



DOI: <http://dx.doi.org/10.23857/dc.v7i6.2357>

Ciencias de Técnicas y Aplicadas
Artículo de investigación

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Predicting methanol production in a carbon dioxide hydrogenation plant using neural networks

Previsão da produção de metanol numa instalação de hidrogenação de dióxido de carbono utilizando redes neurais

Raúl Leandro Dávalos Monteiro ^I
raul.davalos@esPOCH.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0003-3058-5145>

Mabel Mariela Parada Rivera ^{II}
mparada@esPOCH.edu.ec
<https://orcid.org/0000-0001-7491-2078>

Jimena Alexandra Macas Macas ^{III}
jimacasm@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-2055-8322>

Correspondencia: raul.davalos@esPOCH.edu.ec

***Recibido:** 30 agosto de 2021 ***Aceptado:** 22 de septiembre de 2021 * **Publicado:** 12 de octubre de 2021

- I. Ingeniero Químico, Master of Science Corrosión, PhD Materials Science, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), Riobamba, Ecuador.
- II. Ingeniera Química, Magister Scientiae en Ingeniería Química, Magíster en Protección Ambiental, Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), Riobamba, Ecuador.
- III. Ingeniera Química, Investigadora Independiente, Riobamba, Ecuador.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Resumen

El objetivo de este trabajo de investigación fue diseñar una red neuronal original (RNA) para predecir el flujo de metanol de una planta de deshidrogenación de dióxido de carbono. Para el desarrollo de ARN se generó una base de datos en el software abierto de simulación DWSIM. Ésta se realizó a partir de la validación de un proceso industrial descrito en la literatura. El tamaño de la muestra consistió en 133 pares de datos con 4 entradas: presión y temperatura del reactor, flujo másico de dióxido de carbono e hidrógeno, y una salida: flujo de metanol. La red fue de tipo perceptrón y se diseñó utilizando 12 neuronas en una capa oculta en su arquitectura, se entrenó con el algoritmo de regularización bayesiana para el entrenamiento de Levenberg-Marquardt. Se obtuvo un valor cuadrático medio (MSE) de 0,0085 y un coeficiente de regresión total de 0,9442. La red fue validada mediante el análisis de varianza (ANOVA) lo que indica que la ARN diseñada es estadísticamente válida y puede ser utilizada para predecir el flujo de metanol a la salida de la planta de deshidrogenación y puede ser utilizada como herramienta para la mejora continua de este tipo de procesos. Se recomienda añadir la presión de separación en la zona de recirculación como parámetro de entrada como forma de obtener un resultado más cercano a la realidad.

Palabras clave: Ingeniería y tecnología química; simulación; DWSIM; hidrogenación de dióxido de carbono; ARN.

Abstract

The aim of this research work was to design an original neural network (RNA) to predict the methanol flux from a carbon dioxide dehydrogenation plant. In order to develop the RNA, a database was generated in DWSIM simulation open software. The latter was done from the validation of an industrial process described in the literature. The sample size consisted of 133 data pairs with 4 inputs: reactor pressure and temperature, carbon dioxide and hydrogen mass flow, and one output: methanol flow. The network was of the perceptron type and was designed using 12 neurons in a hidden layer in its architecture and was trained with the Bayesian regularization algorithm for the Levenberg-Marquardt training. A mean square value (MSE) of 0.0085 and a total regression coefficient of 0.9442 were obtained. The network was validated through the analysis of variance (ANOVA) which indicates that the designed RNA is statistically valid and can be used to predict the methanol flow at the exit of the dehydrogenation plant and can be used as a tool for the continuous improvement of

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

this type of processes. It is recommended to add the separation pressure in the recirculation zone as an input parameter as a way to obtain a result that is closer to reality.

Keywords: Chemical engineering and technology; simulation; DWSIM; hydrogenation of carbon dioxide; ARN.

Resumo

O objectivo deste trabalho de investigação era conceber uma rede neural original (RNA) para prever o fluxo de metanol de uma instalação de desidrogenação de dióxido de carbono. A fim de desenvolver o RNA, foi gerada uma base de dados em software aberto de simulação DWSIM. Esta última foi feita a partir da validação de um processo industrial descrito na literatura. O tamanho da amostra consistiu em 133 pares de dados com 4 entradas: pressão e temperatura do reactor, fluxo de massa de dióxido de carbono e hidrogénio, e uma saída: fluxo de metanol. A rede era do tipo perceptron e foi concebida utilizando 12 neurónios numa camada oculta na sua arquitectura e foi treinada com o algoritmo de regularização Bayesian para o treino Levenberg-Marquardt. Foi obtido um valor médio quadrado (MSE) de 0,0085 e um coeficiente de regressão total de 0,9442. A rede foi validada através da análise de variância (ANOVA) que indica que o RNA projectado é estatisticamente válido e pode ser utilizado para prever o fluxo de metanol à saída da instalação de desidrogenação e pode ser utilizado como uma ferramenta para a melhoria contínua deste tipo de processos. Recomenda-se acrescentar a pressão de separação na zona de recirculação como parâmetro de entrada como forma de obter um resultado mais próximo da realidade.

Palavras-chave: Engenharia e tecnologia química; simulação; DWSIM; hidrogenação de dióxido de carbono; ARN.

Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) es un compuesto que pertenece a los llamados gases de efecto invernadero. En años recientes se ha incrementado las emisiones de CO₂ a la atmósfera causando un incremento en el efecto invernadero, constituyendo uno de los principales causantes del calentamiento global, esto también ha provocado en cierta medida la acidificación e incremento de los niveles en el mar (Fang, Et al, 2019).

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Con el objetivo de mitigar las emisiones de CO₂ se han propuesto tres métodos: captura y almacenamiento del CO₂ bajo tierra, tratamiento biológico con algas y conversión química (Zahedi, Et al, 2005). La hidrogenación catalítica de CO₂, es el proceso de conversión química más prometedor. Este proceso permite obtener productos como alcoholes, ácido fórmico, formaldehído, también es posible obtener hidrocarburos ligeros como el metano en función del tipo de catalizador utilizado (Azzolina, 2017) & (Groppo, Et al, 2007). El metanol es el producto químico que muestra un mayor rendimiento tanto en el ámbito energético (25.5 Kcal/H₂) como a nivel de aprovechamiento de hidrógeno (H₂) (67%). Además, el metanol puede ser utilizado tanto como combustible para obtención de energía como un intermediario para la producción de otros compuestos químicos más valiosos como el dimetil éter (usado en aerosoles) o formaldehído (usado en la fabricación de plásticos) (Nguyen, & Zondervan, 2019).

La reacción entre el H₂ y el CO₂ es termodinámicamente favorable. Sin embargo, existen limitaciones relacionadas con la cinética de reacción ya que la energía de activación es alta. Como consecuencia, la velocidad de hidrogenación disminuye de forma significativa creando la necesidad de un catalizador (Xion, Et al, 2019). Los catalizadores a base de cobre, especialmente el Cu/ZnO/Al₂O₃, debido a su gran actividad han sido ampliamente usados para la hidrogenación de CO₂. El principal inconveniente del Cu/ZnO/Al₂O₃ es que se desactivan en la reacción competitiva de desplazamiento de gas de agua inverso que se produce al mismo tiempo que la reacción de producción de metanol (Li, et al, 2020). Para resolver el problema de la desactivación catalítica, se han efectuado numerosos estudios en los cuales se evalúa el desempeño de catalizadores soportados basados en metales de transición como el Ni, Pd y Ce. Estos catalizadores son habitualmente utilizados en el proceso de hidrogenación del gas de síntesis. A pesar de presentar resultados favorables a escala de laboratorio, no han sido probados a nivel industrial. Además, únicamente se han efectuado estudios relacionados con la caracterización, termodinámica del proceso y descripciones cinéticas (Alemany-Arrebola, et al, 2020), (Reyes, et al, 2019), & (Ye, et al, 2014).

Las redes neuronales artificiales (RNA) son herramientas predictivas capaces de aprender directamente de un proceso y dar tiempos cortos de respuesta, esto permite el modelado de sistemas de una manera más compleja y realista (Sánchez-Escalona, et al, 2019), & (Ye, et al, 2014).

Existen varias investigaciones que emplean modelos de RNA aplicados a los procesos químicos. Sin embargo, no se han desarrollado redes neuronales capaces de modelar el comportamiento de una planta de hidrogenación de CO₂ para producir metanol. El presente estudio, propone y diseña una

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

RNA a partir de la multiplataforma de procesos químicos de código abierto “DWSIM” del proceso propuesto por Van Dal y Bouallou (Van Dal, et al, 2013), para predecir el flujo de metanol que se obtiene de una planta de hidrogenación de CO₂.

El proceso de producción de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂

La Figura 1 ilustra el proceso de producción de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂ adaptado de (Van Dal, et al, 2013). La entrada a la planta de hidrogenación consiste en una corriente de CO₂ y otra de hidrógeno de 88000 kg/h y 12100 kg/h respectivamente. La corriente de dióxido de carbono es comprimida hasta 78 bares en una serie de compresores con eficiencia isoentrópica de 70.3%, en cada uno de estos se especificó la presión de salida de la corriente, mientras que la corriente de H₂ se comprime en un solo paso hasta 78 bar. En la Tabla 1 y 2 se detallan las condiciones a las cuales ingresan las corrientes.

Tabla 1: Condiciones de entrada del flujo de CO₂

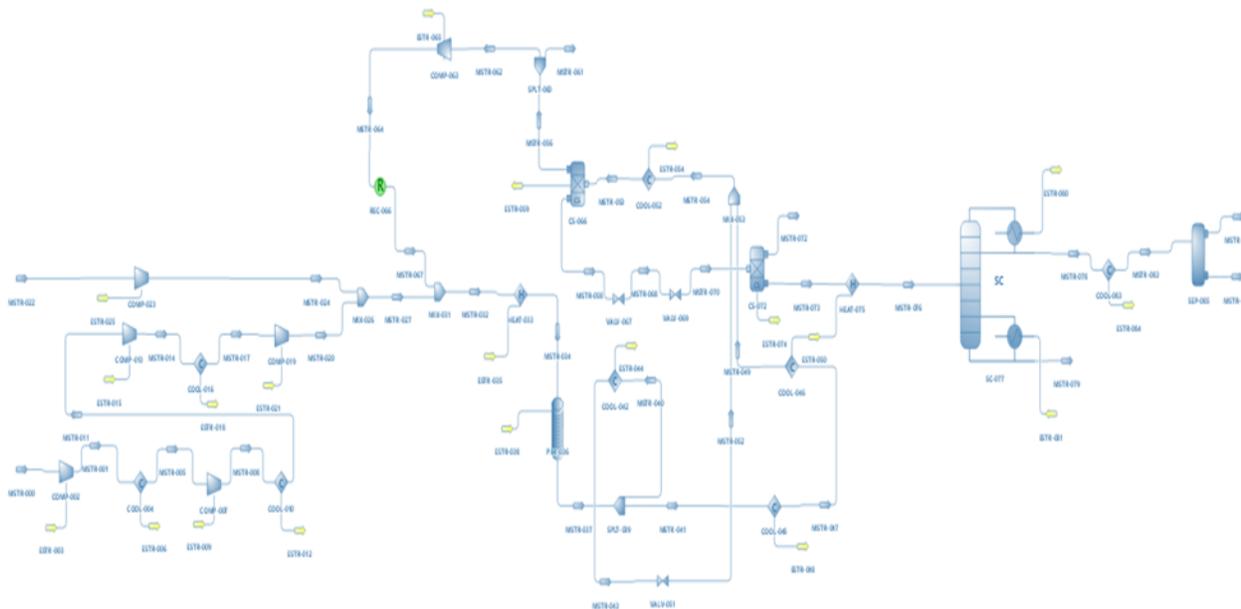
Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura	25	C
Presión	1	Bar
Flujo másico	88 000	Kg/h
Flujo molar	1999.57	Kmol/h
Flujo Volumétrico	48667.4	m ³ /h

Tabla 2: Condiciones de Entrada de H₂

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura	25	C
Presión	30	Bar
Flujo másico	12 100	Kg/h
Flujo molar	6002.34	Kmol/h
Flujo Volumétrico	5038.15	m ³ /h

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

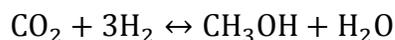
Figura 1: Esquema de producción de Metanol



Las corrientes de alimentación se mezclan con la corriente de recirculación y luego son calentadas hasta 210 0C para ser alimentadas al reactor, en este se obtiene una conversión del 30% de CO₂ a metanol. El modelo cinético empleado fue el desarrollado por Bussche y Froment (Bussche, Froment, 1996) con artificios matemáticos desarrollados en (Van Dal, et al, 2013). El modelo cinético considera que la fuente de carbono para la producción de CH₃OH proviene del CO₂. Las reacciones que ocurren en el interior del reactor se muestran en las Ec. (1) y (2), y los modelos cinéticos son descritos por las Ec. (3) y (4), en la tabla 3 se resumen los parámetros cinéticos empleados.

[Ec. 1]

- Reacción de producción de Metanol



[Ec. 2]

- Reacción de desplazamiento agua-gas inversa



[Ec. 3]

- Cinética de Reacción de producción de metanol

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - k_6 * \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} * P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2}}{\left(1 + k_2 * \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + k_3 * P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 * P_{\text{H}_2\text{O}}\right)^3}$$

[Ec. 4]

- Cinética de Reacción de desplazamiento agua-gas inversa

$$r_{\text{rws}} = \frac{k_5 P_{\text{CO}_2} - k_7 * \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} * P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2}}}{1 + k_2 * \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + k_3 * P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 * P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

[Ec. 5]

- Constantes Cinéticas:

$$\ln k_i = A_i + \frac{B_i}{T}$$

Tabla 3: Valores de Parámetros Cinéticos Reordenados

Constante	Parámetro	Valor
K ₁	A ₁	-29.87
	B ₁	4 811.2
K ₂	A ₂	8.147
	B ₂	0
K ₃	A ₃	-6.452
	B ₃	2 068.4
K ₄	A ₄	-34.95
	B ₄	14 928.9
K ₅	A ₅	4.804
	B ₅	-11 797.5
K ₆	A ₆	17.55
	B ₆	-2 249.8
K ₇	A ₇	0.1310
	B ₇	-7 023.5

El efluente del reactor se divide en dos corrientes, una es utilizada para precalentar la alimentación a la torre de destilación. Posteriormente, las corrientes se mezclan y se condensan para separar los gases no convertidos de la corriente de producto. Los gases no convertidos, se recirculan al reactor mientras que la mezcla agua-metanol se expande hasta 1.2 bar donde el resto de los gases no convertidos son

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

removidos. Finalmente, esta corriente ingresa a la torre de destilación de la cual se obtiene como producto de cabeza metanol con el 99% de pureza, este se enfría hasta 40 0C donde se separa de gases residuales aún contenidos en el separador de fases.

Estado del arte

Este artículo aborda el uso de una herramienta ARN para predecir el proceso catalítico. Por tanto, el estado del arte incluye ambos conceptos. Primero, el uso de catalizador seguido de la escasa aplicación de ANN en procesos en los que intervienen diferentes catalizadores.

Catalizadores empleados/Simulación del proceso de hidrogenación

A pesar de la desactivación que sufren los catalizadores a base de cobre, estos continúan siendo objeto de estudio para mejorar sus propiedades catalíticas. Fang, et al (2019) prepararon catalizadores a base de cobre con hidrotalcita. Los catalizadores preparados de Cu/ZnO/ZrO₂ y de Cu/ZnO/Al₂O₃, contenían 56.6 % y 40 % respectivamente de hidrotalcita en su estructura. Como resultado de la adición de hidrotalcita, los catalizadores presentaban una mayor dispersión de átomos de cobre sobre la superficie de este. Después de realizar varias pruebas a diferentes condiciones, comparando el desempeño del catalizador con y sin hidrotalcita, se determinó que este último muestra rendimientos y selectividad superior a los catalizadores base (selectividad de 84% para el catalizador de Cu/ZnO/ZrO₂ y de 73.4% para el Cu/ZnO/Al₂O₃). Además, se observó que las condiciones a las que opera el catalizador mejorado con absorbente son más bajas que a las que opera el catalizador base. Estas observaciones se deben a que la hidrotalcita mejora la capacidad que tiene el catalizador para absorber el CO₂.

Acorde con Sadeghinia et al (2020) preparó muestras de catalizadores comerciales de Cu/ZnO/Al₂O₃, a los cuales añadieron diferentes proporciones de In₂O₃. Posteriormente, realizaron pruebas para medir la actividad catalítica usando como alimentación una corriente que contiene H₂, CO y CO₂ y otra que contenía únicamente H₂ y CO₂. Estos estudios mostraron que, en la primera corriente, el uso de In₂O₃ produce una caída en la producción de metanol. Esto es debido a que el catalizador mejorado tiene más capacidad para absorber CO₂, favoreciendo únicamente la hidrogenación de CO₂.

Debido a los altos costos asociados a la construcción de plantas piloto, los estudios realizados para evaluar el desempeño del proceso de hidrogenación a nivel industrial han sido llevados a cabo mediante simulaciones empleando softwares comerciales como ASPEN PLUS (Schefflan, 2016).

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Pisello et al (2016) desarrolló la simulación de una planta de captura y uso de CO₂. La planta fue simulada en el software CHEMCAD (CuiQuing, et al. 2004) con la finalidad de obtener los valores de flujos de energía y materia. Con base en los resultados, desarrollaron un análisis económico obteniendo que la planta puede producir 440 KTn/año de metanol. Este estudio concluyó que económicamente la operación de la planta no es viable. Kiss et al (2016) planteó el uso de una columna de agotamiento para procesar una corriente de hidrógeno húmedo. Esta corriente fluye en contracorriente junto con el efluente que sale del reactor. El uso de la columna de agotamiento permite una separación más eficiente de gases no convertidos presentes en la corriente de producto, de la mezcla metanol-agua. Este esquema, permite la disminución de la cantidad de agua presente en la entrada del reactor, provocando una caída en el flujo de metanol producido. A su vez, permite la recirculación de una mayor cantidad de CO y CO₂ no convertidos. Como resultado, este esquema consume 550 kw/Tn metanol producido y 0.48-1.16 Tn de vapor por cada tonelada de metanol producido. Como muestran los estudios (Pisello et al., 2016) y (Kiss et al., 2016) en los esquemas industriales propuestos, el consumo de energía asociado a la producción de metanol es considerablemente elevado. Para solucionar este problema, Szima et al (2018) proponen el uso de una turbina de gas y un ciclo de Rankine simple que opere a baja presión para compensar los requerimientos energéticos de la planta. La planta fue simulada en (CuiQuing, et al. 2004). La alimentación a esta planta era de hidrógeno que proviene de un proceso de electrólisis de agua, mientras que el CO₂ era capturado de una planta de carbón. Los resultados de la simulación mostraron que económicamente no es rentable su construcción. Mediante un análisis de sensibilidad determinaron que la planta sería económicamente viable, si el precio de venta de metanol se incrementa el doble o los costos de energía eléctrica disminuyeran a la mitad.

Do, et al (2019) para solucionar el problema energético, realizaron una simulación en (Fang, et al. 2019). En este proceso, la energía necesaria para obtener hidrógeno a partir de la descomposición del agua se obtuvo de colectores solares, mientras que el CO₂ se redujo a monóxido de carbono empleando energía solar. La reducción primaria de CO₂ permitió obtener metanol usando el proceso tradicional. Esta tecnología demostró tener una alta eficiencia energética de 15.5 %. Además, logró establecer un precio competitivo de venta del metanol.

Van Dal y Bouallou (2013) realizaron una simulación donde la planta de hidrogenación es alimentada con CO₂ capturado de una planta termoeléctrica. El hidrógeno necesario para la producción de

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

metanol se obtuvo de la electrólisis del agua. Los resultados determinaron que para producir una tonelada de metanol se puede remover 1.6 toneladas de CO₂.

Por otro lado, los estudios realizados para analizar la viabilidad de implementar un proceso de producción de etanol a partir de CO₂ y mejorar las capacidades del catalizador involucrado presentan grandes limitaciones. Existen modelos que describen el comportamiento de un sistema de modo realista, sin embargo, conducen al planteamiento de ecuaciones diferenciales robustas que involucran cálculos complejos y aumentan el tiempo computacional. Este procedimiento es poco práctico para efectuar estudios de sensibilidad y optimización (Monteiro, et al, 2017). Los estudios relacionados con los modelos cinéticos y caracterizaciones de nuevos catalizadores se ven limitados por los cálculos DTF (teoría de los funcionales de densidad) que realizan suposiciones idealizadas.

RNA como herramienta de predicción en procesos de catálisis

Las ARN constituyen un modelo computacional que tiene la capacidad de manejar varios problemas complejos del mundo real. La versatilidad de las RNA se debe a la capacidad de procesamiento de información, alto paralelismo, tolerancia a fallas, no linealidad, tolerancia al ruido y capacidades de generalización.

Existen varios estudios relevantes en el área de catálisis y en la mayoría de los casos los objetivos principales son: establecer las condiciones experimentales y / o las propiedades del sistema catalítico como entradas y las actividades catalíticas como salida del modelo. Además, las investigaciones sugieren que el aprendizaje automático puede ser una buena opción para reducir el costo computacional de estudio de catálisis y promover el descubrimiento de nuevos catalizadores. Sin embargo, las RNA en el campo de la catálisis no están bien estudiadas dado que la adquisición de una base de datos para el entrenamiento de los modelos es costosa y al mismo tiempo se debe tener en cuenta demasiadas variables de entrada para la creación del modelo.

Kitto et al (1995) desarrolló una RNA para estimar la fuerza ácida de óxidos mixtos, rendimiento catalítico y las selectividades a varios productos en la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno en una serie de catalizadores de SnO₂ promocionados. Los resultados derivados del estudio señalaron que la RNA tiene una gran capacidad de interpolación, extrapolación y de predicción del rendimiento catalítico de componentes múltiples.

Liu et al (2001) entrenó una red neuronal con la capacidad de predecir la actividad catalítica, así como la selectividad de varios catalizadores utilizados para la hidrogenación de CO₂. El objetivo era que la red seleccione el catalizador adecuado en función de los productos que se desean obtener. El

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

resultado del trabajo indica que la RNA puede predecir de manera satisfactoria la actividad y selectividad de cada catalizador. Sin embargo, no puede seleccionar de forma satisfactoria el catalizador adecuado para cada experimento por los escasos datos usados para su entrenamiento.

Zahedi et al (2008) diseñaron una RNA en conjunto con un modelo matemático para estudiar el comportamiento de un reactor de lecho empacado industrial. La RNA se encarga de la predicción de la cinética de reacción, mientras que el modelo matemático se emplea para determinar datos de temperatura y presión a la salida del reactor. Dos tipos de redes neuronales fueron entrenadas, una red del tipo perceptrón y una de base radial. La red de base radial obtuvo un menor valor de error cuadrático medio (RMSE), señalándole como la más adecuada para la predicción de los datos. Los resultados mostraron que existe una gran concordancia con los valores reales del reactor estudiado.

Sun et al (2018) diseñaron una RNA con la capacidad de predecir la selectividad de un catalizador en un reactor de microcanales. La red neuronal utilizada fue de tipo perceptrón con 2 capas ocultas y fue entrenada con datos reales tomados de un reactor. La RNA determinó las condiciones óptimas de operación del reactor.

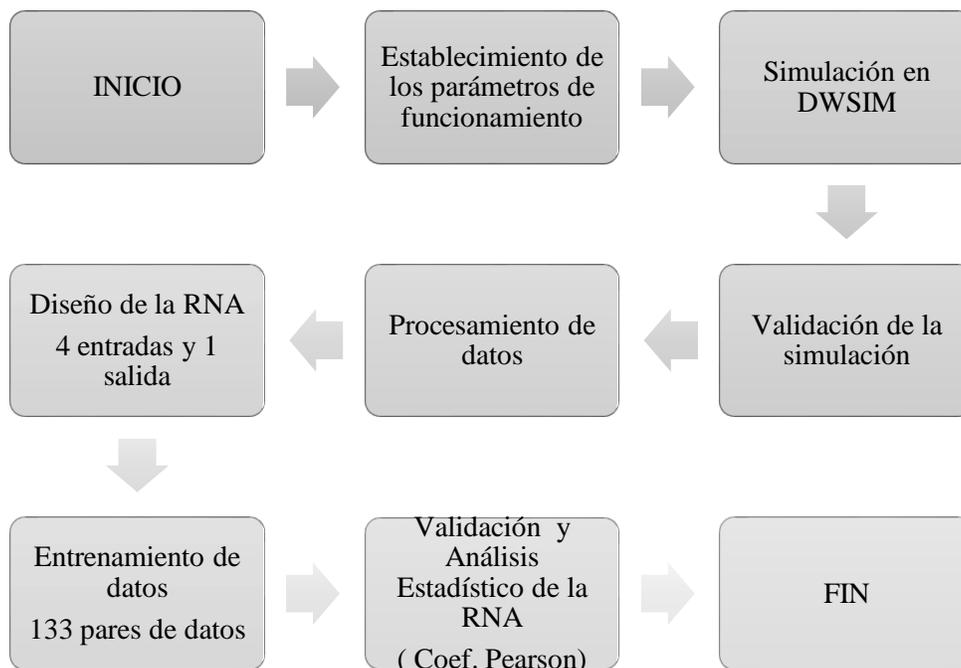
A pesar de varios estudios sobre varios métodos de inteligencia computacional (CI) en el campo de la producción de hidrógeno, parece haber una falta de estudios en caso de acceder a un conjunto de datos completo, clasificación y análisis de los métodos de CI en el caso de la producción de hidrógeno (Faizollahzadeh, et al., 2018).

Metodología

La primera parte de este estudio consiste en simular el proceso de la Fig.2, tomando en cuenta las condiciones de operación del proceso. El siguiente paso es validar los resultados obtenidos y proceder con el diseño de la red neuronal artificial considerando las entradas y salidas determinadas para la predicción del proceso y las restricciones impuestas por la simulación. Posteriormente, se realiza el entrenamiento y validación de la RNA mediante análisis gráfico y estadístico para evaluar la capacidad de predicción de la red neuronal. La Figura 2 ilustra el diagrama de flujo de la metodología.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Figura 2: Esquema de la RNA diseñada



En este apartado se explica el modelo matemático aplicado, así como el modelo de diseño y entrenamiento de la RNA.

Simulación en DWSIM

Se emplearon diferentes modelos termodinámicos, siguiendo las recomendaciones establecidas en (Dimian, et al. 2015) y (Kiss, et al. 2013) para este tipo de sistemas. Para corrientes con presión superior a 10 bares, se utilizó el modelo SRK. Para el resto de las corrientes se utilizó el modelo NRTL. El modelo flash se simuló empleando el método de Nessted Loops válido para el cálculo de equilibrio entre fases de líquido y vapor.

En la tabla 4 se detalla la configuración de la geometría del reactor y las características del catalizador utilizado para la simulación del reactor de lecho empacado.

Tabla 4: Configuración del Reactor de Lecho empacado.

Propiedad	Valor	Unidad
Caída de presión	0.453139	bar
Tiempo de residencia	0.00754112	h
Longitud	10	m
Carga del catalizador	1775	kg/m ³

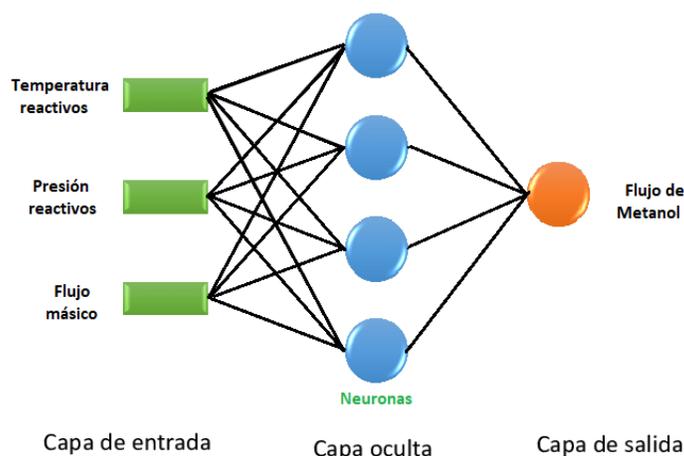
Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Diámetro del catalizador	5.5	mm
Fracción de vacío del catalizador	0.4	
Diferencia de temperatura	62.9835	C.
Carga de calor	0	kW

Diseño y entrenamiento de la red neuronal artificial (RNA)

El diseño de la RNA (Figura 3) se basa en tres parámetros de entrada y un parámetro de salida. Los parámetros de entrada son: presión y temperatura de entrada de los reactivos y el flujo másico de CO₂ y H₂. El parámetro de salida corresponde al flujo másico de metanol a la salida de la planta de hidrogenación.

Figura 3: Esquema de la RNA diseñada



La RNA diseñada es de tipo perceptrón simple y se entrena con el algoritmo de Levenberg Marquardt. La distribución de datos se realizó al 70-30. Es decir, el 70% de los datos fueron utilizados para el entrenamiento de la red y el 30 % restante se utilizaron para el proceso de validación y prueba de la red. El proceso de entrenamiento busca ajustar los pesos de las conexiones entre las neuronas de tal forma que las predicciones realizadas por la red sean lo más exactas posibles con respecto a aquellas seleccionadas como objetivo. La validación es un proceso donde se mide el error arrojado por la red con respecto a los datos objetivos y es utilizado como una medida del desempeño de la red. La prueba o testeo de la RNA equivale a presentarle a la red datos que no fueron usados para su entrenamiento,

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

esto involucra generar nuevos pares de datos, presentarlos a la RNA sin mostrarle las salidas deseadas y comparar qué tan precisas son las predicciones.

Una vez que el proceso de simulación de la planta de hidrogenación de dióxido de carbono en DWSIM fue validado, se generaron 133 pares de datos (4 entradas y 1 salida) para entrenar la red. La tabla 5 detalla el rango de variación de las variables de entrada seleccionadas para el estudio. Para validar la RNA y demostrar la confiabilidad del modelo para la predicción del flujo de metanol se utilizaron los indicadores de desempeño generales: error cuadrático medio (MSE) regresión (R), y adicionalmente un análisis estadístico comparativo (ANOVA). Del mismo modo, para determinar la RNA óptima se realizó un procedimiento de prueba y error hasta encontrar la red neuronal con menor RMSE asociado a la red y en base a los coeficientes de correlación arrojados para el proceso de entrenamiento, validación y prueba de la red.

Tabla 5: Restricciones para las entradas de la RNA

Restricciones				
Parámetro	Presión	Temperatura	Flujo másico CO ₂	Flujo másico H ₂
Detalles	bar	°C	kg/h	kg/h
*Rango	58-78	200-210	88.000-100.000	12.100-20.000

Menor o mayor a los rangos establecidos, la simulación no se ejecuta.

Resultados

The analysis and discussion of results includes both the description and validation and topology of the ANN and the performance of the model. In this section, both are presented.

Validación de la simulación

Previo al diseño de la RNA es indispensable realizar la comparación de la simulación desarrollada en DWSIM con resultados de la literatura. El estudio desarrollado en (Cornos, et al., 2018) fue utilizado para la validación. El proceso en DWSIM se adaptó conforme a la simulación desarrollada en ASPEN PLUS. La Tabla 6 detalla la comparación de los resultados, como se puede observar, los errores porcentuales no excedan el 5%. La existencia del error entre los valores obtenidos y los de literatura se justifica por el modelo termodinámico empleado (SRK-MVHS) y por el volumen del reactor que no está definido en (Cornos, et al., 2018).

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Tabla 3: Validación de la Simulación Efectuada en DWSIM

Componente	Flujo (kg/h)	Entrada	Flujo de Salida [6] (Kg/h)	Flujo de Salida DWSIM(kg/h)	Error (%)
Metanol	0		59 300	58 297.9952	1.69%
Agua	0		33 700	32 559.832	3.38%
Dióxido de Carbono	88 000		5 820	5 710.5232	1.88%
Monóxido de Carbono	0		510	524.535	2.85%
Hidrógeno	12 100		870	833.4674	4.19%

Topología de la RNA

En este apartado se define como fue estructurada la RNA mediante el análisis del coeficiente de correlación R y el error cuadrático medio (RMSE).

Selección del número de neuronas en la capa oculta

Se realizó un ensayo a prueba y error, variando el número de neuronas en la capa oculta y se evaluó R y el RMSE. En las Figuras 4 -6 se observa la evolución de los valores de R para la fase de entrenamiento, validación, prueba y global empleando 500, 100 y 12 neuronas respectivamente. El valor de R global empleando 500 neuronas es de: 0.3189 y el RSME = 1.26 (tabla 7). Estos resultados sugieren que la red no es apta para la predicción de flujo de metanol. Por otro lado, empleado 100 neuronas el valor de $R = 0.49$ y el RMSE = 0.18. En este caso, el valor de R en la fase de entrenamiento es 0.99, indicando una correlación adecuada entre los datos observados y los predichos por la red. Sin embargo, el valor de R en la fase de validación y prueba cae a 0.25 y 0.076. Estos valores indican que la RNA está sobreentrenada perdiendo la capacidad de generalizar sus predicciones. Cuando se utilizó 12 neuronas (Figura 7) se observa que el valor de R tanto en la fase de entrenamiento, validación, prueba y global son: 0.948, 0.940, 0.942 y 0.944 respectivamente y según la Tabla 7 el valor de la RSME 0 0.0085, estos resultados indican que la RNA tiene una buena capacidad de predicción.

Figura 4: Regresión y coeficiente de correlación para: a) la fase entrenamiento, b) validación, c) prueba y d) global. Empleando 500 neuronas en la capa oculta.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

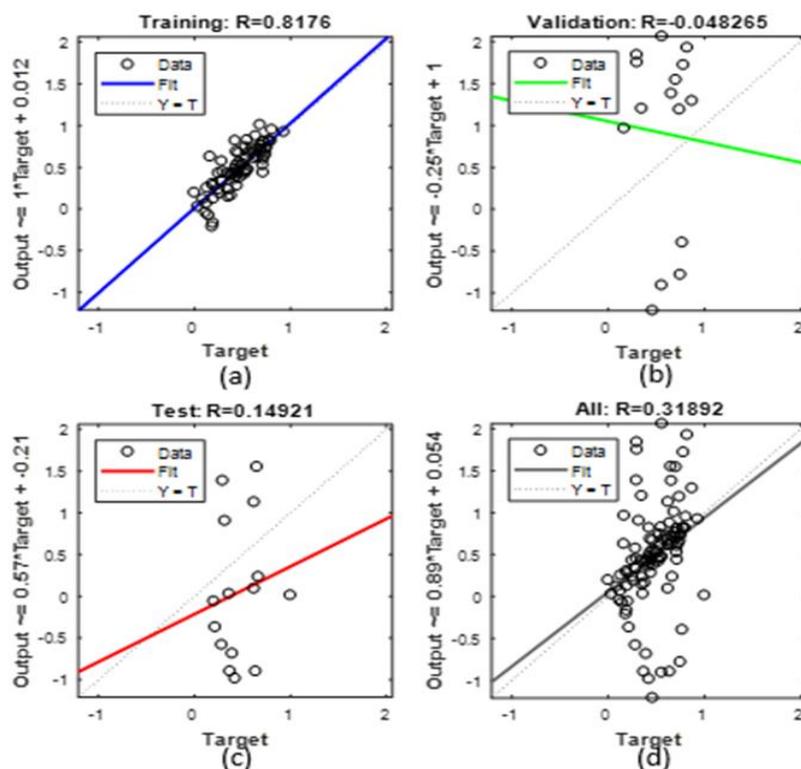
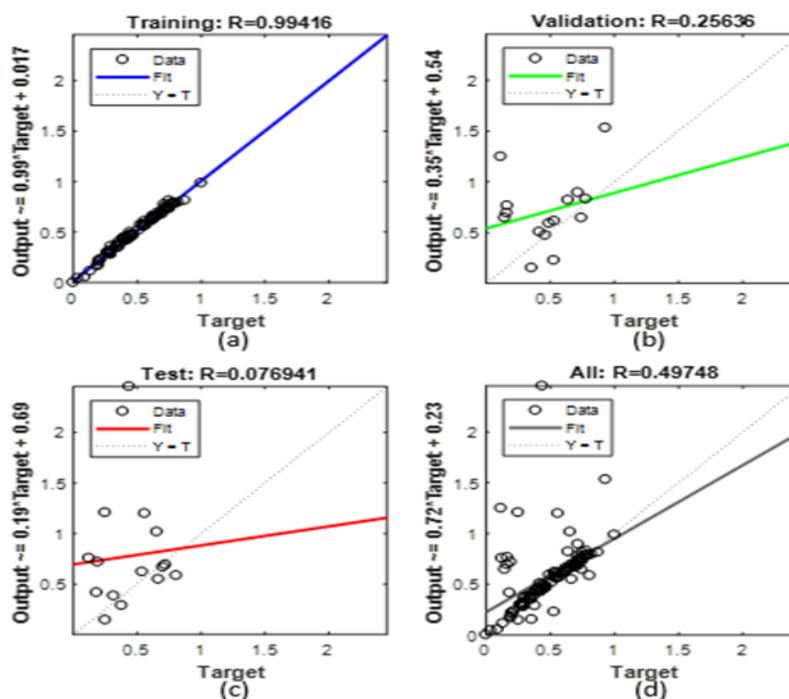


Figura 5: Regresión y coeficiente de correlación para la fase de a) la fase entrenamiento, b) validación, c) prueba y d) global. Empleando 100 neuronas en la capa oculta.



Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Figura 6: Regresión y coeficiente de correlación para la fase de a) la fase entrenamiento, b) validación, c) prueba y d) global. Empleando 12 neuronas en la capa oculta.

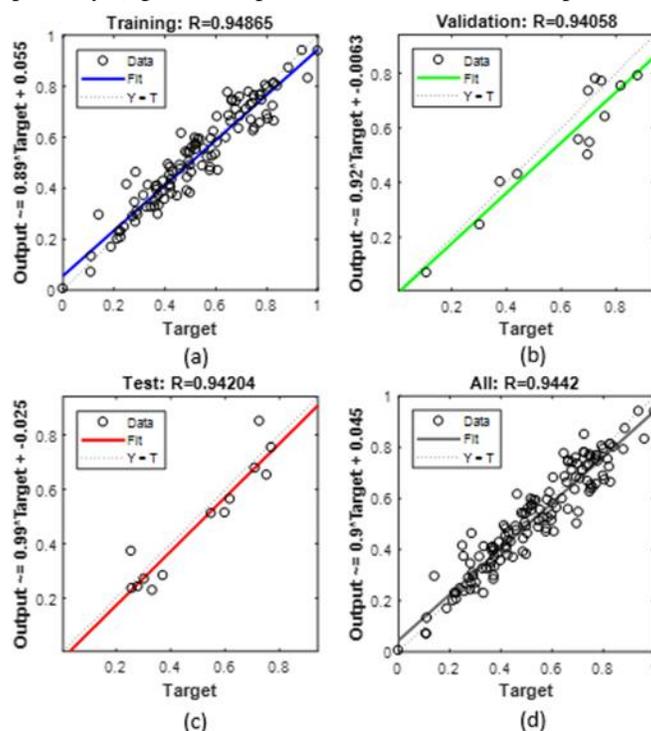


Tabla 4: Valores de R y RMSE para el ensayo a prueba y error

Número de Neuronas	R Entrenamiento	R Validación	R Testeo	R Global	RMSE
500	0.8176	0.048265	0.14921	0.31892	1.26
100	0.99416	0.25636	0.076941	0.49748	0.18
12	0.94865	0.94058	0.9420	0.9442	0.0085

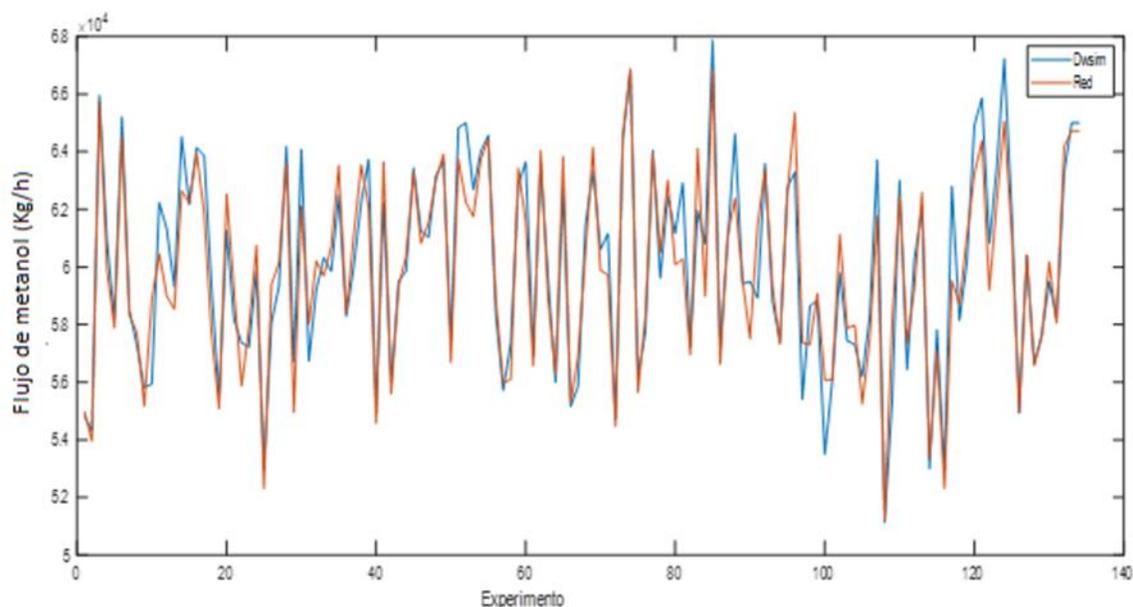
Modelo de predicción del flujo de metano

Se define que la topología de la red es: una capa con 4 neuronas de entrada, una capa oculta con 12 neuronas y una capa de salida con una neurona basada en el análisis anterior. Esto concuerda con lo establecido en (Li, et al., 2017), donde se destaca que una capa oculta puede ser suficiente en la mayoría de las aplicaciones prácticas de una RNA. La Figura 7 muestra la comparación entre las predicciones (Red) y los valores definidos por la simulación (DWSIM). Se puede apreciar la aproximación entre las observaciones y las predicciones. El error porcentual promedio de las predicciones es: 2.548 %. Por tanto, la predicción de la red es aceptable dado que existe una excelente

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

correlación entre los datos de entrada y salida de la RNA. Se puede concluir que el modelo desarrollado se aproxima a los datos de las observaciones, probando que la RNA constituye un modelo robusto y adecuado para la predicción del flujo de metanol mediante RNA en plantas de hidrogenación.

Figura 7: Comparación de los resultados del flujo de salida de metanol en la planta de deshidrogenación de la RNA y DWSIM.

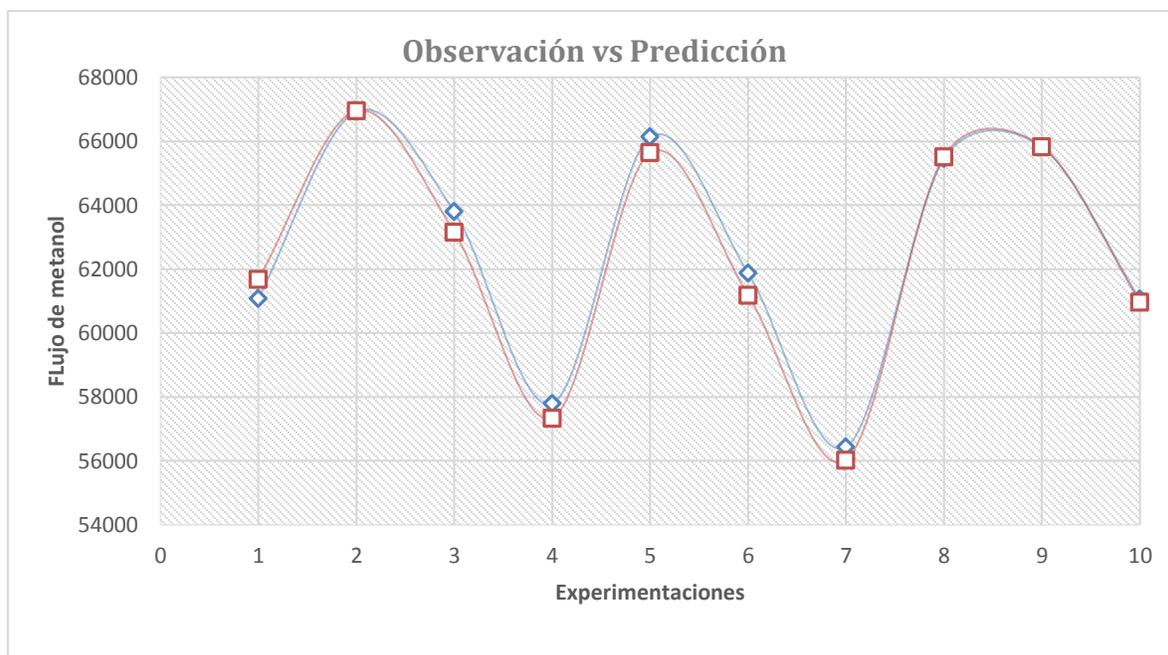


Verificación del modelo RNA

El rendimiento de la RNA diseñada durante el entrenamiento y validación es necesario para evaluar su funcionalidad con otro conjunto de datos no conocidos por la red neuronal y comprobar su capacidad de predicción. Para ello se ha generado un conjunto de 10 datos aleatorios (P, T, Flujos máxicos) simulados en DWSIM para recolectar nuevas observaciones en función de las nuevas condiciones de operación. Para verificar la capacidad de predicción se utilizó la RNA diseñada para predecir el flujo de metanol a la salida de la planta de hidrogenación. La comparación entre las observaciones y las predicciones se muestran en la Figura 8. El solapamiento entre ellas permite deducir que la ARN diseñada presenta una buena capacidad y precisión de predicción del flujo de metanol a la salida de la planta de hidrogenación de dióxido de carbono. El análisis gráfico se complementa con un análisis ANOVA con el fin de garantizar que la RNA diseñada sea confiable y apta como herramienta de predicción.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

Figura 8: Comparación entre las observaciones (DWSIM-azul) y las predicciones de la RNA(naranja) de flujo de metanol



En esta investigación se empleó la herramienta ANOVA y Kruskal-Wallis para validar estadísticamente el RNA. Los resultados del ANOVA se resumen en la Tabla 8. De acuerdo con la prueba estadística empleada, el valor-P de la razón-F es mayor a 0.05. El ANOVA revela que la ARN construida es estadísticamente válida para la predicción del flujo de metanol en la planta de deshidrogenación.

Tabla 8: ANOVA

Fuente	Suma Cuadrados	de Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	231849	1	231849	0,02	0,8968
Intra grupos	2.41261E8	18	1.34034E7		
Total (Corr.)	2.41493E8	19			

Conclusión

En este estudio, se diseñó una red neuronal para predecir el flujo de metanol en una planta de deshidrogenación de dióxido de carbono a partir del proceso de simulación en DWSIM. La red neuronal diseñada posee una capa oculta con 12 neuronas y se entrenó con una base de 133 pares de datos con 4 variables de entrada: presión (P) y temperatura (T) del reactor, flujo másico de CO₂ y de H₂ y es capaz de predecir como variable de salida el flujo de metanol.

La RNA fue entrenada con el algoritmo de Levenberg-Marquardt, tiene un RMSE de 0,0085 y un coeficiente de regresión total de 0,9442. La ARN se validó a través de un análisis estadístico comparativo (ANOVA) entre las observaciones (DWSIM) y los valores predichos por la red. La prueba estadística señala que la red predice adecuadamente el flujo de metanol con un nivel de significancia del 95%. Basado en los resultados, se deduce que la RNA diseñada en este estudio puede ser usada como una herramienta de predicción para mejorar los procesos de obtención de metano a partir de la deshidrogenación de dióxido de carbono. Futuras investigaciones se centrarán en el desarrollo de una RNA acoplado a un algoritmo genético de optimización para maximizar la producción de metanol y el rendimiento de la planta y minimizar los costos económicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, ESPOCH.

Referencias bibliográficas

1. Ahmad, K., & Upadhyayula, S. (2020). Kinetics of CO₂ hydrogenation to methanol over silica supported intermetallic Ga₃Ni₅ catalyst in a continuous differential fixed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 1140-1150.
2. Alemany-Arrebola, L. J., Jiménez Martín, J. M., Herrera-Delgado, M. C., Larrubia-Vargas, M. Á., & Cortés Reyes, M. (2019). Ni-Ga no soportado como catalizador para la hidrogenación de CO₂ a presión atmosférica.
3. Azzolina-Jury, F., Bento, D., Henriques, C., & Thibault-Starzyk, F. (2017). Chemical engineering aspects of plasma-assisted CO₂ hydrogenation over nickel zeolites under partial vacuum. *Journal of CO₂ Utilization*, 22, 97-109.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

4. Bussche, K. V., & Froment, G. F. (1996). A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃Catalyst. *Journal of catalysis*, 161(1), 1-10.
5. CuiQing, G. M. L., & ShaoMei, R. E. N. (2004). ChemCAD software and application in chemical engineering course design [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 5.
6. Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. A. (2014). *Integrated design and simulation of chemical processes*. Elsevier 24, 10-21.
7. Do, T. N., & Kim, J. (2019). Process development and techno-economic evaluation of methanol production by direct CO₂ hydrogenation using solar-thermal energy. *Journal of CO₂ Utilization*, 33, 461-472.
8. Faizollahzadeh Ardabili, S., Najafi, B., Shamshirband, S., Minaei Bidgoli, B., Deo, R. C., & Chau, K. W. (2018). Computational intelligence approach for modeling hydrogen production: A review. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 12(1), 438-458.
9. Fang, X., Men, Y., Wu, F., Zhao, Q., Singh, R., Xiao, P., ... & Webley, P. A. (2019). Moderate-pressure conversion of H₂ and CO₂ to methanol via adsorption enhanced hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(39), 21913-21925.
10. Fang, X., Men, Y., Wu, F., Zhao, Q., Singh, R., Xiao, P., ... & Webley, P. A. (2019). Promoting CO₂ hydrogenation to methanol by incorporating adsorbents into catalysts: effects of hydrotalcite. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122052.
11. Groppo, E., Estephane, J., Lamberti, C., Spoto, G., & Zecchina, A. (2007). Ethylene, propylene and ethylene oxide in situ polymerization on the Cr (II)/SiO₂ system: A temperature-and pressure-dependent investigation. *Catalysis today*, 126(1-2), 228-234.
12. Hattori, T., & Kito, S. (1995). Neural network as a tool for catalyst development. *Catalysis Today*, 23(4), 347-355.
13. Kiss, A. A. (2013). *Advanced distillation technologies: design, control and applications*. John Wiley & Sons 4, 13-17.
14. Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G., & De Groot, M. T. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical engineering journal*, 284, 260-269.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

15. Leonzio, G., Zondervan, E., & Foscolo, P. U. (2019). Methanol production by CO₂ hydrogenation: analysis and simulation of reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 7915-7933.
16. Li, H., Zhang, Z., & Liu, Z. (2017). Application of artificial neural networks for catalysis: a review. *Catalysts*, 7(10), 306.
17. Li, S., Guo, L., & Ishihara, T. (2020). Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst. *Catalysis Today*, 339, 352-361.
18. Liu, Y., Liu, Y., Liu, D., Cao, T., Han, S., & Xu, G. (2001). Design of CO₂ hydrogenation catalyst by an artificial neural network. *Computers & Chemical Engineering*, 25(11-12), 1711-1714.
19. Martíneza, J. A. T., Garcíab, R. R., Gonzálezc, J. F., Handyd, B. E., & Escamillaa, G. A. F. (2017). hidrogenación de co₂ utilizando catalizadores de rh soportado en nanotubos de TiO₂.
20. Monteiro, R. L. D., & Ananda, S. D. (2017). Pitting corrosion of type 304 stainless steel and sulfate inhibition effect in chloride containing environments. *Revista Tecnológica-ESPOL*, 30(3)
21. Nguyen, T. B., & Zondervan, E. (2019). Methanol production from captured CO₂ using hydrogenation and reforming technologies_ environmental and economic evaluation. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 1-11.
22. Pisello, A. L., Petrozzi, A., Castaldo, V. L., & Cotana, F. (2016). On an innovative integrated technique for energy refurbishment of historical buildings: Thermal-energy, economic and environmental analysis of a case study. *Applied Energy*, 162, 1313-1322.
23. Sadeghinia, M., Rezaei, M., Kharat, A. N., Jorabchi, M. N., Nematollahi, B., & Zareiekordshouli, F. (2020). Effect of In₂O₃ on the structural properties and catalytic performance of the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst in CO₂ and CO hydrogenation to methanol. *Molecular Catalysis*, 484, 110776.
24. Sánchez-Escalona, A. A., Góngora-Leyva, E., & Zalazar-Oliva, C. (2018). Predicción de la resistencia térmica de las incrustaciones en los enfriadores de ácido sulfhídrico. *Minería y Geología*, 34(3), 348-362..
25. Schefflan, R. (2016). *Teach yourself the basics of Aspen Plus*. John Wiley & Sons.

Predicción de la producción de metanol en una planta de hidrogenación de dióxido de carbono mediante redes neuronales

26. Sun, Y., Yang, G., Wen, C., Zhang, L., & Sun, Z. (2018). Artificial neural networks with response surface methodology for optimization of selective CO₂ hydrogenation using K-promoted iron catalyst in a microchannel reactor. *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 10-21.
27. Szima, S., & Cormos, C. C. (2018). Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation. *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 555-563.
28. Van-Dal, É. S., & Bouallou, C. (2013). Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57, 38-45.
29. Xiong, S., Lian, Y., Xie, H., & Liu, B. (2019). Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnCr catalyst. *Fuel*, 256, 115975
30. Ye, J., Liu, C. J., Mei, D., & Ge, Q. (2014). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: A combined DFT and kinetic study. *Journal of catalysis*, 317, 44-53.
31. Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., ... & Yao, Y. G. (2019). CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature communications*, 10(1), 1-15.
32. Zahedi, G., Elkamel, A., Lohi, A., Jahanmiri, A., & Rahimpour, M. R. (2005). Hybrid artificial neural network—First principle model formulation for the unsteady state simulation and analysis of a packed bed reactor for CO₂ hydrogenation to methanol. *Chemical Engineering Journal*, 115(1-2), 113-120.

©2021 por los autores. Este artículo es de acceso abierto y distribuido según los términos y condiciones de la licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0)

(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>).|