
Modelo ANFIS para la obtención de carbonato de glicerol: desarrollo y validación

Álvarez, Dolores M.^{1*}, Bálamo, Nancy F.¹, Argüello, Dalma S.¹, Modesti, Mario R.², Crivello, Mónica E.¹

1- Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ, UTN-CONICET) Universidad Tecnológica Nacional, 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, Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina. E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Modelo, ANFIS, Carbonato de glicerol, Óxidos mixtos, Cesio

Resumen

El crecimiento en la producción de biodiesel genera grandes cantidades de glicerol. A partir de esta materia prima renovable se puede obtener carbonato de glicerol, utilizando catálisis heterogénea. El objetivo del trabajo es comprobar la capacidad de generalización de un modelo matemático desarrollado mediante ANFIS, que caracterice la relación entre la conversión del reactivo glicerol y la masa del carbonato de glicerol producido, empleando catalizadores heterogéneos con porcentajes variables de Cs incorporado. Se desarrolló un modelo ANFIS con tres funciones de membresía de tipo campana generalizada, considerando el porcentaje de conversión del reactivo glicerol, como entrada y la masa del producto carbonato de glicerol, como salida de la reacción catalizada por óxidos mixtos adicionados con 25% de Cs. Éste fue capaz de reproducir la relación entre los resultados de la reacción evaluados, demostrando además, aptitud para representar dicha correspondencia al emplearse un catalizador sólido con 10% de Cs adicionado. El desarrollo de estos modelos es de interés, dada su incidencia en la proyección del proceso a mayores escalas.

Abstract

The growth in the production of biodiesel generates large amounts of glycerol. From this renewable raw material, glycerol carbonate can be obtained by heterogeneous catalysis. The aim of this work is to verify the generality ability of a mathematical model based on artificial neural networks, which characterizes the relationship between the glycerol conversion and the mass of the glycerol carbonate produced. Mixed oxides of Mg and Al, derived from layered double hydroxides, with variable percentages of Cs incorporated were used. An ANFIS model was developed considering the conversion percentage of the reagent (glycerol) as input and the mass of the product (glycerol carbonate) as an output of the reaction catalyzed by mixed oxides with 25% content of Cs. The model proposed was also able to reproduce the relationship between the reaction parameters evaluated, demonstrating the aptitude to represent the process when a solid catalyst with 10% content of Cs was used. The development of these models is of interest, agreed with their impact on the projection of the process at highest scales.

Introducción

En la industria química existe la necesidad de desarrollar caminos sintéticos que, además de cumplir con el requisito de obtener altos rendimientos, deben contener un número reducido de pasos, no generar residuos (menor costo), ser seguros y compatibles con el medio ambiente. La catálisis heterogénea es una opción probada a estos requerimientos.

Una considerable variedad de materiales sólidos probados como catalizadores básicos son eficaces para una producción sustentable, tal el caso de los óxidos derivados de los Hidróxidos Doble Laminares (HDL). Los HDL son nanoarcillas aniónicas con estructura laminar constituida por capas de hidróxidos de fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$, donde M(II) y M(III) representan iones metálicos di- y trivalente, como Mg y Al, mientras que el anión carbonato se ubica en el espacio interlamilar para compensar las cargas. La actividad de los sitios básicos de estos catalizadores puede ser incrementada incorporando un tercer metal, como el Cs.

Por otro lado, el glicerol se considera una molécula plataforma renovable importante para la síntesis de diversos productos químicos a granel y de especialidad. Este compuesto es generado en grandes cantidades a partir del impulso a la producción de biodiesel y requiere ser transformado en derivados de alto valor añadido [1]. La molécula contiene una estructura multifuncional, lo que lo convierte en un elemento esencial para la síntesis de derivados valiosos, mediante procesos catalíticos [2], como el carbonato de glicerol (CG) [3]. Las ventajas de utilizar carbonato de glicerol incluyen que no es inflamable ni tóxico y es biodegradable, además de soluble en agua.

Si bien existen varias vías de obtención de CG, la transesterificación entre el glicerol y alquil carbonatos catalizada por óxidos metálicos mixtos derivados de HDL es prometedora (Esquema 1), dados los altos porcentajes de conversión logrados y las características ambientalmente benignas del proceso.



Esquema 1. Reacción de transesterificación

Por otro lado, el Sistema de inferencias difuso basado en redes adaptativas (*Adaptive Network-based Fuzzy Inference System-ANFIS*) es la conjunción, y posee las ventajas, tanto de las redes neuronales como de la lógica difusa [4]. Ésta es capaz de interpretar informaciones vagas, en lenguaje natural, permitiendo una representación simple de los procesos en términos de reglas *If-Then* [5]. El modelo ANFIS puede definirse como un sistema con reglas difusas, combinando la capacidad de aprendizaje de una red neuronal entrenada con información poco precisa, que permite reproducir una relación funcional, con una alta capacidad de aproximación. Así, es ideal para la interpretación de sistemas no lineales de entrada y salida [6].

La regla que caracteriza a los modelos difusos Sugeno tiene la forma representada por las Expresiones 1 y 2 y la Ecuación 3. El aporte de cada regla (f_i) en relación a la salida del sistema, es ponderado por el peso (w_i) de la regla, siendo N es el número de reglas. El resultado final del sistema es el promedio ponderado de todas las salidas de reglas.

$$\text{If } x \text{ is } A_1 \text{ and } y \text{ is } B_1, \text{ then } f_1 = p_1x + q_1y + r_1 \quad (1)$$

$$\text{If } x \text{ is } A_2 \text{ and } y \text{ is } B_2, \text{ then } f_2 = p_2x + q_2y + r_2 \quad (2)$$

$$F = \sum_{i=1}^N w_i f_i = \frac{\sum w_i f_i}{\sum w_i} = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Al igual que las redes neuronales artificiales, los modelos basados en ANFIS son entrenados mediante datos de entrada y salida obtenidos del experimento. Después de ser entrenados hasta alcanzar el error aceptable, se procede a su validación. Este procedimiento permite predecir su capacidad de generalización, entendida como la facilidad de proveer respuestas satisfactorias a entradas que el sistema no ha visto nunca en su fase de entrenamiento.

En este marco, el objetivo del trabajo es comprobar la capacidad de generalización de un modelo matemático desarrollado por medio de una arquitectura ANFIS, que caracterice la relación entre la conversión del reactivo glicerol y la masa del carbonato de glicerol producido, empleando catalizadores heterogéneos con porcentajes variables de Cs incorporado.

Experimental

Síntesis de materiales

Los materiales fueron sintetizados por el método de co-precipitación. Los porcentajes molares de Cs incorporado fueron de 25 y 10% con respecto a los moles de Mg en el material, manteniendo una relación catiónica molar, $(Mg^{+2}+Cs^{+})/Al^{+3}$, constante e igual a 3. Para obtener los óxidos metálicos mixtos correspondientes, el material se calcinó a 450 °C durante 9 horas en atmósfera de aire, destruyendo así su estructura de láminas [2].

Los catalizadores así obtenidos se denominaron según la composición metálica y el contenido de Cs incorporado, Cs25MgAl y Cs10MgAl, respectivamente.

Evaluación catalítica de los materiales

La reacción se llevó a cabo un reactor batch. Los reactivos carbonato de dimetilo y glicerol se mezclaron en una relación molar constante de 3:1. Una vez que la mezcla de reactivos en agitación alcanzó los 75°C se añadió el catalizador (5% en peso con respecto a la masa de glicerol). El glicerol y CG se identificaron mediante espectroscopia infrarroja, con accesorio ATR para muestras líquidas. Se registraron los espectros de las mezclas de reacción a diferentes tiempos. La intensidad de las bandas representativas fueron a 923 cm^{-1} para el glicerol (reactivo limitante) y a 1785 cm^{-1} para el CG. Mediante una curva de calibración trazada a partir de los datos de mezclas patrón de glicerol y CG con diferentes porcentajes en masa se extrapolaron los resultados de conversión molar del glicerol y la masa de CG producido.

Modelo

Se desarrolló un modelo ANFIS considerando tres funciones de membresía de tipo campana generalizada.

Para su entrenamiento se emplearon los datos experimentales de la reacción catalizada por Cs25MgAl. Como entrada de la red se consideró la matriz de valores correspondientes al porcentaje molar de conversión del glicerol durante las 3,5 h de duración del proceso. La salida incluyó la masa de CG generada. Se propuso una interpolación de las variables experimentales de proceso por medio de splines, a fin de disponer de mayor información de la evolución temporal de la reacción.

El entrenamiento propiamente dicho se llevó a cabo mediante sucesivas iteraciones, a través de la regla de aprendizaje híbrida, la cual combina el método gradiente descendiente con el estimador de mínimos cuadrados.

La capacidad de generalización del modelo desarrollado fue validada posteriormente con datos obtenidos de la reacción para la cual se empleó Cs10MgAl como material catalítico. Dicha capacidad fue evaluada considerando como indicadores el menor error absoluto y la inexistencia de sobre-aprendizaje de la red.

Resultados y discusión

En la Figuras 1a y 1b se observa la evolución del porcentaje molar de conversión del glicerol y la masa de CG generados durante las 3,5 h de las reacciones catalizadas con Cs25MgAl y Cs10MgAl, respectivamente. Estos datos conformaron las matrices de entradas y salidas para el entrenamiento y validación del modelo creado.

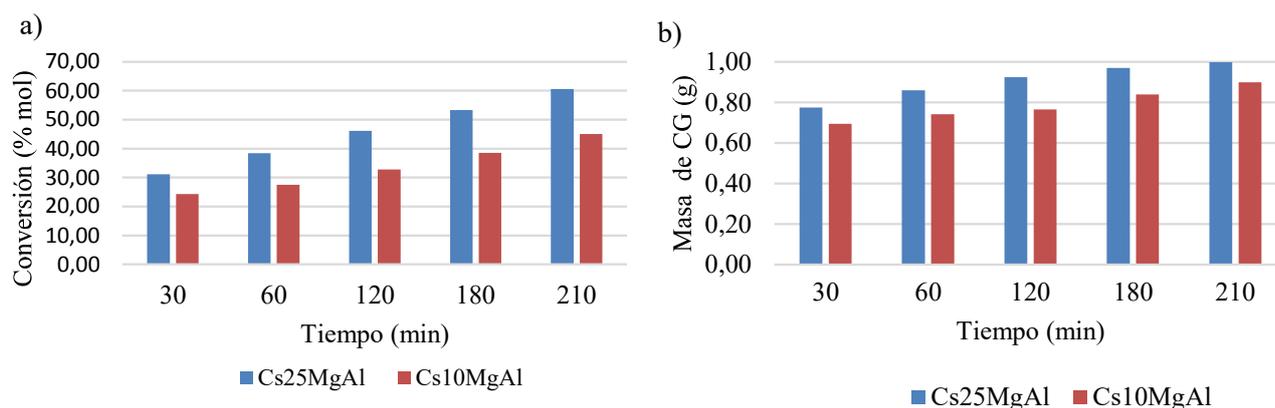


Figura 1. Evolución de a) el porcentaje molar de conversión del glicerol y b) la masa de CG generada en las reacciones catalizadas por Cs25MgAl y Cs10MgAl.

La capacidad de generalización del modelo ANFIS desarrollado a partir de los datos experimentales interpolados y obtenidos de la reacción catalizada por Cs25MgAl, fue validada con datos obtenidos de esa misma reacción (Figura 2a) y con datos provenientes de la reacción en la que se empleó Cs10MgAl (Figura 2b).

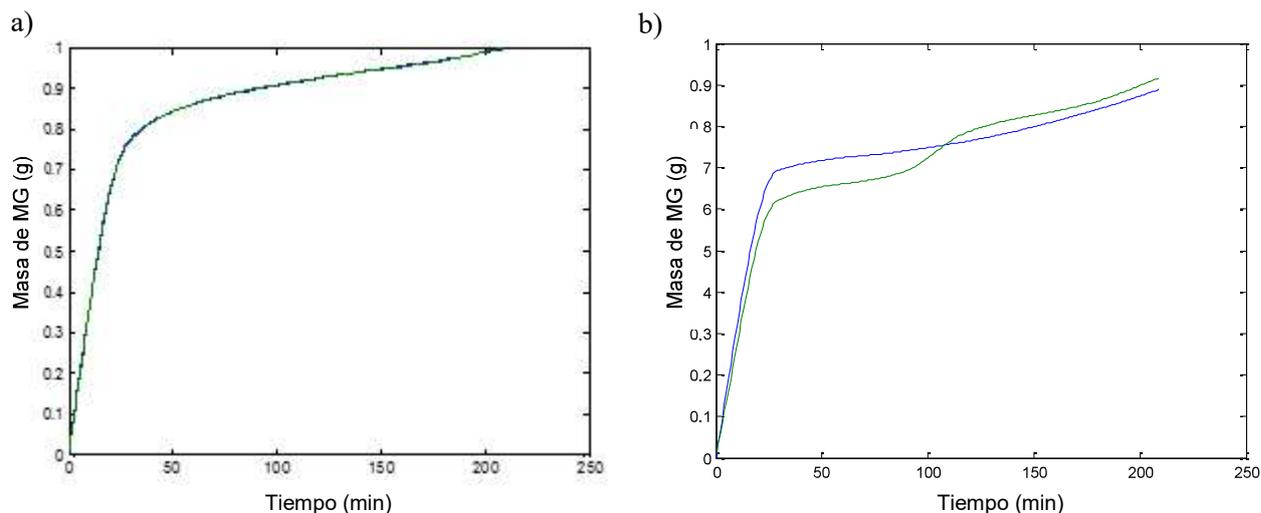


Figura 2. Aproximación al validar el modelo ANFIS con datos de la reacción catalizada por a) Cs25MgAl y b) por Cs10MgAl. En verde: respuesta del entrenamiento y en azul; de la validación.

En la Figura 2b se puede observar que el modelo manifestó una aproximación aceptable en cuanto a la estimación de la masa de CG generada mediante el empleo de Cs10MgAl, a partir del modelo entrenado con Cs25MgAl.

En la Figura 3, en tanto, se observa la evolución del error absoluto resultante de la diferencia entre los valores de masa de GC experimentales interpolados y generados a partir de la reacción catalizada por Cs10MgAl y la respuesta del modelo ANFIS propuesto. Los errores calculados en función de los datos que puntualmente se tomaron del experimento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Errores absolutos entre datos experimentales obtenidos por Cs10MgAl y los logrados en la respuesta del modelo ANFIS.

Tiempo (min)	30	90	120	180	210
Error absoluto	0,0728	0,0498	0,0229	0,0201	0,0270

Asimismo, se observa que el máximo error absoluto evidenciado fue de 0,0728, a los 30 minutos de la reacción (Figura 3, Tabla 1). Este error representa un porcentaje menor al 10% de la masa de CG máxima producida en la reacción.

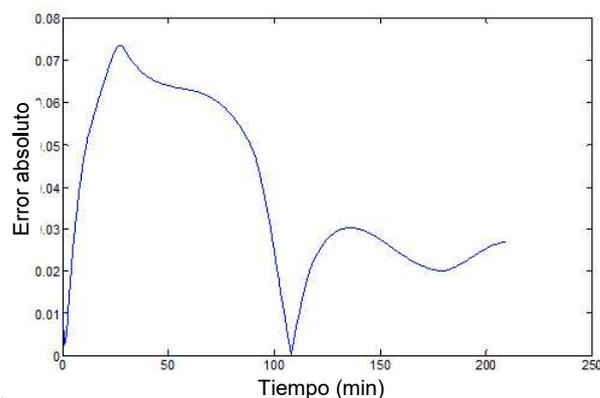


Figura 3: Evolución del error absoluto asociado a la diferencia entre los valores de masa de GC experimental interpolada, a partir de la reacción catalizada por Cs10MgAl y la estimada por el modelo.

Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo ANFIS que representa la relación entre el porcentaje de conversión del reactivo glicerol y la masa de carbonato de glicerol obtenido, a lo largo del tiempo. Este modelo manifestó capacidad para reproducir el experimento catalizado por óxidos metálicos mixtos derivados de HDL, con porcentajes variables de Cs incorporado, lo que da cuenta de su capacidad de generalización. El desarrollo de estos modelos es de interés, dada su incidencia en la proyección del proceso a mayores escalas.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] J. Liu, Y. Li, J. Zhang, D. He; Appl. Catal. A: General 513 (2016) 9-18.
- [2] N. Balsamo, K. Sapag, M. Oliva, G. Pecchi, G. Eimer, M. Crivello; Catal. Today 279, 2 (2017) 209-216.
- [3] Z. Liu, J. Wang, M. Kang, N. Yin, X. Wang, Y. Tan, Y. Zhu; J Ind. Eng. Chem. 21 (2015) 394-399.
- [4] O. Kisi, I. Mansourin, J. Hu; Advances in Meteorology (2017) Article ID 5356324.
- [5] D. Kurtener, E. Krueger, H. Torbert; Eur. Agrophys. J.: 3, 2 (2016) 42-55.
- [6] N. Goharian, S. Moghimi, H. Kalani, N. Vaezi; Iranian J. Med. Phys. 15, 2 (2018) 78-86.