



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Comparación de modelos del rendimiento en la obtención de monoglicéridos catalizada por Hidróxidos Dobles Laminares modificados con litio

Álvarez, Dolores M.^{1*}, Bálsamo, Nancy F.¹, Modesti, Mario R.², Crivello, Mónica E.¹

1- Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ, UTN-CONICET) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina.

2- Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería (CIII), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina. *E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Comparación, Modelos, Rendimiento, Redes neuronales artificiales, Monoglicéridos

Resumen

Las iniciativas para promover el uso de fuentes de energía renovables son de importancia, debido a los beneficios ambientales implicados. El biodiesel se fabrica generalmente por transesterificación de aceites, obteniéndose glicerol como subproducto. Una de las rutas para revalorizarlo es la transesterificación catalítica de un éster de metilo con glicerol para producir monoglicéridos, a través de catalizadores sólidos básicos. El objetivo del trabajo es desarrollar y comparar modelos matemáticos por medio de Redes Neuronales Artificiales que caractericen la relación entre el porcentaje molar de conversión del estearato de metilo y el de rendimiento de los productos obtenidos. Se desarrollaron y compararon tres Redes Neuronales Artificiales con estructura *backpropagation*. La que mejor desempeño mostró fue la constituida por dos capas ocultas de 25 y 10 neuronas, la primera con función de transferencia sigmoidea y la segunda de base radial, y función de transferencia lineal en la capa de salida. El desarrollo de estos modelos es de interés dado que contribuyen a la predicción de la evolución del proceso.

Abstract

The initiatives to promote the use of renewable energy sources have been justified for environmental benefits. Biodiesel is generally produced by transesterification of oils, obtaining glycerol as a by-product. One of the routes for its revalorization is the catalytic transesterification of a methyl ester with glycerol, for monoglycerides production, using basic catalysts. The present study focuses on the generation and comparison of mathematical models through Artificial Neural Networks, to characterize the correlation between molar percent conversion of the methyl stearate and yield of the products obtained. Three models with backpropagation structure were compared. The best performance was developed by the network constituted by two hidden layer with 25 and 10 neurons, with sigmoid and radial basis transfer function, respectively. The transfer function in the output layer was linear. The development of these models is of interest due to they contribute to the prediction of process evolution.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Las iniciativas para promover el uso de fuentes de energía renovables son de importancia, debido a los beneficios ambientales implicados. Es por eso el interés creciente en la obtención de biocombustibles [1]. En este contexto, el biodiesel ha ganado considerable atención como alternativa no tóxica, biodegradable y renovable a los combustibles derivados del petróleo. Este biocombustible se fabrica generalmente por transesterificación de aceites con metanol o etanol, obteniéndose glicerol como subproducto [2].

Existen varias rutas para generar productos de valor agregado basados en glicerol. Una de ellas es la transesterificación catalítica de un éster de metilo con glicerol, para producir selectivamente monoglicéridos. Este proceso resulta más amigable con el medioambiente a través de catalizadores sólidos básicos [3].

Los monoglicéridos (MG) son monoésteres de ácidos grasos del glicerol. Los MG son biodegradables y no tóxicos, por lo tanto son utilizados como agentes emulsionantes para aceites, grasas, disolventes y ceras, proporcionando emulsiones estables en una fase acuosa.

En la reacción de transesterificación se obtienen como productos MG, diglicéridos (DG) y, en ocasiones, triglicéridos (TG), además de metanol como subproducto gaseoso. De allí la importancia de buscar el mayor rendimiento a monoglicéridos, que le confiere mayor propiedad emulsionante al producto obtenido.

Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) conforman un grupo de materiales que presenta gran interés científico e industrial por la posibilidad de nano-diseño a medida, control de accesibilidad a sitios activos y una amplia gama de aplicaciones. Hoy en día, se conocen muchas modificaciones estructurales, texturales y de composición de estos materiales, lo que permite un ajuste fino y por lo tanto un control de la reactividad catalítica [4-6]. El litio, a su vez, ha tomado actualmente, considerable notoriedad. Uno de sus posibles usos es como catalizador con propiedades básicas, incorporado en materiales sólidos [7].

Por otro lado, el control mediante modelos predictivos es una de las estrategias más difundidas en las industrias de procesos químicos y permite que los valores que deben adoptar los parámetros controlados se obtengan del modelo [8]. Dentro de los modelos disponibles, las redes neuronales artificiales (RNA) son herramientas para tratamientos no lineales y multirelacionales usadas en la optimización de procesos [9,10].

Dado que para el año 2020 se espera la introducción de más de tres millones de toneladas de glicerol en el mercado [11] como consecuencia de la industria del biodiesel, la posibilidad de disponer de un modelo matemático que contribuya a la predicción de la evolución del proceso de obtención de MG, es de interés.

En este sentido, el objetivo del trabajo es desarrollar y comparar modelos matemáticos por medio de RNA que permitan caracterizar la relación existente entre el porcentaje molar de conversión del reactivo estearato de metilo y el del rendimiento de los productos obtenidos.

Experimental

Los HDL consisten en láminas de hidróxidos de Mg-Al y un tercer catión metálico que, según su carga, reemplaza al Mg o Al, también existen aniones compensadores de carga ubicados en la interlámina. Los mismos poseen la fórmula general $[M(II)_{1-x} M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot m H_2O$, donde M(II) y M(III) representan los cationes di- y trivalentes, respectivamente y A^{n-} al anión.

Los HDL se sintetizaron con la incorporación de 15% de Li como tercer metal, en reemplazo de Mg. La relación teórica de moles de los cationes $(M^{2+}+M^{1+}):M^{3+}$, fue de 3:1. La incorporación del Li se realizó en forma directa, en el momento de síntesis, empleando el método de coprecipitación. El mismo consiste en preparar tres soluciones, una conteniendo los nitratos de Mg, Al y Li y otra de Na_2CO_3 . Ambas soluciones, se gotean lentamente a una velocidad constante de 60 mL h^{-1} para obtener la estructura deseada. La tercera solución es de NaOH, que se adiciona con el fin de mantener el pH



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

constante en un valor de $10 \pm 0,2$. Una vez terminado el goteo, se agita por 4 h y luego se lo deja envejecer durante 8 h. Por último, se lava con agua destilada hasta alcanzar un $\text{pH} = 7$, con el propósito de extraer todos los iones que no forman parte de la estructura y se lo seca en estufa a 90°C . Para obtener los óxidos mixtos correspondientes se calcina a 450°C durante 9 h.

La reacción de transesterificación catalizada por óxidos básicos se llevó a cabo en un reactor batch, termostatzado por un bloque de duraluminio, dada su uniformidad de calentamiento y baja inercia térmica. Se hizo circular una corriente de nitrógeno para desplazar el metanol, subproducto que se recupera por condensado. La temperatura de reacción fue de 220°C , con una relación molar de reactivos glicerol: estearato de 6:1, empleando 3% de catalizador con respecto a la masa total de reactivos. Si bien la reacción tiene una duración máxima de 7 h, se tomaron muestras parciales en tiempos intermedios a los fines de considerarlas en el modelo previsto.

Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron mediante cromatografía gaseosa, en un equipo Perkin Elmer Clarus 500, con detector de ionización de llama. Para la identificación de las especies se trabajó con una solución estándar de los testigos cromatográficos de los productos (α -monoestearato de glicerilo, 1,3-diestearato de glicerilo) y tridecanoato de glicerilo (tricaprina) como estándar interno. Para cuantificar los resultados de la reacción de transesterificación se empleó el método de estándar interno. Por otra parte, se calcularon los factores de respuesta relativos para un seguimiento rápido de la conversión. De esta manera, se obtuvieron los porcentajes molares de conversión del estearato y de selectividad de los productos MG, DG y TG. El rendimiento de cada uno de ellos se calculó como el producto entre la conversión y su selectividad.

Se estudió el comportamiento de diferentes modelos neuronales con estructura *backpropagation*, que representen la dinámica del proceso, utilizando la herramienta informática Neural Network del programa Matlab® [12]. Cabe destacar que no existe ningún criterio que se pueda aplicar a la constitución de las RNA. Las estructuras se someten a entrenamiento y validación, para luego ser evaluadas de acuerdo al rendimiento de sus respectivas aproximaciones.

Se crearon tres modelos basados en RNA con estructura *backpropagation*; RNA1, RNA2 y RNA3 (Figuras 1, a-c). La primera (RNA 1, Figura 1-a) constituida por una capa oculta de 35 neuronas con función de transferencia sigmoidea, y una capa de salida con transferencia lineal. La segunda (RNA 2, Figura 1-b) constituida por una estructura en cascada con una capa oculta de 25 neuronas y una capa de salida de 1 neurona, ambas con transferencia sigmoidea. En el caso de la tercera (RNA 3, Figura 1-c), y a diferencia de las anteriores, el modelo se constituyó de dos capas ocultas de 25 y 10 neuronas respectivamente. La primera con función de transferencia sigmoidea y la segunda de base radial. En este caso, y al igual que la primera red, la función de transferencia de la capa de salida es lineal.

Como entrada de la red se consideró la matriz de datos compuesta por el porcentaje molar de conversión del estearato de metilo y sus primera y segunda derivadas (3×420 elementos), correspondientes a las 7 h de duración del proceso. La incorporación de las derivadas hizo posible que la red dispusiera de suficiente información para obtener la salida propuesta, esto debido a la alta no linealidad del proceso.

Como salida de la red, se consideró el porcentaje molar de rendimiento inherente a la generación de MG y DG, constituyendo tres matrices de 1×420 elementos. Dado que las mediciones se realizaron con intervalos de 30 min, se propuso una interpolación de éstas por medio de splines, a modo de disponer de mayor información para el modelo.

La aplicación dividió arbitrariamente los vectores de entrada y salida en tres; setenta por ciento se emplearon para el entrenamiento de la red, quince por ciento para su validación, y el quince por ciento restantes para evaluar independientemente la capacidad de generalización del modelo.

Para la evaluación de los resultados se consideraron como indicadores, para cada modelo, los menores errores y el mayor rendimiento de la aproximación. La incorporación de la primera y segunda derivadas de la conversión fue un aporte sustancial que permitió a las redes la convergencia hacia un error aceptable.

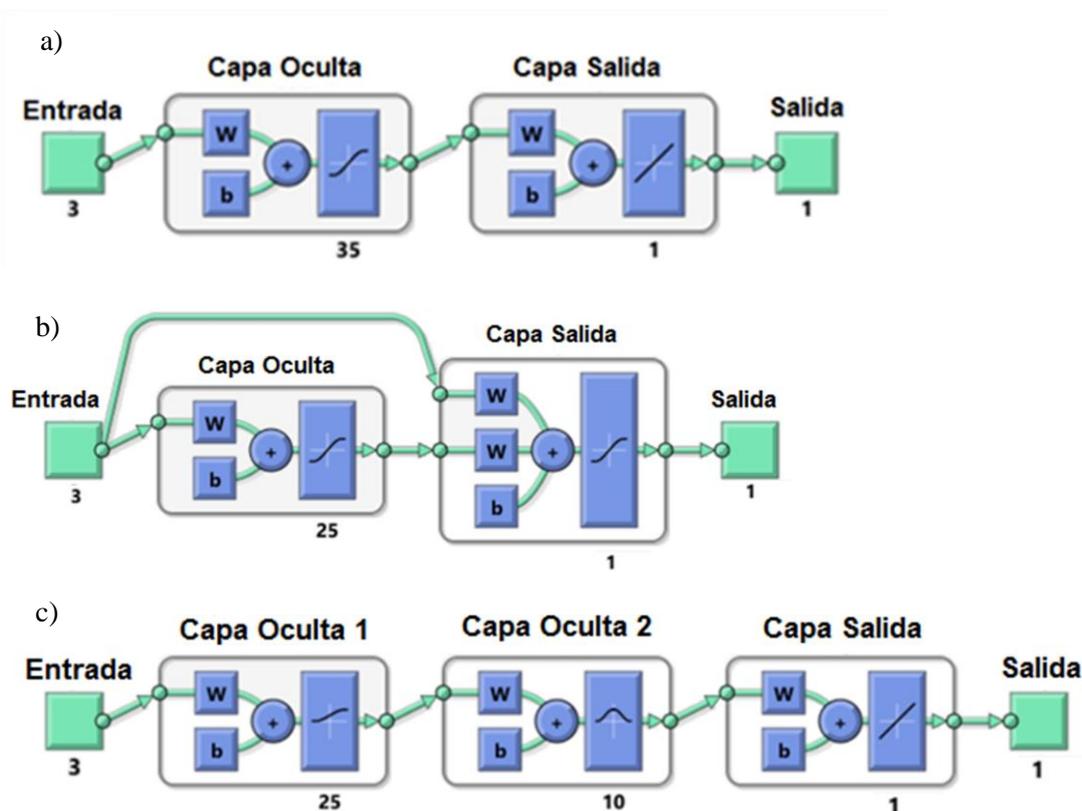


Figura 1. Estructuras de las redes neuronales artificiales. a) RNA1, b) RNA2 y c) RNA3.

Resultados y discusión

Para la selección del modelo más adecuado, se evaluaron las RNA propuestas según los indicadores previstos. En la Figuras 2 y 3 (a-c) se muestra la comparación entre los resultados experimentales y la predicción de los modelos neuronales propuestos, a partir de los datos obtenidos e interpolados, para MG y DG. Se obvió el desarrollo de modelos para TG ya que los porcentajes molares de rendimiento asociados a este producto de la reacción son muy bajos o nulos.

Se observó que los valores obtenidos por las tres RNA construidas se corresponden, en gran medida, con los valores experimentales interpolados, tanto para los MG como para los DG. Particularmente, para el caso de los MG, se verifica que las RNA1 y RNA3 demostraron mejor desempeño en comparación con RNA2 (Fig. 2, a-c). En relación a la evolución de los DG, se evidenció que las redes desarrolladas no tuvieron la misma capacidad de aproximación que para los MG. Sin embargo, las redes que mayor aptitud demostraron fueron RNA2 y RNA3 (Fig. 3, a-c).

Esto puede deberse a las distintas arquitecturas con las que fueron desarrolladas las redes de análisis. En este sentido, las RNA1 y RNA3 poseen 35 neuronas, a diferencia de la RNA2 que incluye 25. De acuerdo a lo reportado, al incrementarse el número de neuronas en la capa oculta, es posible interpretar un aumento en la capacidad de aproximación, mejorando de esta manera el desempeño de la RNA [12].

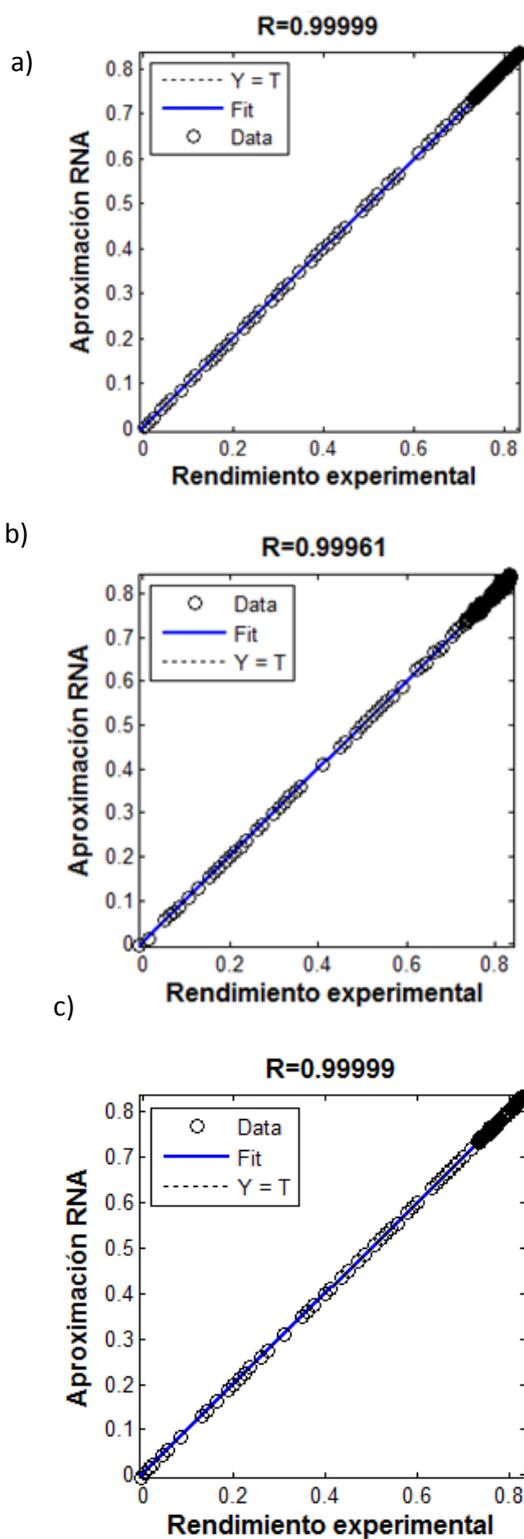


Figura 2. Diagramas de regresión de las RNA a) 1, b) 2 y c) 3, para MG.

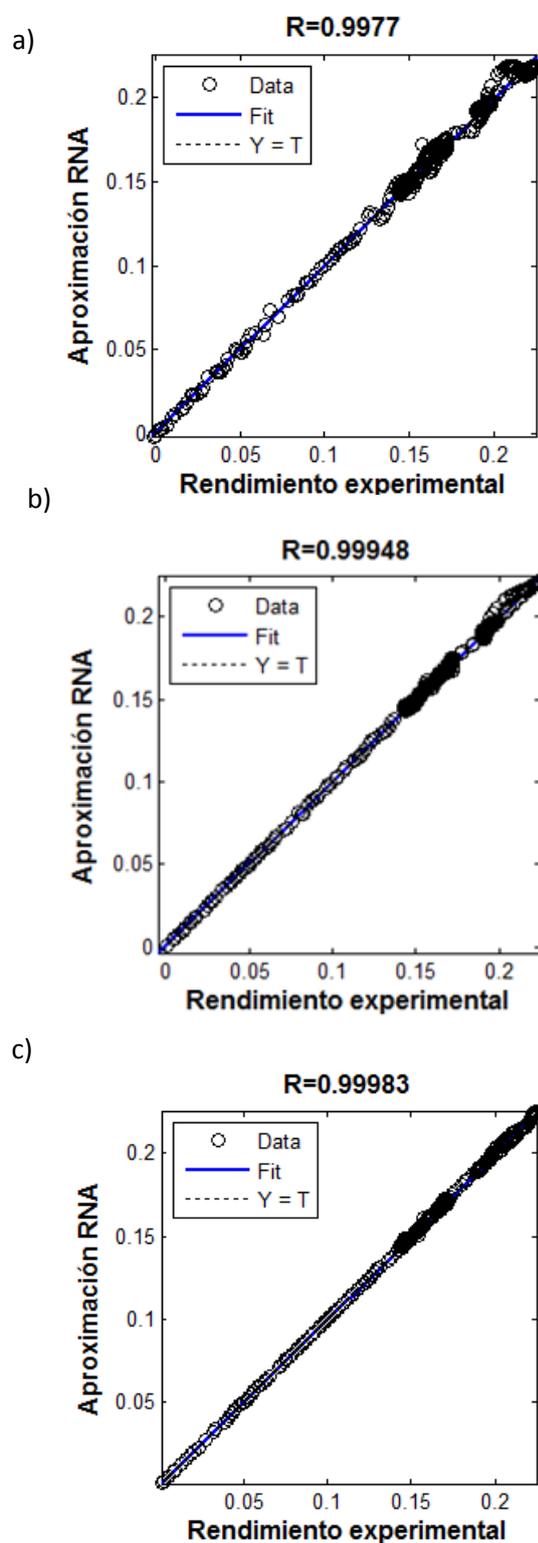


Figura 3. Diagramas de regresión de las RNA a) 1, b) 2 y c) 3, para DG.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

En función de la evaluación realizada, el modelo RNA3 manifestó el mejor desempeño dado que es capaz de reproducir el experimento realizado, en cuanto a la obtención de los productos MG y DG con el menor error de aproximación.

Conclusiones

Las RNA con diferentes estructuras *backpropagation* pudieron explicar la relación entre el porcentaje molar de conversión del reactivo, estearato de metilo, y del rendimiento hacia la producción de MG y DG, empleando como catalizador óxidos derivados de Hidróxidos Dobles Laminares con litio incorporado.

A partir del trabajo realizado se puede afirmar que por medio de las RNA es posible reproducir el experimento desarrollado con muy buena capacidad de aproximación, lo que permite disponer de estructuras que se adapten convenientemente a las alinealidades del proceso. Así, es factible emplear esta metodología para obtener modelos de estos experimentos en fase de simulación.

El desarrollo de estos modelos es de interés dado que contribuyen a la predicción de la evolución del proceso.

Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Rectorado, Universidad Tecnológica Nacional.

Referencias

- [1] D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic; Green Chem 12 (2010) 1493-1513.
- [2] J. Juan, D. Kartika, T. Wu, T. Hin. Bioresour. Technol. 102 (2011) 452-460.
- [3] N. Bálsamo, M. Oliva, G. Eimer, M. Crivello. Tecnología y Ciencia 24 (2014) 166 -172.
- [4] R. Chimentao, S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre. J. Catal. 252 (2007) 249-257.
- [5] E. Angelescu, O. Pavel, R. Birjega, M. Florea, R. Zavoianu. Appl. Catal. A: General 341 (2008) 50-57.
- [6] N. Bálsamo, S. Mendieta, M. Oliva, G. Eimer, M. Crivello. Procedia Mat. Sci. 1 (2012) 506-513.
- [7] C. Ferretti, C. Apesteguía, J. Di Cosimo. Appl. Catal. A: General 399 (2011) 146-153.
- [8] Z. Nagy. Chem. Eng. J. 127 (2007) 95-109.
- [9] M. Aghbashlo, S. Hosseinpour, A. Mujumdar. Dry Technol. 33 (2015) 1397-1462.
- [10] M. Dorn, N. de Souza. Expert Syst. Appl. 37 (2010) 7497-7508.
- [11] F. Bozkurt, F. Meliz Tunç, N. Bağlar, S. Çelebi, I. Doğan Günbaş, A. Uzun. Fuel Process Technol. 138 (2015) 780 - 804.
- [12] H. Demuth, M. Beale. Matlab user's Guide Version 8.0 (2012), [Programa de computadora en CD-ROM]. Natick: The MathWorks.