ácidos grasos.**

	MEC 16:0	MEC 18:0	MEC 18:1	MEC 18:2	MEC 18:3
$cp_0$	120.529	247.115	90.2385	190.986	79.5913
$cp_1$	0.0801627	-0.0916606	0.14118	0.020213	0.214648
$cp_2$	345.62	276.94	234.797	437.371	290.379
$cp_3$	2,952.37	556.17	613.529	3,052.11	1,213.24
$cp_4$	289.038	408.997	335.768	287.222	81.4323
$cp_5$	734.653	1,311.85	1,405.31	746.631	578.752
$cp_6$	301.639	472.702	431.66	321.956	474.881
$cp_7$	1,593.55	2,825.71	2,867.76	1,624.33	2,799.79

Source: Huber et al. (2009).

Fuente: Huber et al. (2009).

**Table 5. Gas-phase standard enthalpies at 298.15 K for the biodiesel compounds studied in this work.****Cuadro 5. Entalpías estándar de fase gaseosa a 298.15 K para los compuestos de biodiésel estudiados en este trabajo.**

FAME	$\Delta h_v$ (Kcal·mol <sup>-1</sup> )
MEC 16:0	-167.8
MEC 18:0	-177.3
MEC 18:1	-147.2
MEC 18:2	-116.1
MEC 18:3	- 85.6

FAME: fatty acid methyl esters. Source: Osmond et al. (2007).

FAME: éster metílico de ácido graso. Fuente: Osmond et al. (2007).

The ideal gas enthalpy is only a function of temperature and is calculated as:

$$h^{id}(T) = h^{id}(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^{id}(T) dT \quad (32)$$

To estimate (arbitrarily) the  $h^{id}(T_0)$  for the herein studied FAMES, the standard heat of formation in the ideal gas state of Osmond, Catoire, and Gkalp (2007), which was determined by means of quantum chemistry calculations, was used.

### A.3 Latent heat of vaporization

For biodiesel combustion modeling, a key input parameter is the latent heat of vaporization (enthalpy of vaporization,  $\Delta h_v$ ). This property has been studied in order to determine its influence on NOx emissions (Yuan & Hansen, 2009). Also,  $\Delta h_v$  is an important parameter for studying the fuel spray process in a diesel engine. From the Clausius-Clapeyron equation, a quantitative connection between the slope of the vapor pressure curve and the enthalpy of vaporization is obtained:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T(v^g - v^l)} \quad (33)$$

The PVT behavior of the vapor and liquid may be described in terms of compressibility factor as:

$$\frac{P}{\rho^{lg} RT} = Z^{lg} \quad (34)$$

Combining Equations 33 and 34 obtains the well-known relation, in terms of reduced properties:

$$\frac{\Delta h_v}{RT_c} = - (Z^g - Z^l) \left( \frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} \right) \quad (35)$$

The gas-phase standard enthalpies obtained at reference temperature (298.15 K) for the five FAMES are given in Table 5.

### Nomenclature

$a, b$	Peng-Robinson constants
$c$	Volume translation parameter
$C_p$	Heat capacity at constant pressure
$C_v$	Heat capacity at constant volume

La entalpía de un gas ideal está en función de la temperatura y se calcula como:

$$h^{id}(T) = h^{id}(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^{id}(T) dT \quad (32)$$

Para estimar (arbitrariamente) la  $h^{id}(T_0)$ , de los FAMES estudiados, se empleó el calor de formación estándar de un gas ideal de Osmond, Catoire, y Gkalp (2007), el cual se determinó mediante cálculos de química cuántica.

### A.3 Calor latente de vaporización

Para modelar de la combustión de biodiésel, un parámetro clave es el calor latente de vaporización (entalpía de vaporización,  $\Delta h_v$ ); la cual ha sido estudiada para determinar su influencia en las emisiones de óxidos de nitrógeno (Yuan & Hansen, 2009). Además, la  $\Delta h_v$  es un parámetro importante para estudiar el proceso de atomización de combustible en un motor diésel. A partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, se obtiene una conexión cuantitativa entre la pendiente de la curva de presión de vapor y la entalpía de vaporización:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T(v^g - v^l)} \quad (33)$$

El comportamiento PVT del vapor y el líquido se puede describir en términos del factor de compresibilidad como:

$$\frac{P}{\rho^{lg} RT} = Z^{lg} \quad (34)$$

Si se combinan las Ecuaciones 33 y 34 se obtiene la siguiente relación, en términos de propiedades reducidas:

$$\frac{\Delta h_v}{RT_c} = - (Z^g - Z^l) \left( \frac{d \ln P_r}{d(1/T_r)} \right) \quad (35)$$

Las entalpías estándar de la fase gaseosa, obtenidas a la temperatura de referencia (298.15 K) para los cinco FAMES, se presentan en el Cuadro 5.

### Nomenclatura

$a, b$	Constantes de Peng-Robinson
$c$	Parámetro de transformación de volumen

$M_j$	Number of contributions of second-order group	$C_p$	Capacidad calorífica a presión constante
$N_e$	Number of experimental data point for vapor pressure	$C_v$	Capacidad calorífica a volumen constante
$N_i$	Number of contributions of first-order group	$M_j$	Número de contribuciones del grupo de segundo orden
$P$	Pressure	$N_e$	Número de puntos de datos experimentales para presión de vapor.
$P_i^{sat}$	Vapor pressure in pure biodiesel compounds	$N_i$	Número de contribuciones del grupo de primer orden
$P^{vap}$	Vaporization pressure	$P$	Presión
$P_0^*$	Vapor pressure in the bubble point	$P_i^{sat}$	Presión de vapor en compuestos puros de biodiésel
$R$	Universal gas constant	$P^{vap}$	Presión de vaporización
$T$	Temperature	$P_0^*$	Presión de vapor en el punto de burbuja
$T_c, P_c, Z_c$	Conditions at critical point	$R$	Constante universal de los gases
$T_r, P_r$	Temperature and Pressure reduced	$T$	Temperatura
$v$	Molar volume	$T_c, P_c, Z_c$	Condiciones al punto crítico
$x_i$	Molar fraction in the liquid phase of component $i$	$T_r, P_r$	Temperatura y presión reducidas
$y_i$	Molar fraction in the vapor phase of component $i$	$v$	Volumen molar
$Z$	Compressibility factor	$x_i$	Fracción molar del componente $i$ en fase líquida

### Greek symbols

$\alpha(T)$	Temperature-dependent model function
$\alpha, \gamma$	Clausius-Clapeyron constants
$\beta$	Isentropic bulk modulus
$\Delta h^v$	Enthalpy of vaporization
$\Delta H_{id}$	Ideal gas enthalpy
$\phi$	Fugacity coefficient
$\kappa_i$	Distribution coefficient of component $i$
$n_s$	Speed of sound
$\rho$	Density
$\omega$	Acentric factor
$\omega_{1i}$	Contribution of the type first-order group
$\omega_{2j}$	Contribution of the type second-order group
$\psi$	Vaporized fraction of biodiesel

### Letras griegas

$\alpha(T)$	Función del modelo dependiente de la temperatura
$\alpha, \gamma$	Constantes de Clausius-Clapeyron
$\beta$	Módulo de compresibilidad isentrópica
$\Delta h^v$	Entalpía de vaporización
$\Delta H_{id}$	Entalpía del gas ideal
$\phi$	Coefficiente de fugacidad
$\kappa_i$	Coefficiente de distribución del componente $i$
$n_s$	Velocidad del sonido
$\rho$	Densidad
$\omega$	Factor acéntrico
$\omega_{1i}$	Contribución del grupo de tipo primer orden
$\omega_{2j}$	Contribución del grupo de tipo segundo orden
$\psi$	Fracción vaporizada del biodiésel