



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

**DESARROLLO DE UNA RNA PARA LA PREDICCIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO PRODUCIDO EN
UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA DE PARED
DIVISORA**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto Técnico

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR:

LUIS ALEXANDER BAYAS GARCÉS

Riobamba – Ecuador

2023



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

**DESARROLLO DE UNA RNA PARA LA PREDICCIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO PRODUCIDO EN
UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA DE PARED
DIVISORA**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto Técnico

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: LUIS ALEXANDER BAYAS GARCÉS

DIRECTOR: ING. DANIEL ANTONIO CHUQUÍN VASCO, Mgs.

Riobamba – Ecuador

2023

©2023, Luis Alexander Bayas Garcés

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, LUIS ALEXANDER BAYAS GARCÉS, declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 20 de marzo del 2023

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Luis Alexander Bayas Garcés", with a large, stylized flourish above the name.

Luis Alexander Bayas Garcés

185017423-4

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; tipo: Proyecto Técnico, **DESARROLLO DE UNA RNA PARA LA PREDICCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO PRODUCIDO EN UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA DE PARED DIVISORA**, realizado por el señor: **LUIS ALEXANDER BAYAS GARCÉS**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Hugo Segundo Calderón, Mgs. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2023-03-20
Ing. Daniel Antonio Chuquín Vasco, Mgs. DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2023-03-20
Ing. Carlos Ramiro Cepeda Godoy, Mgs. ASESOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2023-03-20

DEDICATORIA

El presente trabajo de titulación es dedicado a mis padres, que han sido mi apoyo y sustento para superar con éxito mi formación académica como profesional y por ser la fuente de inspiración que me motivo a esforzarme más, también a los docentes de mis primeros semestres que me permitieron demostrarles que tengo la capacidad suficiente para afrontar la carrera. Por último, a mi persona por haber puesto todo el esfuerzo y dedicación en cada prueba, trabajo y lección.

Alexander

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis padres Luis Bayas y Silvia Garcés por todo el apoyo que me han brindado hasta el día de hoy, por haberme inculcado el valor del respeto, el esfuerzo y a la dedicación, a mis hermanas Maryuri y Marley por haberme brindado su cariño y comprensión durante nuestro crecimiento, a mis amigos por las experiencias vividas durante el proceso académico, al Ing. Daniel Chuquín por brindarme esta oportunidad y el apoyo recibido durante el desarrollo de este trabajo de integración curricular sin duda alguna es un modelo a seguir, por último pero no menos importante doy gracias a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por la oportunidad de desarrollo académico que me facilitó.

Alexander

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	xii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xiv
RESUMEN.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. DIAGNÓSTICO DEL PROBLEMA.....	2
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Planteamiento del Problema.....	2
1.3 Justificación.....	3
1.4 Objetivos.....	4
1.4.1 <i>Objetivo General</i>	4
1.4.2 <i>Objetivos Específicos</i>	4

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Antecedentes de la investigación.....	5
2.1.1 <i>Procesos para la producción del ácido fórmico</i>	5
2.1.2 <i>Simulación de los procesos de producción del ácido fórmico</i>	7
2.1.3 <i>Redes neuronales artificiales en la industria química</i>	9
2.2 Referencias Teóricas.....	12
2.2.1 <i>El Ácido Fórmico (AF)</i>	12
2.2.2 <i>Carbonilación del metanol</i>	12
2.2.3 <i>Hidrólisis del metil formiato</i>	13
2.2.4 <i>Producción del ácido fórmico</i>	13

2.2.5	<i>Reactor de tanque agitado continuo (CSTR)</i>	14
2.2.6	<i>Evaporación flash</i>	15
2.2.7	<i>Columna de destilación reactiva de pared divisora (RDWC)</i>	15
2.2.8	<i>Softwares para la simulación de procesos químicos</i>	16
2.2.9	<i>Daniel Warner Simulator (DWSIM)</i>	18
2.2.9.1	<i>Características</i>	18
2.2.10	<i>Chemsep: Modeling separation process</i>	20
2.2.11	<i>Redes Neuronales Artificiales</i>	20
2.2.12	<i>Neural Network Toolbox de MATLAB</i>	21
2.2.13	<i>Análisis de sensibilidad</i>	22

CAPÍTULO III

3.	MARCO METODOLÓGICO	23
3.1	Metodología empleada	23
3.2	Partes de la metodología	23
3.3	Parámetros de funcionamiento	24
3.3.1	<i>Condiciones Operativas iniciales del reactor</i>	25
3.3.2	<i>Condiciones operativas iniciales de la columna de destilación DC</i>	25
3.3.3	<i>Condiciones operativas iniciales de la torre de la RDWC</i>	26
3.4	Simulación en DWSIM	27
3.4.1	<i>Proceso aplicado para la simulación en DWSIM</i>	27
3.4.2	<i>Añadir un nuevo componente</i>	27
3.4.3	<i>Selección del paquete termodinámico</i>	28
3.4.4	<i>Diseño del flowsheet</i>	28
3.4.4.1	<i>Descripción del flowsheet</i>	29
3.4.5	<i>Configuración de las entradas</i>	31
3.4.6	<i>Establecer las reacciones</i>	31
3.4.7	<i>Planteamiento de las condiciones de operación</i>	32
3.4.7.1	<i>Reactor de tanque agitado continuo</i>	32

3.4.7.2	<i>Destilación</i>	33
3.5	Análisis de sensibilidad	41
3.5.1	<i>Metodología del análisis de sensibilidad</i>	41
3.6	Manejo de datos	42
3.7	Planteamiento de la RNA en MATLAB	43
3.8	Instrucción de la RNA	44
3.9	Verificación de resultados	46
3.10	Análisis estadístico	47
3.11	Análisis de optimización	47

CAPÍTULO IV

4.	MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	48
4.1	Resultados de la simulación en DWSIM	48
4.2	Verificación de los resultados de la simulación	50
4.3	Balance de masa del proceso	51
4.3.1	<i>Balance de masa del mezclador</i>	51
4.3.2	<i>Balance de masa del reactor de agitación continua</i>	54
4.3.3	<i>Balance de masa del separador flash</i>	56
4.3.4	<i>Balance de masa de la columna de destilación C-1</i>	58
4.3.5	<i>Balance de masa de la columna de destilación reactiva de pared divisora</i>	61
4.4	Resultados de los análisis de sensibilidad	64
4.4.1	<i>Resultados del análisis de sensibilidad en la columna de R-DWC</i>	65
4.4.1.1	<i>Resultados del análisis A-1</i>	66
4.4.1.2	<i>Resultados del análisis A-2</i>	66
4.4.1.3	<i>Resultados análisis A-3</i>	67
4.4.1.4	<i>Resultados del análisis A-4</i>	68
4.4.1.5	<i>Resultados análisis A-5</i>	69
4.5	Resultados del adiestramiento de la RNA	69
4.6	Resultados del diseño de la RNA	73

4.6.1	<i>Rendimiento de la RNA</i>	73
4.7	Resultados alcanzados por la predicción de la RNA	75
4.7.1	<i>Estudio de las predicciones de la RNA.</i>	75
4.7.1.1	<i>Datos predichos en el entrenamiento</i>	75
4.7.1.2	<i>Datos predichos en la validación externa</i>	76
4.8	Resultados del análisis estadístico	78
4.9	Resultados del análisis de optimización	80
	CONCLUSIONES	81
	RECOMEDACIONES	83
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2:	Comparación entre los principales simuladores de procesos.	17
Tabla 2-2:	Características de DWSIM.	19
Tabla 1-3:	Parámetros operativos iniciales del reactor de agitación continua.	25
Tabla 2-3:	Parámetros operativos iniciales de la columna de destilación C-1	25
Tabla 3-3:	Parámetros operativos iniciales de la RDWC.....	26
Tabla 4-3:	Modelo UNIQUAC para la interacción binaria ; MF-H ₂ O-MeOh-FA.....	33
Tabla 5-3:	Parámetros operativos de la R-DWC para el análisis de sensibilidad	42
Tabla 6-3:	Variables de entrada para la RNA	43
Tabla 7-3:	Variables de salida para la RNA.....	43
Tabla 1-4:	Flujos molares obtenidos en DWSIM.	49
Tabla 2-4:	Resultados del reactor CSTR en DWSIM.	49
Tabla 3-4:	Verificación de la simulación en DWSIM.	50
Tabla 4-4:	Corrientes de alimentación del mezclador para el balance de masa.....	51
Tabla 5-4:	Corrientes del reactor de agitación continua	54
Tabla 6-4:	Corrientes del destilador Flash	56
Tabla 7-4:	Corrientes del destilador flash.	59
Tabla 8-4:	Corrientes de la columna de destilación reactiva de pared divisora.....	62
Tabla 9-4:	Especificación de las variables consideradas en el análisis de sensibilidad	64
Tabla 10-4:	Análisis de sensibilidad en la columna de destilación reactiva.	65
Tabla 11-4:	Resultados del adiestramiento de la RNA en MATLAB.....	70
Tabla 12-4:	Error Cuadrático Medio del entrenamiento final de la RNA.....	73
Tabla 13-4:	Resultados del análisis estadístico ANOVA	78
Tabla 14-4:	Resultados del análisis de optimización en la R-DWC.	80

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-2:	Ciclo dimerizado del ácido fórmico (AF)	12
Ilustración 2-2:	Mecanismo de reacción de la carbonilación del metanol.....	12
Ilustración 3-2:	Hidrólisis del metil formiato en presencia de un agente acomplejante	13
Ilustración 4-2:	Esquema de un CSTR	15
Ilustración 5-2:	Esquema de un separador flash.....	15
Ilustración 6-2:	Disposición de RDWC: a) RDWC _{sup} , b) RDWC _{in} c) RDWC _{med}	16
Ilustración 7-2:	Interfaz de DWSIM.....	19
Ilustración 8-2:	Estructura algorítmica de una red neuronal artificial convencional (RNA)...	21
Ilustración 1-3:	Metodología para el desarrollo de la RNA.....	23
Ilustración 2-3:	Esquema de la producción del ácido fórmico.	24
Ilustración 3-3:	Esquema del proceso aplicado para la simulación.	27
Ilustración 4-3:	Nuevo componente añadido en DWSIM.	28
Ilustración 5-3:	Esquema de la producción del ácido fórmico en DWSIM.....	30
Ilustración 6-3:	Configuración de la reacción de carbonilación del metanol en DWSIM.....	31
Ilustración 7-3:	Configuración de la reacción de la hidrólisis del MF en Chem-Sep.....	32
Ilustración 8-3:	Configuración del reactor CSTR en DWSIM.	33
Ilustración 9-3:	Descripción operativa del separador flash.	34
Ilustración 10-3:	Propiedades operativas del separador flash.....	35
Ilustración 11-3:	Especificaciones operativas del separador flash.	35
Ilustración 12-3:	Descripción operativa de la columna C1.....	36
Ilustración 13-3:	Propiedades operativas de la columna C1.....	36
Ilustración 14-3:	Especificaciones operativas de la columna C1.	37
Ilustración 15-3:	Descripción operativa de la RDWC.....	38
Ilustración 16-3:	Propiedades Operativas de la RDWC.	39
Ilustración 17-3:	Especificación de la etapa reactiva de la RDWC.....	39
Ilustración 18-3:	Especificaciones operativas de la RDWC.....	40
Ilustración 19-3:	Especificaciones operativas para el condensador adicionado.	40
Ilustración 20-3:	Procedimiento para el análisis de sensibilidad.....	41
Ilustración 21-3:	Proceso a seguir para la generación de la RNA.	44
Ilustración 22-3:	Designación de datos para el entrenamiento y validación de la red.....	46
Ilustración 23-3:	Algoritmos matemáticos disponibles para el adiestramiento de la red	46
Ilustración 1-4:	Simulación final de la producción del ácido fórmico en DWSIM.....	48
Ilustración 2-4:	Resultados de la simulación realiza en DWSIM.....	48

Ilustración 3-4: Esquema del Balance general de masa del mixer.	51
Ilustración 4-4: Esquema del balance de masa en el reactor CSTR.	54
Ilustración 5-4: Esquema del balance de masa del destilador flash.	56
Ilustración 6-4: Esquema balance de masa de la columna de destilación C1.....	59
Ilustración 7-4: Esquema del balance de masa de la R-DWC.....	61
Ilustración 8-4: Diagrama de resultados análisis A-1.....	66
Ilustración 9-4: Diagrama de resultados análisis A-2.....	67
Ilustración 10-4: Diagrama de resultados análisis A-3.....	68
Ilustración 11-4: Diagrama de resultados análisis A-4.....	68
Ilustración 12-4: Diagrama de resultados análisis A-5.....	69
Ilustración 13-4: Simulación final de la producción del ácido fórmico en DWSIM.....	72
Ilustración 14-4: Estructura de la RNA diseñada en MATLAB.	73
Ilustración 15-4: Disminución del MSE a lo largo del adiestramiento de la red.....	74
Ilustración 16-4: Resultados de la correlación lineal entre las entradas y salidas de la RNA ..	74
Ilustración 17-4: Predicción de la fracción molar del AF en el entrenamiento.....	76
Ilustración 18-4: Predicción de la fracción molar del MeOH en el entrenamiento	76
Ilustración 19-4: Predicción de la fracción molar del AF en la validación.	77
Ilustración 20-4: Predicción de la fracción molar del MeOH en la validación.	77
Ilustración 21-4: Gráficas de medias (a) y cajas-bigotes (b) de la fracción molar de AF.	79
Ilustración 22-4: Gráficas de medias (a) y cajas-bigotes (b) de la fracción molar de MeOH ...	79

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: BASE DE DATOS CREADA PARA EL ADIESTRAMIENTO DE LA RNA.

ANEXO B: VARIABLES USADAS EN EL CÓDIGO DE PROGRAMACIÓN DE LA RNA EN MATLAB.

ANEXO C: CÓDIGO PARA EL DISEÑO, ADIESTRAMIENTO Y VALIDACIÓN DE LA RNA EN MATLAB.

ANEXO D: ERRORES PORCENTUALES REGISTRADOS EN EL ADIESTRAMIENTO DE LA RNA.

ANEXO E: ERRORES PORCENTUALES REGISTRADOS EN LA VALIDACIÓN EXTERNA DE LA RNA.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

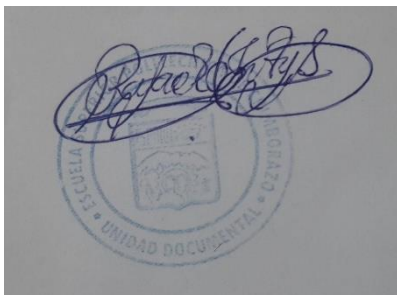
AF	Ácido Fórmico.
MeOH	Metanol.
MF	Metil Formiato.
RNA	Red Neuronal Artificial.
RDWC	Columna de Destilación Reactiva con Pared Divisora.
C1	Columna de Destilación.
F	Separador Flash.
CSTR	Reactor de Tanque Agitado Continuo.
BR	Bayesian Regularization.
LM	Levenberg-Marquardt.
SCG	Scaled Conjugate Gradient.
MSE	Error Cuadrático Medio.
R	Coefficiente de regresión lineal.
$X_{\text{MeOH-RDWC}}$	Fracción molar del metanol en la corriente de alimentación de la columna reactiva.
$X_{\text{MF-RDWC}}$	Fracción molar del metil formiato en la corriente de alimentación de la columna reactiva.
T-RDWC	Temperatura de las corrientes de alimentación de la columna reactiva.
P-RDWC	Presión de las corrientes de alimentación y de funcionamiento en la columna reactiva.
$Q_{\text{D-RDWC}}$	Calor retirado en el condensador lateral izquierdo de la columna reactiva.
$Q_{\text{L-RDWC}}$	Calor retirado en el condensador lateral derecho de la columna reactiva.
$X_{\text{AF-RDWC}}$	Fracción molar del AF en la corriente de condensado de la R-DWC
$X_{\text{MeOH2-RDWC}}$	Fracción molar del MeOH en la corriente de destilado de la R-DWC

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo la creación de una red neuronal artificial (RNA) capaz de predecir la concentración molar del ácido fórmico (AF) producido en una columna de destilación reactiva de pared divisora (R-DWC), se utilizó DWSIM para la simulación del proceso, la validación de los resultados, y un análisis de sensibilidad con la finalidad de reconocer las condiciones operativas de la R-DWC que influyen considerablemente sobre la composición del AF, las variables identificadas fueron utilizadas en la creación de una base de datos cuyas entradas son: fracción molar del metil formiato (MF), composición molar del metanol (MeOH), temperatura de las corrientes, presión de operación, calor retirado en los condensadores, y como salidas la composición molar del AF y MeOH. El diseño, entrenamiento y validación externa de la red fue realizado en MATLAB. El diseño consistió en 6 entradas, 30 redes ocultas y 2 salidas, la cual es entrenada por el algoritmo de entrenamiento Bayesian Regularization (BR) alcanzándose un error cuadrático medio (MSE) de $4.2102E-04$ y un coeficiente de regresión lineal (R) de 0.9815. La capacidad predictiva de la red se evaluó calculando el MSE promedio de los datos predichos tanto en adiestramiento como en la validación alcanzándose porcentajes del 8% y 7.28%, estos datos fueron respaldados por un análisis estadístico ANOVA obteniéndose un nivel de confianza del 95%, por último, con los datos obtenidos se realizó un estudio de optimización a fin de conocer las variables operativas que permitieran alcanzar la máxima fracción molar de AF posible. La configuración mejorada permitió alcanzar una concentración de AF de 0.708 a partir de la concentración de 0.646 del MF alimentado, la simulación del proceso presentó un error porcentual máximo de 17,6%. Se recomienda el diseño de una columna de destilación que permita la separación de la mezcla azeotrópica AF/H₂O producida.

Palabras clave: <RED NEURONAL ARTIFICIAL>, <COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA DE PARED DIVISORA>, <ÁCIDO FÓRMICO>, <DWSIM (SOFTWARE) >, <MATLAB (SOFTWARE) >, <BAYESIAN REGULARIZATION (ALGORITMO)>, <ANOVA >

0639-DBRA-UPT-2023

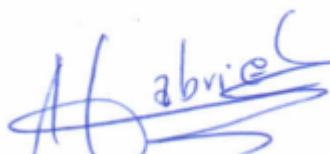


SUMMARY

The present work dealt with the creation of an artificial neural network (ANN) capable of predicting the molar concentration of formic acid (FA) produced in a reactive split-wall distillation column (R- DWC); DWSIM was used for the simulation of the process, the validation of the results, and a sensitivity analysis with the purpose of recognizing the operating conditions of the R-DWC that considerably influence the composition of FA; the identified variables were used in the creation of a database whose inputs are: molar fraction of methyl format (MF), molar composition of methanol (MeoH), temperature of the streams, operating pressure, heat removed in the condensers, and as outputs the molar composition of FA and MeoH. The design, training and external validation of the network was performed in MATLAB. The design consisted of inputs, 30 hidden networks and 2 outputs, which is trained by the Bayesian Regularization (BR) training algorithm achieving a mean square error (MSE) of 4.2102E-04 and a linear regression coefficient (R) of 0.9815. The predictive capacity of the network was evaluated by calculating the average MSE of the predicted data both in training and validation, reaching percentages of 8% and 7.28%; these data were supported by an ANOVA statistical analysis, obtaining a confidence level of 95%. Finally, with the data obtained, an optimization study was carried out in order to determine the operating variables that would allow reaching the maximum possible FA mole fraction. The improved configuration allowed reaching a FA concentration of 0.708 from the concentration of 0.646 of the fed MF; the process simulation presented a maximum percentage error of 17.6%. The design of a distillation column that allows the separation of the produced AF/1120 azeotropic mixture is recommended.

Key words: <ARTIFICIAL NEURON NETWORK>, <REACTIVE WALL DIVIDING REACTIVEDISTILLATION COLUMN>, <FORMIC ACID>, <DWSIM (SOFTWARE)>, <MATLAB (SOFTWARE)>, <BAYESIAN REGULARIZATION (ALGORITHM) >, <ANOVA>.

0639-DBRA-UPT-2023



Abg. Ana Gabriela Reinoso, Mgs

Ced.1103696132

INTRODUCCIÓN

El siguiente Trabajo de Titulación tiene como propósito el desarrollo de una Red Neuronal Artificial (RNA) que posibilite la predicción de la concentración del ácido fórmico (AF) producido en una columna de destilación reactiva de pared divisora (R-DWC). El proceso industrial más aplicado para la síntesis de este compuesto consiste en la hidrólisis de metil formiato (MF) el cual es obtenido por la carbonilación entre monóxido de carbono (CO) y metanol (MeOH). La simulación de este proceso se desarrollará en DWSIM, con la finalidad de realizar un análisis de sensibilidad que permita identificar las variables operativas que mayor influyan sobre la composición del AF, las cuales servirán como entradas en la estructura de la RNA y los resultados de su influencia sobre los productos de la R-DWC serán consideradas como sus salidas. La simulación de procesos químicos por software se ha convertido en una técnica factible para el estudio, optimización, experimentación y rediseño de procesos químicos, debido que permite modificar las condiciones operativas a conveniencia del usuario, el cual debe tener el criterio y conocimiento necesario para la realización de cada cambio. Al ser la simulación una tecnología computacional esta puede trabajar a la par de otros programas y tecnologías como la inteligencia artificial.

El uso de las RNA en el campo de la ingeniería química está teniendo un crecimiento importante, esto se debe a la capacidad predictiva de la red la cual es aprovechada en el estudio de diversos procesos químicos a escala industrial. Debido que los diseños se basan en resultados predichos deben ser validados por un análisis estadístico comparativo que respalden la capacidad predictiva de la red. Los análisis estadísticos comparativos son utilizados para evaluar la proximidad de los resultados predichos por medio de fórmulas estadísticas que determinan la proximidad entre los datos, el método más aplicado es ANOVA el cual por medio del análisis entre las medias de los resultados determina el nivel de confianza de la predicción.

Para el actual Trabajo de Titulación la RNA a diseñar empleará una base de datos construida a partir del análisis de sensibilidad en función de la simulación realizada. Los datos obtenidos son distribuidos por la aplicación *Neural Net Fitting* de MATLAB, esta aplicación se ocupará de encontrar el diseño, adiestramiento, testeo y validación de la red que presente el menor error cuadrático medio (MSE) y el coeficiente de regresión (R) más cercano a la unidad al finalizar el entrenamiento. Para respaldar la capacidad predictiva de la red se realizará un análisis ANOVA con la finalidad de conocer el nivel de confianza de los resultados predichos, que al ser confirmados serán utilizados para plantear un análisis de optimización de para producir la mayor concentración de AF en la R-DWC .

CAPÍTULO I

1. DIAGNÓSTICO DEL PROBLEMA

1.1 Antecedentes

El ácido fórmico (AF) es un compuesto molecular multifacético que fue sintetizado por primera vez en 1671 por el químico John Ray a partir de una destilación de hormigas y producido a nivel industrial en 1856 por medio de la obtención de formiatos utilizando monóxido de carbono, proceso que fue planteado por Marcellin Berthelot (Capellino y Cassani 2021, p. 11).

La practicidad de este ácido carboxílico radica en sus propiedades ácidas y reductoras que lo convierten en el componente más ecológico, biodegradable y no corrosivo en comparación a otros ácidos orgánicos lo que lo hace adecuado para la agricultura, farmacéutica, alimentos, textiles, tratamiento de cueros y productos químicos ya sea que este participe como conservante, solvente o reactivo (Chen, Liu y Wu 2020, p. 1).

En el campo de las energías renovables se ha considerado al ácido fórmico como un componente de almacenamiento de hidrógeno, puesto que en su estado puro tiene la capacidad de almacenar hasta en un 4,3% en peso de hidrógeno. Al ser líquido en condiciones ambientales su transporte y almacenamiento es más sencillo (Álvarez et al. 2017, p. 4).

Los actuales procesos de producción del ácido fórmico se basan en la utilización de combustibles fósiles de los cuales se puede destacar a la oxidación de hidrocarburos, hidrólisis de formida, formiatos y formiatos de metilo, siendo este último el de mayor aplicación. Rumayor et al.(2018, p. 1), determinó que la capacidad de producción mundial de ácido fórmico por hidrólisis de formiatos de metilo se estimó en 770 Kton/año en 2014 y un mercado global anual de aproximadamente 620 millones de dólares en 2019.

1.2 Planteamiento del problema

El ácido fórmico es un ácido carboxílico simple que se usa tanto en la industria química como en el campo de las energías renovables. La producción industrial del AF se basa en la hidrólisis de formiatos de metilo que consiste en reaccionar primero el CO con metanol para generar formiato de metilo que luego es hidrolizado para producir ácido fórmico (Chen, Liu y Wu 2020, p. 2). De acuerdo con Rumayor et al.,(2018, p.2), el principal problema con este proceso de obtención es que

presenta varias limitaciones que incluyen una velocidad de reacción lenta, subproductos indeseables, un alto costo de inversión y problemas ambientales que afectan al producto.

Ante esta problemática se han planteado varias configuraciones del proceso, a partir de las cuales se puede destacar el proceso planteado por Huang et al.,(2012), quien hace uso de un reactor CSTR, una columna de destilación reactiva y dos columnas de separación. A pesar que esta configuración permite mejorar el proceso y elevar la concentración final del AF su implementación en una planta de producción implicaría ocupar una gran parte del área de producción, problema que podría ser solucionado por una columna de destilación reactiva de pared divisora que acopla el funcionamiento de dos columnas en un solo equipo (Sharma et al. 2018, p. 3).

En este proyecto de titulación se propone la simulación y validación del proceso de producción del ácido fórmico que hace uso de una columna de destilación reactiva de pared divisora (RDWC) en el software libre DWSIM, con el objetivo de determinar y controlar las variables de funcionamiento que posibiliten la optimización del proceso. En base a la simulación se establecerá un banco de datos a partir del cual se instruirá a una red neuronal artificial (RNA) mediante la herramienta *Tool Box* de MATLAB, con el objetivo de que esta tenga la capacidad de predecir las fracciones molares de los compuestos que participan en el proceso.

1.3 Justificación

Durante la producción del ácido fórmico se presentan algunos subproductos consecuentes a la reacción carbonilación para la síntesis del formiato de metilo y de la hidrólisis de esta en la obtención del ácido fórmico, estos compuestos no deseados afectan la concentración del producto final lo que provoca un mayor tiempo de reacción e inversión de capital, volviendo ineficiente el proceso convencional (Patle et al., 2018,p1).

De acuerdo con Agrawal et al., (2021, p. 1), estos problemas se podrían solucionar con una columna de destilación reactiva con pared divisora, ya que en teoría permitiría alcanzar una intensificación efectiva del proceso lo que generaría un ahorro energía y costos de inversión junto con una reducción del espacio de operación. No obstante, la realización de los estudios para establecer las variables adecuadas del proceso implicaría grandes gastos de capital y tiempo, es por esta razón que se decide simular la producción del ácido fórmico en un software de código libre como lo es DWSIM que, a más de generar un ahorro de grandes sumas de dinero, los resultados pueden ser comparados con los valores calculados en artículos científicos de alto impacto.

Al ser DWSIM un software de código libre para la simulación de procesos químicos, permite que las personas realicen el estudio del comportamiento de las distintas variables que condicionan un proceso de interés, permitiéndoles establecer una optimización y reducción de costos de operación aumentando la eficiencia de la producción del compuesto deseado, evitando los gastos que serían realizados en la construcción de plantas pilotos.

Este proyecto de titulación está contemplado en la línea de investigación de Procesos, Tecnológico e Industrial de la carrera de Ingeniería Química y del Grupo de Investigación en Seguridad Ambiente e Ingeniería de la ESPOCH, "GISAI".

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

- Desarrollar una RNA para la predicción de la concentración del ácido fórmico producido en una columna de destilación reactiva con pared divisora

1.4.2 Objetivos específicos

- Validar la simulación del proceso de obtención de ácido fórmico en una columna de destilación reactiva con pared divisora mediante la comparación entre los resultados obtenidos y los presentados en artículos científicos de alto impacto.
- Diseñar una Red Neuronal Artificial que facilite la predicción de la composición molar del ácido fórmico que se obtiene como producto del proceso de destilación.
- Efectuar un análisis estadístico entre los valores reales y predichos para comprobar la exactitud de la RNA.
- Realizar un análisis de optimización del proceso de destilación reactiva con pared divisora.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes de la investigación

2.1.1 *Procesos para la producción del ácido fórmico*

La producción del ácido fórmico por métodos convencionales conlleva al uso de materia prima no renovable como los combustibles fósiles que demandan elevadas temperaturas para su funcionamiento (Bulushev y Ross, 2018,p.11). Ante esta situación se han investigado métodos alternativos que permitan obtener el AF a partir de fuentes renovables de carbono como monóxido de carbono, biomasa y el metanol. Taran et al.,(2019), analizaron el proceso de síntesis del ácido fórmico a partir de la oxidación parcial del peróxido de metano sobre zeolitas Fe-MFI con diferente morfología que fueron activadas con ácido oxálico. Al estudiar las selectividades del catalizador concluyeron que cuanto mayor sea la selectividad para el ácido fórmico, menor será la selectividad para el dióxido de carbono pues esto se evidencia en la selectividad del 84% para el ácido fórmico en la conversión del 1 % de metano que se obtuvo gracias al catalizador.

La producción del AF a través de la oxidación selectiva de metano bajo condiciones moderadas es posible por medio de catalizadores de Fe-MOR, según Fang et al., (2019,p.6948), este proceso puede ser realizado en una autoclave de acero inoxidable de 100 ml, recargando 20 ml de una solución 0.5 M de H₂O₂ junto con 30 mg de catalizador, para luego purgar el aire residual dentro del reactor hasta 30 bar con gas metano y luego calentar la autoclave a 80°C durante 60 minutos manteniendo una agitación de 800 rpm, posterior a esto enfriar el autoclave para evitar la pérdida de los productos volátiles que son centrifugados para su cuantificación.

El estudio de la síntesis del ácido fórmico y el ácido acético (AA) partiendo de la oxidación e hidrólisis de la hemicelulosa presente en las mazorcas de maíz, un desecho agrícola muy abundante. En su análisis los investigadores informan sobre un sistema de catalizador binario heteropoliácido tipo Keggin H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ + H₂SO₄ fue eficiente para convertir la mazorca en ácido fórmico y acético empleando O₂ como agente oxidante en soluciones acuosas. Durante la reacción la hemicelulosa presente en la mazorca se oxidó espontáneamente, esta reacción fue precedida por la oxidación parcial la lignina y de la celulosa que culmina con la obtención del AF y AA, bajo condiciones óptimas el rendimiento de la transformación de las mazorcas llegó a un 42,5% de AF y 9,1% de AA (Lu et al. 2018, p. 133).

Kupiainen et al., (2015,p.9), sostienen que la hidrólisis ácida de los carbohidratos de hexosa son otra fuente de obtención estequiométrica de los ácidos fórmico y levulínico. La experimentación de este proceso se realiza a raves de soluciones que poseen un 2,5 % en peso de H₂SO₄ junto con D-fructosa, D-glucosa, D-manosa y D-Galactosa como reactivos a una temperatura de 150 °C. En la conversión de los reactivos en estado estacionario, la proporción de ácido fórmico y levulínico para los carbohidratos de hexosa fue de $1,08 \pm 0,05$, $1,15 \pm 0,08$, $1,20 \pm 0,10$ y $1,19 \pm 0,08$ respectivamente

Segura et al., (2016), sintetizaron el ácido fórmico a partir de la oxidación húmeda de una mezcla de bioaceite-agua que fue obtenida de la pirólisis rápida del aserrín de pino a 800 K seguido de la extracción de la fase acuosa del producto obtenido. Los autores utilizaron ácido sulfúrico como catalizador con la finalidad de mejorar la hidrólisis de ciertos compuestos oxigenados, para la eliminación de los compuestos fenólicos que se producen por la conversión de la lignina realizan una extracción intermedia de la fase acuosa del bioaceite con butilo de acetato, evitando que estos actúen como inhibidores ante la oxidación catalítica.

La oxidación húmeda de la lignina alcalina es otra de las opciones que han sido analizadas para la obtención sustentable del ácido fórmico. Este proceso fue desarrollado por Demesa et al., (2015, p.2273), en un medio básico con la presencia de oxígeno bajo presiones de 0,5 a 1,5 Mpa y temperaturas de 200 a 225 °C. Por medio del análisis del proceso se establece que el rendimiento del producto mejora conforme se aumente la temperatura y la presión parcial del oxígeno, pero esta disminuye si la concentración de la lignina aumenta.

Jun et al., (2016, p.215), plantearon una producción viable del ácido fórmico a partir de la conversión hidrotermal de monosacáridos y disacáridos a baja temperatura, logrando un rendimiento del ácido fórmico del 80 al 85% a una temperatura de 423K durante un período de 15 a 20 minutos utilizando solo NaOH como catalizador. El hidróxido de sodio cumplió dos funciones que favorecieron la síntesis del ácido fórmico, la primera fue la inhibición del ácido fórmico y la otra la oxidación selectiva en el C-1 para las aldosas lo que provoca la separación del enlace C1-C2.

La posibilidad de satisfacer la creciente demanda de energía mediante la descomposición del ácido fórmico en H₂ ha provocado la búsqueda de diferentes fuentes de obtención como el glicerol que de acuerdo a Lin et al., (2021,p.3571), este proceso puede ser mejorado con un sistema catalítico nano confinado con múltiples sitios activos con nano partículas de Au y ácido fosfotúngstico altamente dispersos en los nanocanales de sílice mesoporosas (AU-PTA/MSN) que permiten la

conversión directa del glicerol en ácido fórmico en un solo paso bajo condiciones suaves logrando una selectividad de hasta el 79,2%.

Gromov et al., (2020, p.28856), examinaron la hidrólisis-oxidación del almidón de papa para la producción de ácido fórmico bajo condiciones hidrotermales (413-443 K, 2 Mpa de presión de aire). para esto los autores utilizaron catalizadores bifuncionales sólidos a base de sales de cesio de heteropoliácidos con vanadio. La investigación reveló que la temperatura óptima del proceso fue de 423 K y la energía de activación del proceso de 47 KJ/mol. El catalizador más prometedor fue el $Cs_{3.5}H_{0.5}PMo_{11}VO_{40}$ que permitió alcanzar un rendimiento del 51 % de ácido fórmico.

2.1.2 Simulación de los procesos de producción del ácido fórmico

Los programas de simulación de procesos se han convertido en una herramienta poderosa para los ingenieros químicos, pues permiten diseñar o reestructurar los procesos comerciales de distintos compuestos químicos en base a los cuales se facilita el planteamiento optimizaciones por medio de análisis de sensibilidad que logren disminuir los costos de producción y mejorar la eficiencia del producto.

La producción comercial convencional del ácido fórmico se basa en la hidrólisis de formiato de metilo. El proceso está comprendido por un reactor CSTR en el cual se obtiene el metil formiato (MF) a partir de la carbonilación del metanol y tres columnas de destilación de las cuales una es de carácter reactivo donde se produce la hidrólisis del MF generado. La combinación de la reacción y la separación que ocurren simultáneamente en la columna de destilación reactiva (RD) permite mejorar el rendimiento y selectividad del AF y la reducción del consumo de energía (Huang et al., 2012, pp. 15).

Novita et al., (2015), proponen el uso de una columna destilación reactiva de pared divisora (R-DWC) para mejorar la eficiencia energética del proceso planteado por Huang et al., (2012). El estudio de la simulación fue realizado en Aspen Plus, utilizando el modelo termodinámico UNIQUAC y la ecuación de estado Hayden-O'Donnell para hacer frente la solvatación de compuestos polares y la dimerización de fase de vapor de las mezclas de ácidos carboxílicos que se presentan durante la simulación. Como resultado obtienen una concentración molar de 0.85 de AF con un ahorro de energía del 20,28%. El uso de una columna de destilación reactiva de pared divisora (R-DWC) que acopla una RD y una columna de destilación convencional puede generar un ahorro del 25 al 35 % en energía lo que repercute en los costos de inversión. Al integrar dos columnas en un solo armazón conlleva a un ahorro de espacio de instalación entre un 35 y 45 %, además de ofrecer una mayor conversión (Agrawal et al., 2021, p.8)

Lee et al. (2018) evaluaron ocho configuraciones mediante la implementación de una columna de pared divisora y la integración de calor externo (HI) para la reducción de consumo de energía del proceso de producción del ácido fórmico de alta pureza tomando como base el proceso convencional. Los resultados mostraron que la configuración comprendida por una DWC superior no reactiva establecida entre las columnas C2 y C3 fue la mejor, puesto que proporcionó un ahorro del 46,9% en comparación con el caso base. La idoneidad del RDWC para un sistema particular de reacción y separación depende de varios factores como las características de la materia prima, la calidad del producto químico y las temperaturas de reacción y destilación. El beneficio económico se obtiene cuando el calor latente de la corriente superior de vapor de una columna se transfiere al calderín lateral o superior de las otras columnas (Lee, Novita y Lee 2017, p. 10).

Laitinen et al.,(2021), diseñan un proceso híbrido de extracción y destilación para producir ácido fórmico a través de la reducción electroquímica del CO₂ utilizando energías renovables. De acuerdo con los autores la separación del AF del agua es un proceso complicado debido a la presencia de un azeótropo de alto punto de ebullición que contienen 77,6% en peso de AF en condiciones atmosférica, por lo que utilizan el 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) como solvente para extraer el AF del CO₂ en el proceso de electrólisis. El contenido del AF en el azeótropo puede aumentar al 85% elevando la presión de 3 a 4 bar.

El proceso Kemira-Leonard (KL) es un proceso industrial de síntesis del AF de alta pureza. En este proceso la reacción de carbonilación ocurre en un reactor CSTR en presencia de un catalizador de metóxido de sodio para producir el MF que es dirigido hacia dos reactores flujo pistón (PFR) que realizan la hidrólisis, el primer reactor realiza una función preliminar produciendo una pequeña cantidad de AF mientras que el siguiente sirve como reactor principal donde la hidrólisis es catalizada por el AF que fue previamente obtenida. Finalmente, los ácidos grasos son recuperados y purificados al 98% en peso a través de una serie de columnas de destilación (Jukka et al. 2016, p. 15).

Chua et al.,(2019), diseñaron y simularon el proceso de KL que les permita obtener AF con un 98% en peso, para este estudio utilizaron el simulador Aspen Plus V9. Utilizan el paquete termodinámico UNIQU-HOC y la Ley de Raoult como ecuación de estado. La optimización del proceso se fundamenta en la integración de calor para minimizar el costo anual total (TAC). El proceso KL optimizado permite obtener AF con un costo de producción de 0.724 USD/kg de FA producido con un costo de capital total de \$18,476,733 por litro.

Pérez-Fortes et al.,(2016), evalúan la viabilidad tecnológica, económica y ambiental de la síntesis de AF a partir de CO capturado y el H₂. El proceso es modelado en el simulador de procesos CHEMCAD 7 utilizando el modelo termodinámico UNIFAC y la ecuación de estado Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK). El proceso de síntesis está dividido en cinco secciones: Etapa de compresión, etapa de reacción, etapa de separación de líquidos para la recuperación de calor, etapa de stripping para la recuperación de MeOH y por último la etapa de destilación reactiva para la formación y purificación de AF. La planta está diseñada para producir 12 kT/año con una pureza del 85% en peso.

Mardini & Bicer,(2021), desarrollaron un modelo de un flujo de proceso para síntesis del ácido fórmico empleando de CO₂ y H₂ con fines de almacenamiento y transporte de energía. El modelo es desarrollado utilizando Aspen Plus y Engineering Equation Solver (EES) para obtener los balances de energía y masa, las eficiencias, la utilización de combustible y el voltaje de Nerst de la celda combustible. El ácido fórmico sintetizado es almacenado en un tanque para luego llevarlo a una celda de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) para la producción de energía. Los resultados obtenidos demostraron que 833 kg/h de AF fue capaz de generar 168 kW de energía con una tasa de utilización de combustible del 85% y una eficiencia del DFAFC del 16%.

Kim & Han, (2020), presentan dos procesos a escala comercial para la producción catalítica del AF a partir del CO₂, los procesos están integrados por un proceso de compresión, conversión catalítica y recuperación de AF, la diferencia existente entre estos fue el uso de distintos catalizadores, el proceso A utilizó un catalizador Ru-Ph mientras que el B usó un Au/TiO₂. La simulación del proceso fue realizada en Aspen Plus Process Simulator, para los cuales se consideró una entrada de 0,83 T_{CO2}/T_{AF} que produjeron 120.000 T/año de AF. El proceso B pudo reducir la cantidad de energía (0.40 MW.h/T_{AF}) requerida para la producción de AF, en consecuencia, el proceso B mejoró la eficiencia energética en un 38% en comparación con el proceso A.

2.1.3 *Redes neuronales artificiales en la industria química*

La aplicación de las redes neuronales artificiales (RNA) en la industria química ha facilitado el desarrollo de nuevas metodologías que permiten la resolución de problemas de operación y optimización de procesos, gracias a la predicción de resultados obtenidos por base de datos procedentes de la simulación de procesos. Se han utilizado varias redes con diferentes estructuras para el aprendizaje automático y se pueden clasificar en supervisado y no supervisado (Zhang y Zhao 2017, p. 22).

Ge et al.,(2021) propusieron una red neuronal convolucional (CNN) para la detección y diagnóstico de fallas en procesos complejos. Los autores tomaron como referencia la destilación reactiva (RD) del proceso de síntesis del ácido fórmico en base a la cual probaron y entrenaron diferentes configuraciones de CNN por medio del software MATLAB. La red con la mejor configuración presentó un 91.31 % de precisión, esta estaba compuesta por tres capas de convolución, dos capas de agrupación y dos capas FC.

Conforme a Araújo et al., (2021), Las redes neuronales son utilizadas como base para la implementación de sistemas de control inteligente para rechazar perturbaciones en una columna de destilación extractiva utilizada para la producción de etanol anhidro con etilenglicol como solvente. Las perturbaciones son aplicadas sobre la corriente de alimentación de la mezcla azeotrópica y la relación de división autoajustable entre los caudales de vapor dirigidos a cada lado de la pared divisor. Los resultados mostraron que el sistema de control basado en la RNA posee una precisión del 99,5% para rechazar las perturbaciones todas las perturbaciones manteniendo las especificaciones del producto

Inyang y Lokhat (2022), realizaron un estudio comparativo entre la metodología de superficie de respuesta (RSM) y el modelado experimental de una red neuronal artificial (RNA) tomando como base la recuperación del ácido propiónico a través de una columna de destilación extractiva con la finalidad de evaluar la eficiencia de extracción. Los analistas determinaron que el principal factor que influye en la eficiencia de extracción es la composición del extractante que experimentalmente tuvo un porcentaje del 82,28% lo que estaba muy cerca del valor previsto de 83,68% determinado por la RNA, lo que la catalogo como la metodología más eficaz de predicción.

La manteca de Karité (SBO) posee un gran potencial como materia prima para la producción de biodiesel, sin embargo, debido al alto contenido de ácidos grasos libres (FFA) en el SBO utilizado, se empleó una RSM para modelar y optimizar el pretratamiento de las semillas mientras que para la conversión a biodiesel se utilizó una RNA. La ANN determinó que las condiciones de operación óptimas son una temperatura de 82°C, 0.4 (p/v) de KOH, relación molar aceite/metanol de 2,62 y un tiempo de residencia de 30 minutos para un rendimiento del 99,4% del biodiesel de manteca de karité (Betiku et al. 2015, p. 408).

Yazdizadeh et al., (2016), emplearon una RNA de tres capas con el objetivo de predecir la concentración final del furfural que es producido en presencia de $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ en un reactor. La temperatura, presión del reactor, tiempo de reacción, nivel del H_2SO_4 y la humedad del bagazo

fueron las variables de entrada para la RNA. Los resultados obtenidos determinan que las condiciones óptimas para el proceso fueron 160°C, 8 bar y 23 % de ácido sulfúrico para un rendimiento del 97,4% de furfural.

Taiwo y Betiku, (2015), utilizaron una red neuronal artificial como modelo predictivo para evaluar el rendimiento del bioetanol obtenido a partir de la hidrólisis del almidón de fruta de pan (BSFH). La condición óptima establecida por la RNA fueron una concentración de BSFH de 120 gr/l, tiempo de 24 h, pH de 4,5 para un rendimiento del bioetanol previsto de 3,95% que al validarse de manera experimental alcanzó un rendimiento del 4,10 %, esto se traduce en un coeficiente de determinación y desviación media absoluta del 1 y 0,09% respectivamente.

En la investigación realizada por Yogeswari et al., (2019), se estima producción del hidrógeno a partir de aguas residuales de confitería por medio de una red neuronal artificial de retroprogramación, para el modelado de la red se tomó al tiempo, ácidos grasos volátiles (AGV), la demanda química de oxígeno (DQO) y el pH del afluente como variables de entrada. A partir de la investigación experimental se pudo alcanzar una tasa de producción de hidrógeno de 6570 ml/d con 7,00 kg de DQO/m3d por 24h. El coeficiente de correlación entre la tasa de producción del hidrógeno experimental y la predicha fue del 99,6 % como el valor del error porcentual calculado fue del 0,04% el modelo de la RNA modelado se ajustó bien a los datos experimentales

Esonye et al,(2019), optimizaron la producción del biodiesel a partir de la Almendra Dulce utilizando modelos de metodología de superficie de respuesta y redes neuronales artificiales a través de la transesterificación del aceite con hidróxido de sodio. Las variables consideradas para la optimización fueron la temperatura, la concentración del catalizador, el tiempo de reacción y la relación molar aceite/metanol. Al finalizar el estudio los autores obtuvieron un rendimiento del biodiesel del 94,36% del RSM y del 95,45% de los modelos de las RNA respectivamente con una concentración del catalizador del 1,5% p/p, un tiempo de reacción de 65 minutos, una relación molar de 1:5 de aceite/metano y una temperatura de 50°C.Las estadísticas del modelo de la RNA mostraron un error cuadrático medio de 6,005 y error absoluto medio (MAE) de 2,786 y desviación absoluta media de 1,89306.

2.2 Referencias Teóricas

2.2.1 El Ácido Fórmico (AF).

Es un ácido carboxílico simple que se caracteriza por ser un líquido corrosivo e incoloro con olor a acre que es completamente miscible en agua y solventes polares (Jukka et al. 2016, p. 14). El AF es ampliamente utilizado en la industria agrícola, alimentaria, textil, farmacéutica, caucho y del cuero, además es considerado como uno de los materiales más idóneo para el almacenamiento y transporte del hidrógeno molecular destinado como combustible gaseoso pues posee una notable capacidad volumétrica de ~53,4 gr/L equivalente a un 4,4 % en peso de H₂ debido a su ciclo dimerizado como se evidencia en la ilustración 2-1.

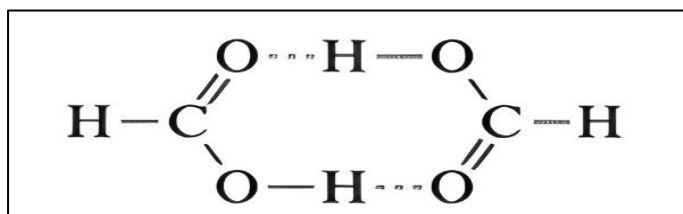


Ilustración 1-2: Ciclo dimerizado del ácido fórmico (AF)

Fuente:(Jukka et al. 2016, p. 2)

2.2.2 Carbonilación del metanol.

La carbonilación consiste en la incorporación de monóxido de carbono en una molécula orgánica como un alcohol o un alqueno por medio de la aplicación de un catalizador (Haynes 2013, p. 24). En el caso del metanol, la carbonilación empieza con la reacción del alcoholato con el monóxido de carbono a través de un ataque nucleofílico para formar el anión metoxicarbonilo (CH₃OCO⁻) que interactuará después con el metanol para obtener el formiato de metilo, este proceso es llevado a cabo en presencia de metóxido de sodio (2,5% en peso) para promover la reacción (Kaiser et al. 2021, p. 7), tal y como se esquematiza en la ilustración 2-2.

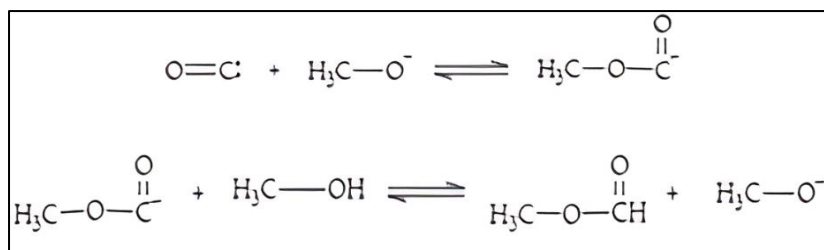


Ilustración 2-2: Mecanismo de reacción de carbonilación del metanol

Fuente: (Kaiser et al. 2021, p. 3)

2.2.3 Hidrólisis del metil formiato

La hidrólisis del formiato de metilo comprende de una reacción reversible entre el metil formiato y el agua para la producción de ácido fórmico la misma que es descrita por la Ilustración 3-2, el mecanismo se caracteriza por poseer una constante de equilibrio relativamente baja por lo que para llevarse a cabo necesita un exceso de agua. Debido a la alta volatilidad de metil formiato (pb 31,5 °C), el exceso de agua y la capacidad del ácido fórmico para catalizar la reesterificación del formiato, el proceso necesita ser desarrollado en columnas reactivas de destilación ya que la concentración del ácido fórmico en la mezcla azeotrópica aumenta a medida que se realiza la destilación, sin embargo, se debe tener en cuenta que ante altos puntos de ebullición y presión se puede producir una descomposición del ácido fórmico (Jogunola et al. 2011, p. 268).

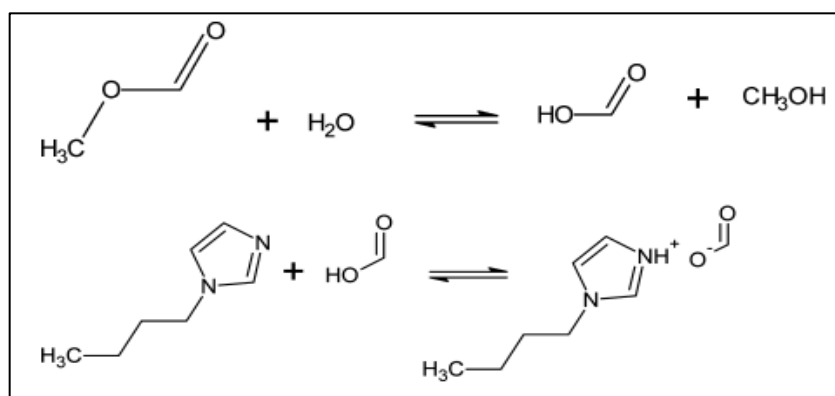


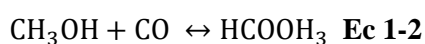
Ilustración 3-2: Hidrólisis del metil formiato en presencia de un agente acomplexante

Fuente: (Jogunola et al. 2011, p. 269)

2.2.4 Producción del ácido fórmico

La producción del AF a nivel comercial se basa en la hidrólisis del formiato de metilo (MF) que ha sido obtenido por carbonilación. En este proceso, la reacción de carbonilación se da en un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) adiabático, en donde reacciona el metanol (MeOH) y el monóxido de carbono (CO) en presencia del metóxido de sodio (CH_3ONa) que actúa como catalizador (Novita, Lee y Lee 2015, p. 148). La ecuación estequiométrica como también de la cinética de reacción son descritas por las Ecuaciones 1-2 y 2-2 respectivamente.

Reacción de Carbonilación del MeOH (L.Bai 1997)



Velocidad de reacción de la carbonilación para el MeOH (L.Bai 1997)

$$r = (1.414 \times 10^9) \exp\left(-\frac{70748}{8.31451T}\right) [\text{cat}]_L [\text{MeOH}]_L [\text{CO}]_L - (2.507 \times 10^{12}) \exp\left(-\frac{92059}{RT}\right) [\text{cat}]_L [\text{MF}]_L \quad \text{Ec 2-2}$$

El MF formado en el CSTR es conducido por una unidad flash junto con los reactivos que no reaccionaron, en este equipo el producto de vapor es redirigido al CSTR por medio de un compresor, el producto líquido se envía a una primera columna de destilación C1 encargada de separar el MF del MeOH sin reaccionar que luego es recirculado al CSTR para aumentar la tasa de conversión. El MF destilado es dirigido a una columna de destilación reactiva de pared divisora (R-DWC) para su hidrólisis con la finalidad de sintetizar y separar el AF del MF y MeOH residual utilizando un mismo equipo. Al culminar el proceso se obtiene un 85% en peso de AF junto con residuos que son reciclados al CSTR para elevar la tasa de conversión (Lee, Novita y Lee 2018, p. 14). La reacción de hidrólisis como también la ecuación de su cinética de reacción se especifican con la Ecuación 3-2 y 4-2.

Ecuación de Reacción de hidrólisis del MF (C. Wang.2006)



Ecuación de velocidad de reacción (C. Wang.2006, p.)

$$r = \left(\frac{6.530 \times 10^6}{1 + 0.869[\text{H}_2\text{O}]^2}\right) \exp\left(-\frac{63100 \text{ kJmol}^{-1}}{8.31452T}\right) \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{MF}] - [\text{MeOH}][\text{FA}]}{0.4492 \exp\left(-\frac{251}{T}\right)}\right) \quad \text{Ec 4-2}$$

2.2.5 Reactor de tanque agitado continuo (CSTR)

“El reactor de tanque agitado de mezcla completa conocido también como backmix, es un tipo de reactor que es comúnmente utilizado en las industrias para reacciones en fase líquida” (Fogler 2008, p. 13). Los tanques agitados permiten alcanzar altas tasas de producción ya que pueden trabajar isotérmicamente. El rendimiento de un CSTR depende en gran medida de la hidrodinámica y los niveles de turbulencia que este pueda generar (Shyamalagowri y Rajjaeswari 2013, p. 6). En la Ilustración 4-2 se esquematizan las distintas variables presentes en las corrientes puede poseer el equipo.

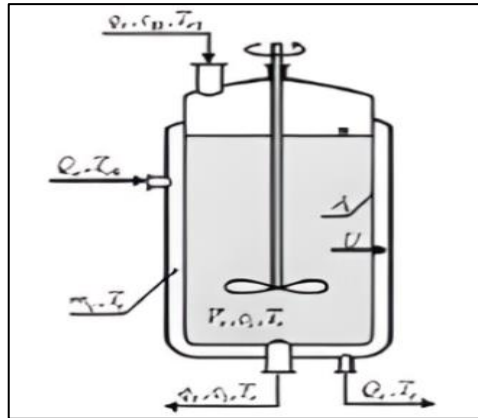


Ilustración 4-2: Esquema de un CSTR

Fuente: (Shyamalagowri y Rajjaeswari 2013, p. 1814)

2.2.6 Evaporación flash

La evaporación flash es un proceso de separación simple que consiste en disociar parcialmente una corriente en una fase gaseosa enriquecida con los componentes más volátiles y otra líquida que contenga a los menos volátiles por medio de un “tambor flash” a una presión y temperatura específica. El sistema se denomina “flash” porque la vaporización es extremadamente rápida, esta es provocada por una expansión, una caída de presión o un cambio de la temperatura de operación (Iggländ y Mazzotti 2015, p. 10).

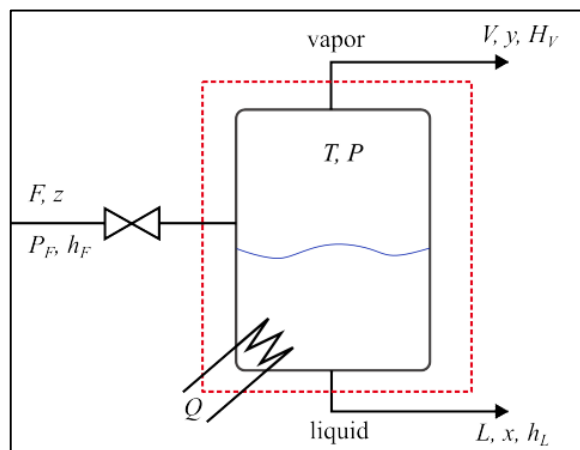


Ilustración 5-2: Esquema de un separador flash.

Fuente: (Iggländ y Mazzotti 2015, p. 2)

2.2.7 Columna de destilación reactiva de pared divisora (RDWC)

La columna de pared divisora reactiva (RDWC) es un sistema integrado que acopla una columna de destilación reactiva (RD) y una columna de destilación simple (R) en un solo equipo

permitiéndole realizar reacciones químicas y separaciones de múltiples componentes dentro de un mismo equipo permitiendo un ahorro de espacio de operación entre un 35 y 45%. La idoneidad del RDWC para un sistema particular de reacción y separación depende de la volatilidad de los reactivos y productos, las temperaturas de reacción-distilación al igual que las características de la materia prima y del producto. De acuerdo a la zona de reacción las R-DWC se clasifica en superior reactiva (R-DWC_{sup}) que elimina un calderín y lo cambia por una corriente de vapor interconectada, inferior reactiva (R-DWC_{in}) reemplaza un condensador por corriente líquida y la reactiva media (R-DWC_{med}) sustituye un condensador y un rehervidor y los cambia por una corriente líquida interconectada en cada parte de la zona reactiva de la columna (Lee, Novita y Lee 2018, p. 926). Los esquemas de las configuraciones se presentan en la Ilustración 6-2 para una mejor comprensión.

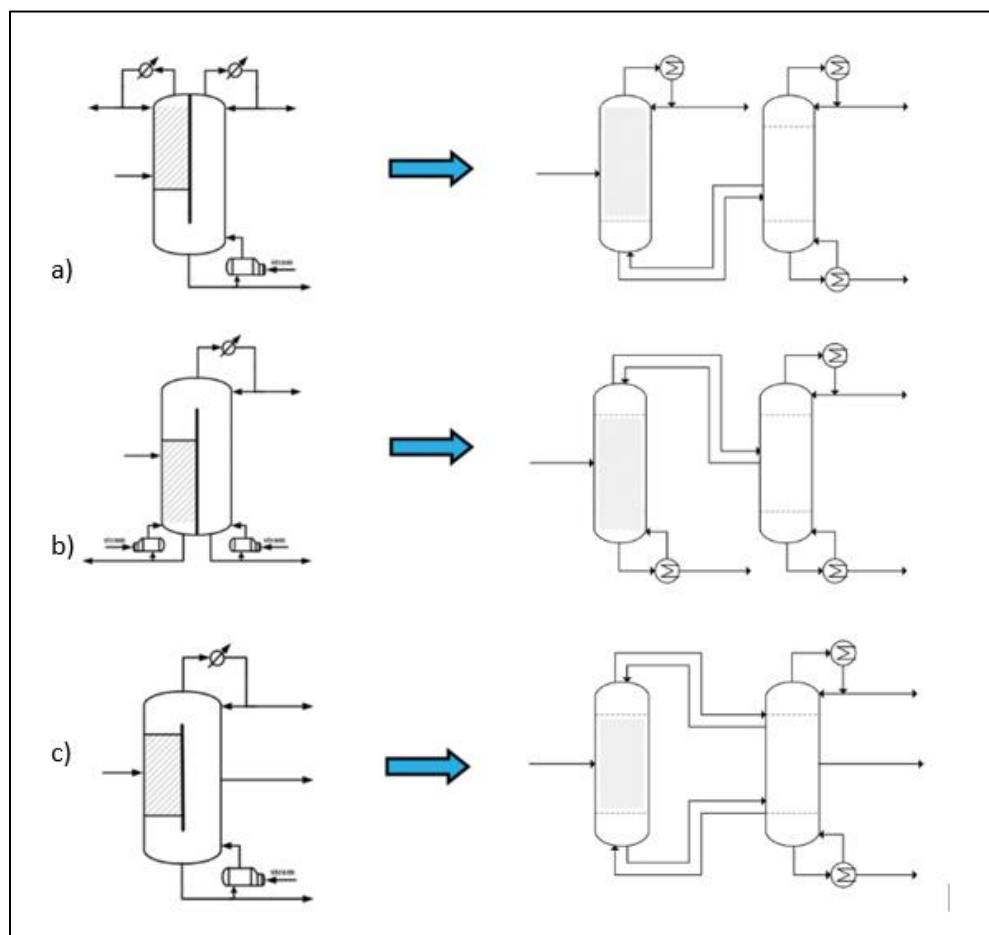


Ilustración 6-2: Disposición de RDWC: a) RDWC_{sup}, b) RDWC_{in} c) RDWC_{med}

Fuente: (Lee, Novita y Lee 2018, p. 927)

2.2.8 Softwares para la simulación de procesos químicos.

Los simuladores de procesos se han convertido en una importante herramienta para los ingenieros químicos que requieran diseñar u optimizar el sistema de síntesis de un compuesto químico. Actualmente, se encuentran disponibles simuladores comerciales como Aspen HYSYS y ASPEN Plus que permiten alcanzar resultados confiables pero que debido a su alto costo limitan su accesibilidad, ante esta problemática se han desarrollado softwares gratuitos de código libre como DWSIM y COCO-Simulator que a pesar de presentar algunas limitaciones permiten alcanzar un bajo porcentaje de error al comparar resultados de la simulación con los valores informados (Tangsrivong et al. 2020, p. 3). En la Tabla 1-2 se presenta una comparación de las principales ventajas y desventajas existentes entre un software comercial como lo es Aspen HYSYS y dos de acceso libre como DWSIM y COCO.

Tabla 1-2: Comparación entre los principales simuladores de procesos.

Simulador	Ventajas	Desventajas
ASPEN HYSYS	<ul style="list-style-type: none"> - Emplea un enfoque modular secuencial para la resolución del diagrama de flujo, considerando cada operación como un bloque individual permitiendo resolver cualquier problema sin inicialización. - Posee una amplia base de datos de compuestos químicos puros o binarios con sus respectivos parámetros de regresión. - Facilita la simulación de procesos complejos como: petróleo crudo, unidades de operación de refinerías, sistemas de separación, reactores y procesos de reciclaje. 	<ul style="list-style-type: none"> - Presenta complicaciones al existir corrientes de recirculación, al cual aplica un proceso iterativo que requiere de costosas evaluaciones computacionales de diagramas y una alta probabilidad que el simulador falle. - El alto costo de la licencia de Aspen HYSYS no puede ser costado por todas las universidades lo que dificulta el uso de este software para fines académicos de manera legal. - Al ser un software de código cerrado, impide el estudio de las implementaciones empleadas en la simulación dificultando el descarte de procesos fraudulentos.
DWSIM	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza un enfoque modular secuencial. - Es gratuito y de código abierto, trabaja junto con Chem-Sep, y es compatible con CAPE-OPEN, lo cual fortalece la capacidad de simulación. - Permite realizar análisis de sensibilidad y optimización. - Cuenta con un foro en línea para solucionar cualquier duda que se presente durante la simulación. 	<ul style="list-style-type: none"> - Debido que es un software gratuito, su capacidad de simulación no están potente como la de un simulador comercial. - Dispone de una base de datos limitada de compuestos químicos, de modo que si se necesita añadir uno nuevo este debe ser exportado de otras fuentes.

		<ul style="list-style-type: none"> - Exhibe ciertas complicaciones ante la presencia de varias corrientes de recirculación.
COCO	<ul style="list-style-type: none"> - Emplea un enfoque modular secuencial. - Gratis para uso académico, es compatible con CAPE-OPEN y posee una amplia colección de operaciones unitarias. - Posibilita la realización de estudios paramétricos. - Cuenta con soporte en línea. 	<ul style="list-style-type: none"> - Es un software de código cerrado, por lo tanto, dificulta el descarte de simulaciones que presenten anomalías. - Necesita de otros componentes de software para configurar las simulaciones. - La disponibilidad de equipos y compuestos químicos son muy limitadas. - Evidencia complicaciones en la simulación de procesos largos, puede cerrarse de manera repentina.

Fuente: (Andreasen 2022, p. 503)

Elaborado por: Bayas, Alexander.,2023.

2.2.9 Daniel Warner Simulator (DWSIM)

DWSIM es un software código libre compatible con CAPE-OPEN para la simulación de procesos químicos que fue desarrollado por Daniel Warner Olivera de Medeiros en 2004 con fines académicos. Este simulador permite a los estudiantes de ingeniería química y a los ingenieros en ejercicio la posibilidad de modelar y analizar plantas de producción de síntesis química haciendo uso de rigurosos modelos termodinámicos, operaciones unitarias y modelado dinámico (DWSIM 2015). De acuerdo con Tangsriwong et al. (2020, p.1), al comparar los resultados de simulación entre DWSIM y Aspen Plus existe una discrepancia entre los valores obtenidos no mayor al 5% lo que garantiza que un software gratuito y abierto como DWSIM podría ofrecer la misma utilidad que un software comercial.

2.2.9.1 Características

DWSIM se caracteriza por ser un software de interfaz amigable de fácil comprensión y que puede ser manipulado por simple intuición pues brinda al usuario una breve descripción de la funcionalidad de cada uno de sus comandos, además de notificarle en la ventana de información

los errores producidos, la causa y una posible solución de los mismos tal y como se muestra en la Figura 7-2.

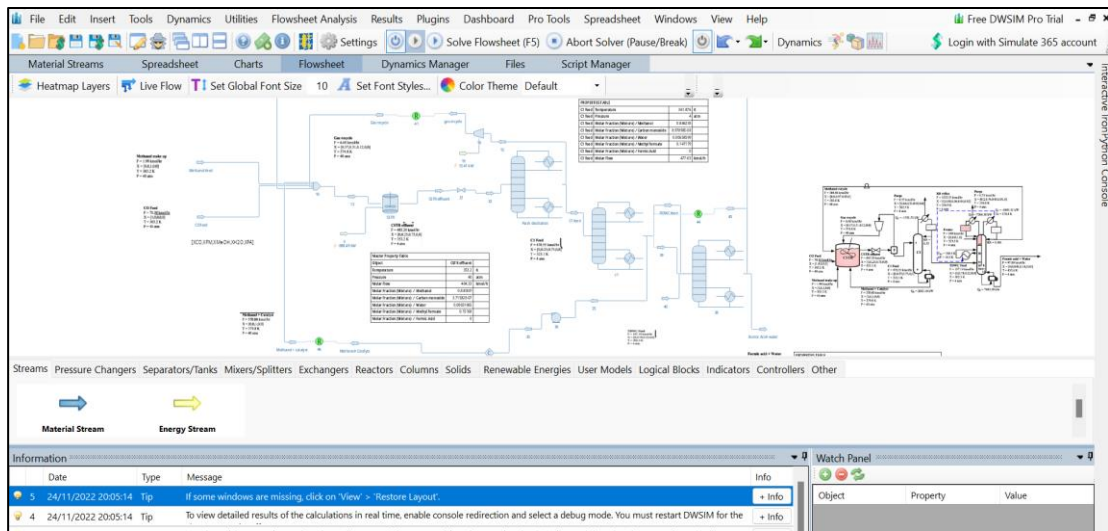


Ilustración 7-2: Interfaz de DWSIM

Fuente: (DWSIM, 2022)

El software cuenta con herramientas prácticas a disposición del usuario como la creación de un nuevo componente o la caracterización de un nuevo equipo que de acuerdo a las condiciones del proceso a simular se puede configurar cada una de estas. En la Tabla 2-2 se presentan las principales características de DWSIM.

Tabla 2-2: Características de DWSIM.

Característica	Disponibilidad
Modelos Termodinámicos	GERG-2008, PC-SAFT, CoolProp, Peng-Robinson, Peng-Robinson (1978), Soave-Redlich-Kwong, Lee-Kesler, Lee-Kesler-Plöcker, UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund), UNIQUAC, NRTL, Chao-Seader, Grayson-Streed, Raoult's Law, IAPWS-IF97 Steam Tables, IAPWS-08 Seawater, Black-Oil, Sour Water and Aqueous Electrolytes.
Operaciones Unitarias	Estado estacionario: Mixer, Splitter, Separator, Pump, Compressor, Expander, Heater, Cooler, Valve, Pipe Segment, Shortcut Column, Heat Exchanger, Conversion/Equilibrium/Gibbs Reactors, PFR, CSTR, Component Separator, Orifice Plate, Distillation/Absorption Columns, Solids Separator, Cake Filter, Spreadsheet, Python Script and Flowsheet Unit Operation. Estado Dinámico: Mixer, Splitter, Separator, Pump, Compressor, Expander, Heater, Cooler, Valve, PFR, CSTR, Heat Exchanger, Spreadsheet and Python Script.
Simulación y Modelado Dinámico	Controlador PID, programador de eventos, variables monitoreadas, integrador configurable, matrices de causa y efecto, modo de panel de control (tiempo real), indicadores, medidores analógicos y digitales, campos de entrada e interruptores.

Utilidades	envolvente de fase, cálculos de hidratos, propiedades de componentes puros, punto crítico, dimensionamiento de PSV, dimensionamiento de recipientes, hoja de cálculo y propiedades de flujo en frío de petróleo.
Herramientas	Ajuste del controlador PID, regresión de datos binarios, creador de compuestos, C7+ a granel y administrador de reacciones y caracterización de petróleo con curvas de destilación.
Analizadores de Procesos	Utilidad de análisis de sensibilidad y optimización restringida multivariante.

Fuente: (DWSIM, 2022)

Elaborado por: Bayas, Alexander, 2023.

2.2.10 Chemsep: Modeling separation process

ChemSep es un simulador de columna que puede ser empleado en el estudio de operaciones de destilación, absorción y extracción que se caracteriza por combinar el modelo de una columna en equilibrio con otro inestable. Posee un registro de más de 400 componentes químicos y 300 etapas de equilibrio utilizando una base de datos para cada compuesto (ChemSep 2020). Este simulador se utiliza comúnmente para el estudio de la destilación azeotrópica, reactiva y la simple debido a la capacidad que tiene para calcular los cálculos termodinámicos de una manera precisa al compararla con los resultados de campo. “El principal objetivo de ChemSep es simplificar los diagramas de flujo y optimizar el uso del componente seleccionado” (Fahmi et al. 2021,p.1).

2.2.11 Redes Neuronales Artificiales

Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son sistemas de procesamiento de información adaptativos no lineales que agrupan numerosas unidades de procesamiento con una serie de características como la autoadaptación, la autoorganización y el aprendizaje en tiempo real. Estas unidades de procesamiento se denominan neuronas y representan una función de transferencia no lineal con múltiples entradas y una sola salida (Ding et al. 2013, p. 1232).

La estructura algorítmica de una RNA está conformada por tres capas diferentes: las capas de entrada, oculta y de salida. Cada una de estas consta de un cierto número de neuronas que se encuentran interconectadas con las neuronas de las siguientes capas, las conexiones representan un peso que contribuye al encaje de información, si se logra establecer una función de activación adecuada y una combinación de pesos optimizados se puede generar una correcta predicción de variables. Con el desarrollo de algoritmos se han desarrollado una gran variedad de métodos de RNA como la red neuronal hacia atrás (BPNN), Regresión general (GRNN), la máquina de aprendizaje extremo (ELM) y la red neuronal de profunda (DNN) que en los últimos años ha

despertado el interés en los investigadores debido a su gran capacidad de aprendizaje y el manejo de técnicas de aprendizaje profundo (Li, Zhang y Liu 2017, p. 2).

De acuerdo con Ding et al. (2013), el entrenamiento neuronal se logra ajustando iterativamente los pesos de conexión entre ellas, este proceso puede ser efectuado por medio de un aprendizaje supervisado tomando como base la comparación entre el resultado real y el esperado, aprendizaje por esfuerzo que solo se preocupa en que la salida real sea correcta o el aprendizaje no supervisado que se sustenta en la correlación de los datos de entrada. Estos aprendizajes se basan en algoritmos controlados por reglas de aprendizaje que determinan la actualización del peso de la RNA, las reglas más empleadas se tienen a Delta, Hebbian y la Competitiva.

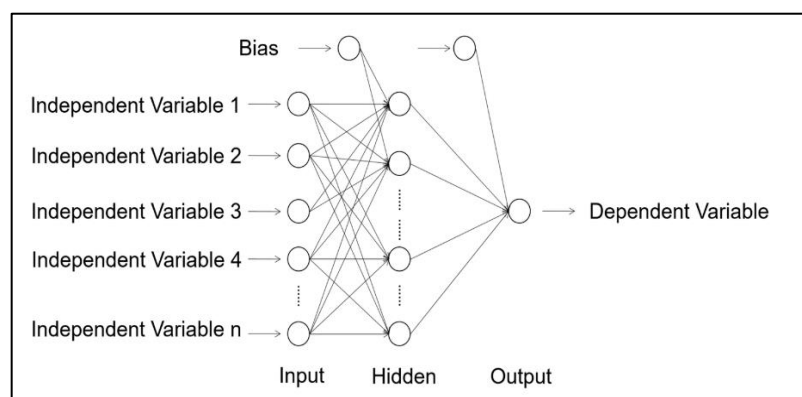


Ilustración 8-2: Estructura algorítmica de una red neuronal artificial convencional (RNA).

Fuente: (Li, Zhang y Liu 2017, p. 3)

2.2.12 *Neural Network Toolbox de MATLAB*

MathWorks MATLAB® es una plataforma de programación utilizada para procesar, analizar y visualizar datos a partir de los cuales se puede desarrollar algoritmos y aplicaciones. Este software ofrece una colección de funciones específicas (Toolboxes) para trabajar con machine learning, redes neuronales, deep learning, visión artificial y conducción autónoma (Scalfani 2019). Neural Network Toolbox es una herramienta de MATLAB® especializada en la creación, entrenamiento, visualización y simulación de redes neuronales superficiales o profundas. Las RNA son creadas por medio de aplicaciones y algoritmos de entrenamiento a fin de realizar el pronóstico de series de tiempo y el control de sistemas dinámicos (Hudson et al. 2010, p.23). Las redes neuronales pueden ser entrenadas por algoritmos de entrenamiento integrado de los cuales se destaca los siguientes:

- **Levenberg-Marquardt:** actualiza los valores de peso y sesgo de acuerdo a la optimización de Levenberg-Marquardt, a pesar de ser el algoritmo de entrenamiento más rápido requiere de más memoria.
- **Bayesian regularization:** renueva los datos de peso y sesgo obtenidos con la optimización de Levenberg-Marquardt con el propósito de minimizar la combinación de errores cuadráticos y pesos hasta determinar la combinación correcta de la red que se generalice apropiadamente.
- **Scaled conjugate gradient backpropagation:** reestablece los valores de ponderación y sesgo según el método de gradiente conjugado escalonado. Es recomendado para problemas grandes debido que utiliza cálculos de gradiente más eficientes en memoria que los cálculos jacobianos de los algoritmos anteriores (MATLAB 2010).

2.2.13 Análisis de sensibilidad

Los análisis de sensibilidad son estudios que analizan el cambio evidenciado en la salida de un modelo ante una alteración de los datos de entrada del mismo considerando un rango específico. Esta metodología es importante en el desarrollo, validación y optimización de modelos de simulación, dado que este se encuentra influenciado por varios parámetros operativos y de diseño que repercuten en la elección del modelo termodinámico adecuado para la simulación. Para el presente estudio se empleará medidas de sensibilidad local sobre la simulación del proceso de producción de AF (Asprion et al. 2014, p. 1161).

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Metodología empleada.

Para el desarrollo del presente estudio se emplea la metodología experimental, debido que una vez que se haya completado y verificado la simulación se procederá a realizar la modificación de las variables operativas de la columna R-DWC con la finalidad de crear la base de datos que será utilizada para el entrenamiento y validación de la red neuronal artificial. Las predicciones de la RNA serán comprobadas por un análisis estadístico.

3.2 Partes de la metodología

El trabajo de titulación se basa en un proyecto técnico, cuya metodología experimental es descrita en la ilustración 1-3.

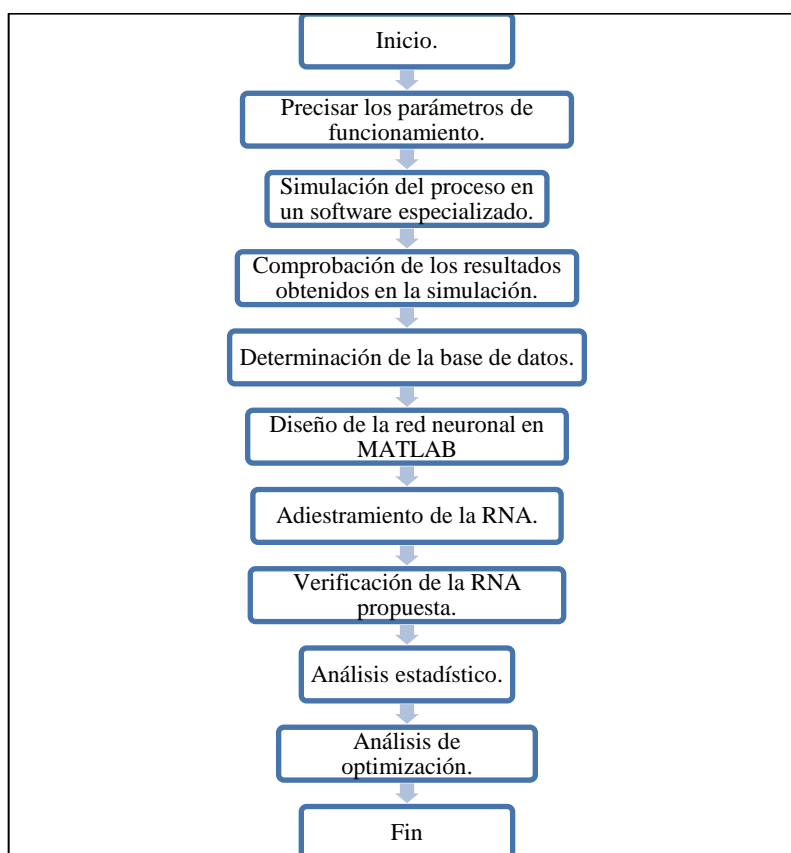


Ilustración 1-3: Metodología para el desarrollo de la RNA.

Elaborado por: Bayas, Alexander, 2023.

Para el desarrollo de esta etapa se seleccionó a DWSIM debido que a comparación de los demás softwares disponibles que fueron descritos en la Tabla 1-2, no requiere de una licencia comercial, posibilita el análisis del proceso y al ser de código libre facilita el descarte de simulaciones que presenten anomalías. Este simulador permitirá realizar un análisis de sensibilidad en base al proceso de producción del ácido fórmico facilitando la identificación de las variables que afectan considerablemente al proceso, recolección de datos y la creación la RNA capaz de predecir la composición del ácido fórmico producido. El enfoque de este trabajo es de carácter cuantitativo debido que al crear una base de datos en función de las simulaciones realizadas se posibilita el entrenamiento de la red neuronal artificial. En la última fase del proceso se realiza la evaluación de los resultados obtenidos por la simulación y la RNA diseñada por medio de un análisis estadístico con la finalidad de establecer su validación y fortalecer su confiabilidad.

3.3 Parámetros de funcionamiento

La simulación de la producción del AF se efectuó en base a los datos presentados en el artículo científico titulado: *“Self-heat recuperative dividing wall column for enhancing the energy efficiency of the reactive distillation process in the formic acid production process”* desarrollado por Novita, Lee y Lee, investigadores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Ciencia y Tecnología de Taiwán.

A partir de la información facilitada se puede segregar al proceso en tres partes importantes al momento de establecer la simulación en DWSIM. La primera comprendida por los parámetros de funcionamiento del reactor, seguida por la columna de destilación standard y por último la de destilación reactiva con pared divisora.

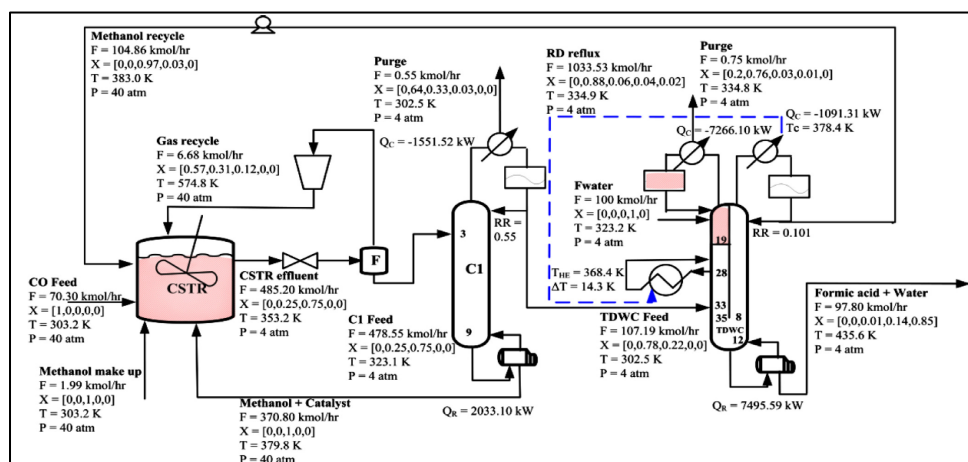


Ilustración 2-3: Esquema de la producción del ácido fórmico.

Fuente: (Novita et al., 2015, p. 151)

3.3.1 Condiciones Operativas iniciales del reactor.

La primera etapa del proceso se lleva a cabo en un reactor CSTR adiabático de alta presión el cual es suministrado por dos corrientes de alimentación y dos de recirculación. En este equipo se lleva a cabo la reacción de carbonilación entre el metanol y el monóxido de carbono en presencia de un catalizador que permite la formación del metil formiato por medio del consumo total del monóxido de carbono y una parte del metanol que ingresaron al reactor. El funcionamiento del CSTR bajo estos parámetros iniciales y condiciones de operatividad posibilitan la conversión del CO en su totalidad, esto debido a que se evita la disociación del MF producido por efecto de la reversibilidad de la reacción.

Tabla 3-3: Parámetros operativos iniciales del reactor de agitación continua.

Condiciones Iniciales del CSTR		
Parámetros	Cantidades	Unidad
Temperatura	353.2	K
Presión	4	atm
Volumen del reactor	4.053	m ³
Flujo molar de CO	70.3	kmol/h
Flujo molar del MeOH	1.99	kmol/h
Flujo molar del MeOH recirculado	104.86	kmol/h
Flujo molar del MeOH + Catalizador recirculado	370.80	kmol/h
Flujo molar de salida del CSTR	485.20	kmol/h
Fracción molar del MF formado	25	%

Fuente: (Novita et al. 2015 p. 151)

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

3.3.2 Condiciones operativas iniciales de la columna de destilación DC.

La corriente de salida del reactor es dirigida hacia la columna de destilación DC con la finalidad de recuperar el MeOH que no reaccionó y redirigirla al reactor como flujo de residuo, mientras que el MF forma parte del destilado que es alimentado junto con agua a la torre de destilación reactiva de pared divisora.

Tabla 4-3: Parámetros operativos iniciales de la columna de destilación C-1

Condiciones Iniciales de la columna C-1		
Parámetros	Cantidades	Unidad
Presión	4	atm
Número de platos	10	-
Plato de alimentación	3	-

Relación de flujo	0.55	-
Tabla 4-3: Parámetros operativos iniciales de la columna de destilación C-1 (continuación)		
Calor del condensador	-1551.52	kW
Calor del rehervidor	2033.10	kW
Flujo molar de la alimentación	478.55	kmol/h
Flujo molar del destilado	107.19	kmol/h
Flujo molar del residuo	370.80	kmol/h
Fracción molar del MF en la alimentación	25	%
Fracción molar del MF en el destilado	78	%

Fuente: (Novita et al., 2015, p. 151)

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

3.3.3 Condiciones operativas iniciales de la torre de la RDWC

En la columna RDWC se da la formación del AF mediante la hidrólisis entre la corriente de MF proveniente de la etapa anterior con una corriente externa de agua que ingresaron como alimentación a la zona reactiva de la columna de destilación. Al poseer una pared divisora la separación de los reactivos (MF, agua) de los productos (MF, MeOH) se da de manera simultánea dentro de la misma columna mejorando significativamente la eficiencia de reacción y la separación debido que se elimina el efecto de remezcla en la sección de stripping que se produce en una columna de destilación reactiva convencional, permitiendo la obtención de un 85% en peso de AF como producto principal.

Tabla 5-3: Parámetros operativos iniciales de la RDWC

Condiciones Iniciales de la RDWC		
Parámetros	Cantidades	Unidad
Temperatura	353.2	K
Presión	4	atm
Número de platos de la zona izquierda de la columna.	35	-
Platos de Alimentación	2,3,33	-
Relación de reflujo	0.101	
Zona reactiva	1-19	-
Número de platos de la zona derecha de la columna.	13	-
Flujo molar de la alimentación de la RDWC.	107.19	kmol/h
Flujo molar de la alimentación de agua.	100	kmol/h
Flujo molar del destilado	97.80	kmol/h
Flujo molar del fondo	104.86	kmol/h
Fracción molar del MF en la corriente de alimentación.	0.78	-
Calor del condensador del lado izquierdo de la columna.	-7266.10	kW
Calor del condensador del lado derecho de la columna.	-1091.31	kW
Calor del rehervidor	7495.59	kW

3.4 Simulación en DWSIM

La simulación de la producción del ácido fórmico fue desarrollada en DWSIM, el cual al ser un software gratuito presenta algunas carencias como la falta de datos físico-químicos de compuestos químicos y datos de interacción binaria en su base de datos que pueden ser complementados por medio de la inserción de información proveniente de bancos de datos para una correcta simulación.

3.4.1 Proceso aplicado para la simulación en DWSIM

El proceso empleado para el desarrollo de la simulación consta de siete pasos, de los cuales se debe prestar mucha importancia a la adición de un nuevo componente y la selección del paquete termodinámico debido que la mayoría de las veces la información contenida en los bancos de datos ofrecidas por DWSIM carecen ciertos valores que impiden un correcto ajuste de los resultados influyendo directamente sobre las otras etapas de la simulación.

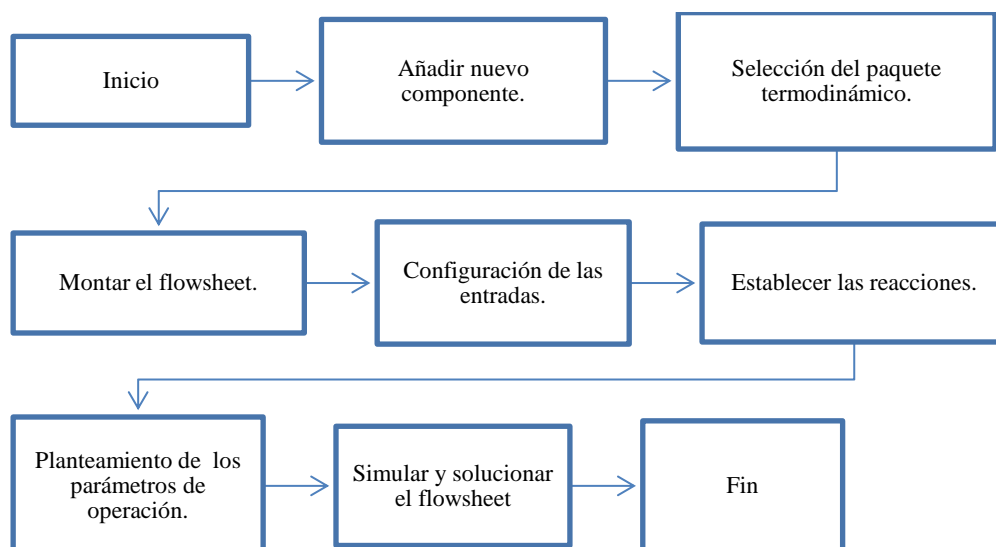


Ilustración 3-3: Esquema del proceso aplicado para la simulación.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

3.4.2 Añadir un nuevo componente

La actual versión de DWSIM no posee dentro su base de datos al AF por lo que para su inclusión se tuvo que recurrir a la herramienta “*Compound Creator Study*” disponible en el mismo simulador. Esta utilidad permite importar los datos de los compuestos químicos faltantes de

plataformas virtuales certificadas como Dortmund Data Bank (DDB), Cheméo Database y ChERIC thermo Database, además se pueden añadir datos experimentales e información estructural UNIFAC para determinar o estimar propiedades constantes y dependientes de la temperatura (Madeiros, 2019). Para este caso de estudio las propiedades físicas, químicas y termodinámicas del AF fueron obtenidas de la plataforma DDB debido que esta presenta mayor información en comparación con las otras bases de datos, en la Ilustración 4-3 se presenta el resultado final de la adición del nuevo componente.

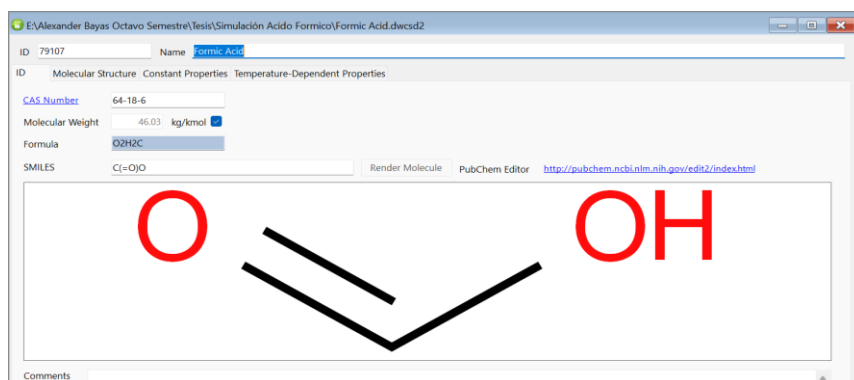


Ilustración 4-3: Nuevo componente añadido en DWSIM.

Realizado por: Bayas, A., 2023.

3.4.3 Selección del paquete termodinámico

Para el desarrollo de la simulación se utilizó el paquete termodinámico “Peng-Robinson-Stryjek-Vera 2 (PRSV2-M)” para el ajuste iterativo de las condiciones de funcionamiento de los equipos y de las corrientes de flujo exceptuando la corriente de agua en la cual se utilizó “Raoult’s Law”. Las columnas de destilación se diseñaron dependiendo de las ecuaciones de estado que mejor se ajustaron a sus parámetros de operación por lo que se usó “Ideal gas law” para la iteración de la columna de destilación Flash, mientras que para la torre C1 y RDWC el mejor resultado se obtuvo con “Hayden O’Connell”.

3.4.4 Diseño del flowsheet

El diseño del flowsheet se basa en esquema de producción del AF previamente presentado en la Ilustración 2-3, el cual fue planteado por Novita et al.,(2015), como un rediseño del proceso original establecido por Huang et al. (2012). En el artículo científico el proceso es simulado en ASPEN PLUS V7.3 donde se detallan los parámetros de las corrientes de flujo, las ecuaciones cinéticas de reacción y las condiciones de funcionamiento de los equipos, esta información será

utilizada para el desarrollo de la simulación en DWSIM y se adaptará a los paquetes termodinámicos disponibles.

3.4.4.1 Descripción del flowsheet

Como se presenta en la Ilustración 3-2, el proceso inicia con la alimentación de un reactor CSTR por medio de dos corrientes de alimentación (CO Feed y Methanol Feed) y tres corrientes de recirculación (Methanol catalyst, Gas recycle, Methanol recycle) con la finalidad de promover la reacción de carbonilación entre el CO y el MeOH para la síntesis del MF, como resultado se tiene una corriente de salida del reactor (CSTR effluent) que pasa por un separador flash donde se efectúa la separación rápida del MF producido (C1 Feed) de los reactivos sobrantes (Gas recycle) que son dirigidos de nuevo al reactor para mejorar la conversión, el C1-Feed pasa luego a una columna de destilación extractiva (C1) para separar la mayor cantidad posible de MeOH que no pudo ser retirado en la etapa anterior, en el flujo de destilado (RDWC Feed) se mejora la concentración del MF y es direccionado hacia la columna RDWC mientras que en el flujo del fondo se encuentra el metanol residual y pequeñas fracciones del catalizador que son reenviadas al reactor. El RDWC Feed es suministrado junto con una corriente de agua (Fwater) por la parte lateral izquierda de la columna con la finalidad de producir la hidrólisis del MF para la producción de AF y que esta mezcla luego sea disociada en la zona derecha de la misma columna lo que finaliza con una corriente de destilado que posee una alta concentración de MeOH (Methanol recycle) que es dirigida al CSTR y una de fondo que posee el AF producido (Formic acid+water).

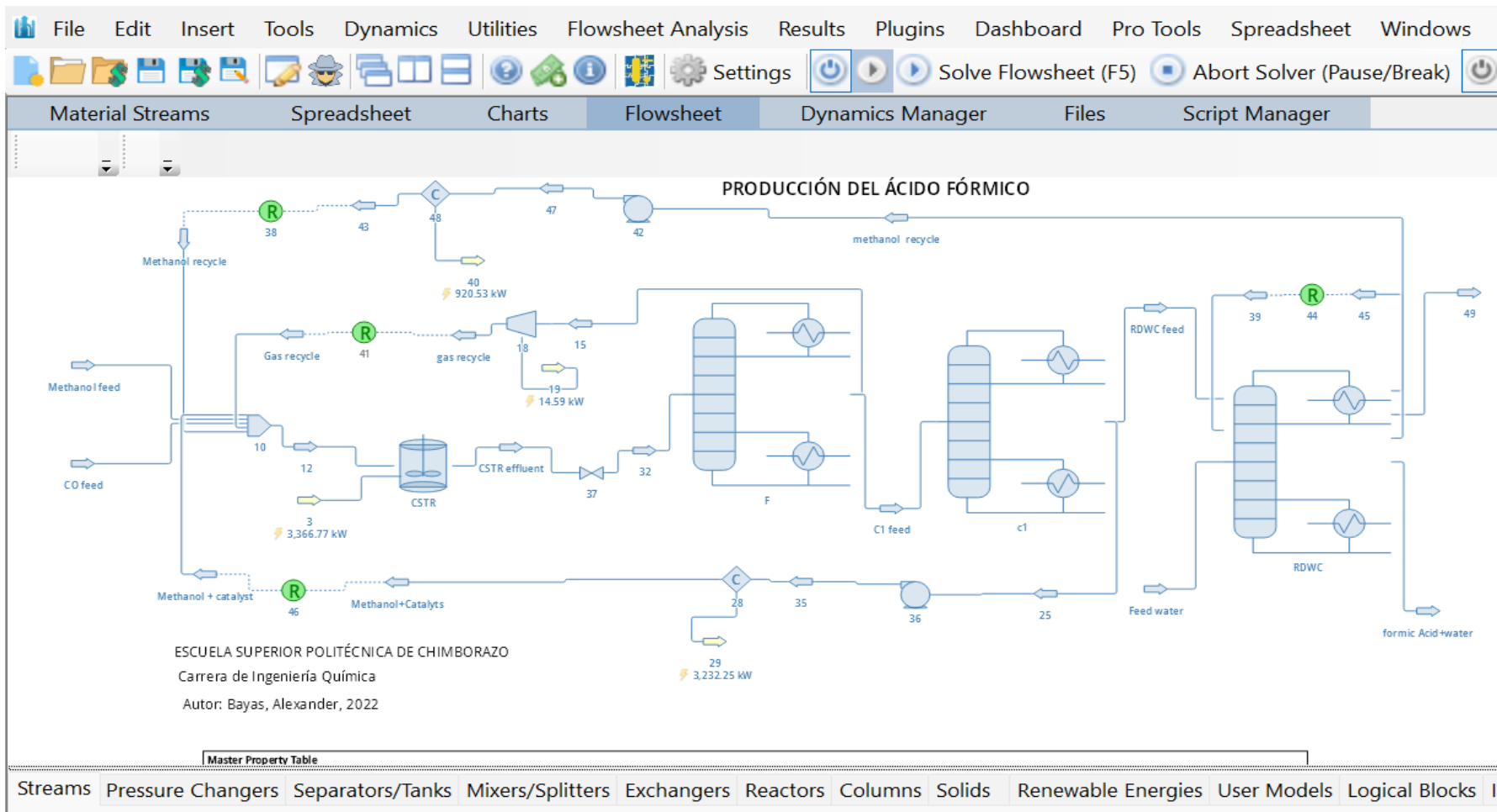


Ilustración 5-3: Esquema de la producción del ácido fórmico en DWSIM.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

3.4.5 Configuración de las entradas

Los valores de entrada de la simulación son presentados en la Tabla 1-3 y pertenecen a las condiciones iniciales de las corrientes de alimentación CO Feed y Methanol Feed que ingresan al reactor, estas son ajustadas con el paquete termodinámico “PRSV2-M” para evitar la solvatación de los compuestos polares, mientras tanto las corrientes de recirculación son configuradas por medio de la herramienta de bloques lógicos de recirculación (REC) disponible en DWSIM para facilitarle al simulador el proceso de ajuste.

3.4.6 Establecer las reacciones.

La simulación requiere que se especifiquen las distintas reacciones que se dan a lo largo proceso esto con el fin de facilitar la predicción los productos que serán formados a partir del porcentaje de conversión de los reactivos, para lo cual es indispensable conocer la reacción química, el tipo y su ecuación cinética ya que de esto dependerá la exactitud de los resultados obtenidos. El proceso de síntesis del AF implica una reacción de carbonilación del MeOH en el reactor CSTR y una de hidrólisis del MF en la columna RDWC, la primera reacción presentada por la Ecuación 1.2 es de tipo heterogénea catalítica y su cinética de reacción es descrita por la Ecuación 2.2 esta es configurada en DWSIM, en tanto la segunda es una reacción de disociación reversible descrita por la Ecuación 3.2 junto con su cinética de reacción simbolizada por la Ecuación 4.2 como esta reacción se realiza dentro de una columna de destilación es planteada directamente en Chem-Sep. Las Ilustraciones 6-3 y 7-3 presentan el planteamiento de las distintas reacciones.

Name	Molar Weight	ΔH_f (kJ/kg)	Include	BC	SC
Methanol	32.0419	-6271.17	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	-1
Carbon monoxide	28.0101	-3946.08	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-1
Water	18.0153	-13422.7	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0
Methyl formate	60.052	-5868.25	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	1
Formic Acid	46.03	-6556.87	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	0

Equation: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3$

Reaction Rate (Base Component) = Numerator / Denominator

Numerator: $1414000000 \cdot \exp(-70748/(8.31451 \cdot T)) \cdot R_1 \cdot 1 - 2507000000000 \cdot \exp(-92059/(8.31451 \cdot T)) \cdot P_1$

Denominator: 1

Ilustración 6-3: Configuración de la reacción de carbonilación del metanol en DWSIM.

Realizado por: Bayas, A., 2023.

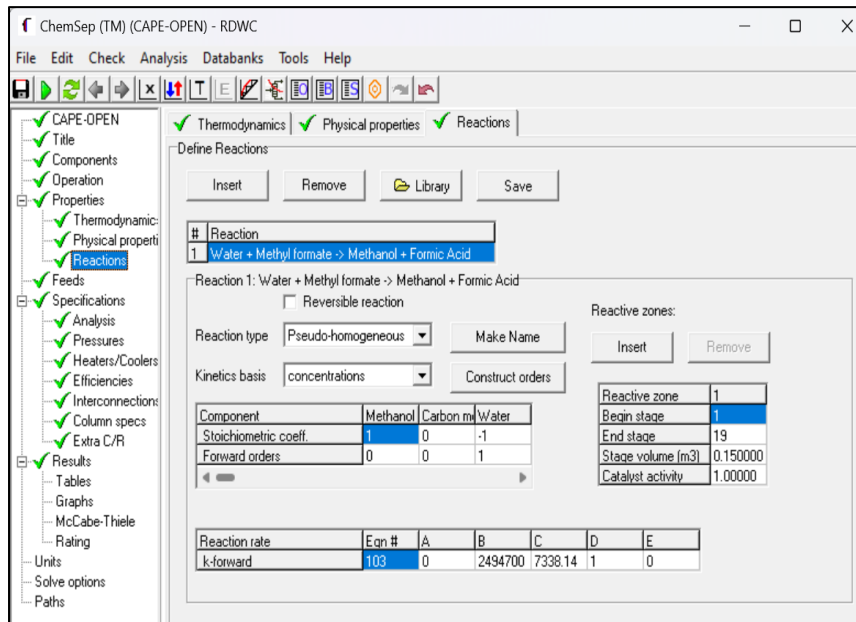


Ilustración 7-3: Configuración de la reacción de la hidrolisis del MF en Chem-Sep.

Fuente: Bayas, Alexander, 2023.

3.4.7 Planteamiento de las condiciones de operación

Después haber especificado las condiciones de entrada y las reacciones, es necesario establecer los parámetros operativos de los equipos que posibilitan la síntesis del AF como: Reactor de tanque agitado continuo (CSTR), separador Flash (F), Columna de destilación (C1) y la columna de destilación reactiva de pared divisora (RDWC).

3.4.7.1 Reactor de tanque agitado continuo

Las aplicaciones de los parámetros operativos son detalladas en la Tabla 1-3 y la configuración de las reacciones de carbonilación presentada en la Ilustración 6-3 facilita la caracterización de la operatividad inicial del Reactor (CSTR) en el simulador como se demuestra en la Ilustración 8-3.

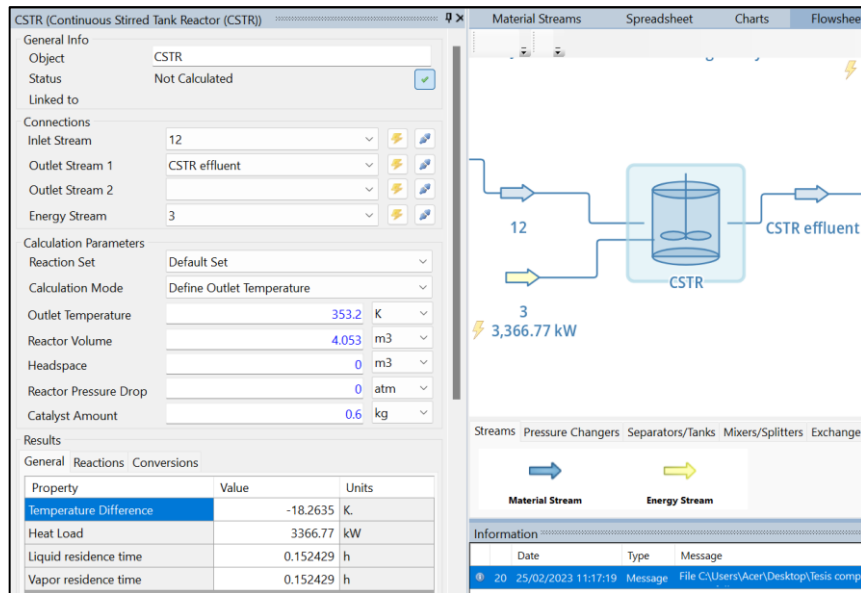


Ilustración 8-3: Configuración del reactor CSTR en DWSIM.

Fuente: Bayas, Alexander, 2023.

3.4.7.2 Destilación

La configuración operacional del Separador Flash como también de las columnas C-1 y RDWC son llevadas a cabo por medio de la herramienta “*Chem-Sep Rigorous Separation Column*” disponible en DWSIM la cual permite establecer una mejor cantidad de parámetros y aproximación de resultados. Para perfeccionar el ajuste de resultados se considera el modelo UNIQUAC para el equilibrio gas-líquido entre MF-H₂O-MeOH-AF, los datos utilizados fueron obtenidos por Novita, Lee y Lee (2015) en Aspen Plus para posteriormente ser acoplados a DWSIM.

Tabla 6-3: Modelo UNIQUAC para la interacción binaria ; MF-H₂O-MeOH-FA.

Modelo UNIQUAC para MF-H ₂ O-MeOH-FA.						
Componente i Componente j	MF H ₂ O	MF MeOH	MF AF	H ₂ O MeOH	H ₂ O AF	MeOH AF
a _{ij}	0	0	1.46	2.06	0.65	0
a _{ji}	0	0	1.86	-3.15	4.99	0
b _{ij}	-434.24	-15.20	-471.54	-219.04	-155.34	366.61
b _{ji}	-99.35	-301.76	132.65	575.68	-1802.30	-615.90
d _{ij}	0	0	0	-0.007	0	0
d _{ji}	0	0	0	0.0006	0	0

Fuente: (Novita, Lee y Lee 2015, p. 146)

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Las condiciones operativas del separador flash favorecen la separación de la corriente de salida del reactor CSTR en una fracción gaseosa que es recirculada al reactor y una fase líquida que es enviada a la columna C-1. El proceso de configuración y las consideraciones que deben ser tomadas para el diseño de la columna son detalladas en las Ilustraciones 9-3, 10-3 y 11-3.

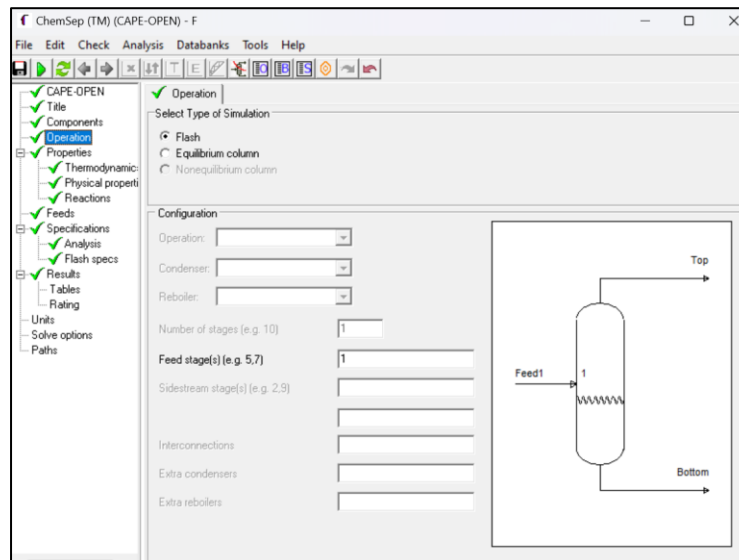


Ilustración 9-3: Descripción operativa del separador flash.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Para la configuración de las propiedades físicas, termodinámicas y reactivas solo se modifica los datos conocidos mientras que los restantes se dejan por defecto esto se debe a que Chem-Sep preconfigura las propiedades que podrían ajustarse al caso de simulación, ya depende del conocimiento y experiencia que tenga el usuario para realizar los respectivos cambios.

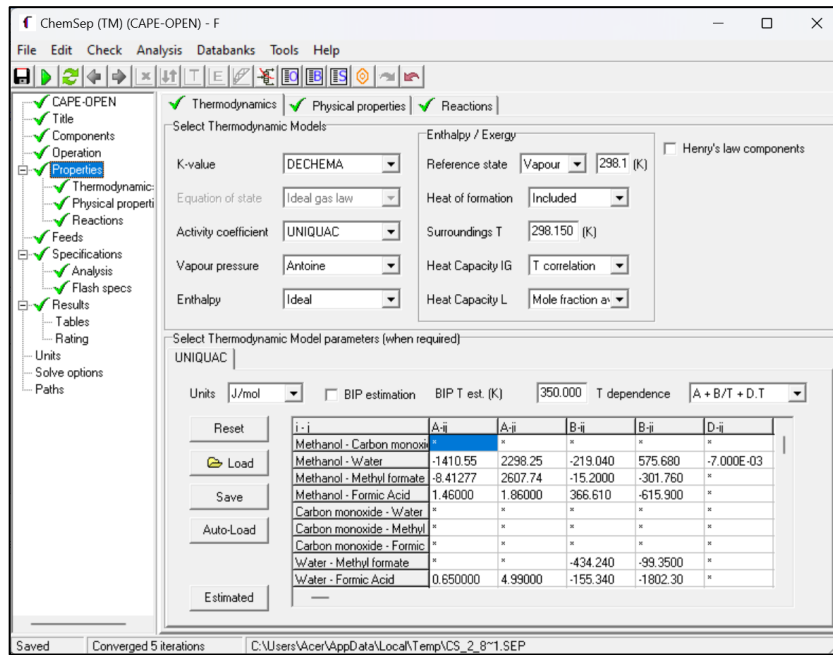


Ilustración 10-3: Propiedades operativas del separador flash

Elaborado por: Bayas, Alexander, 2023.

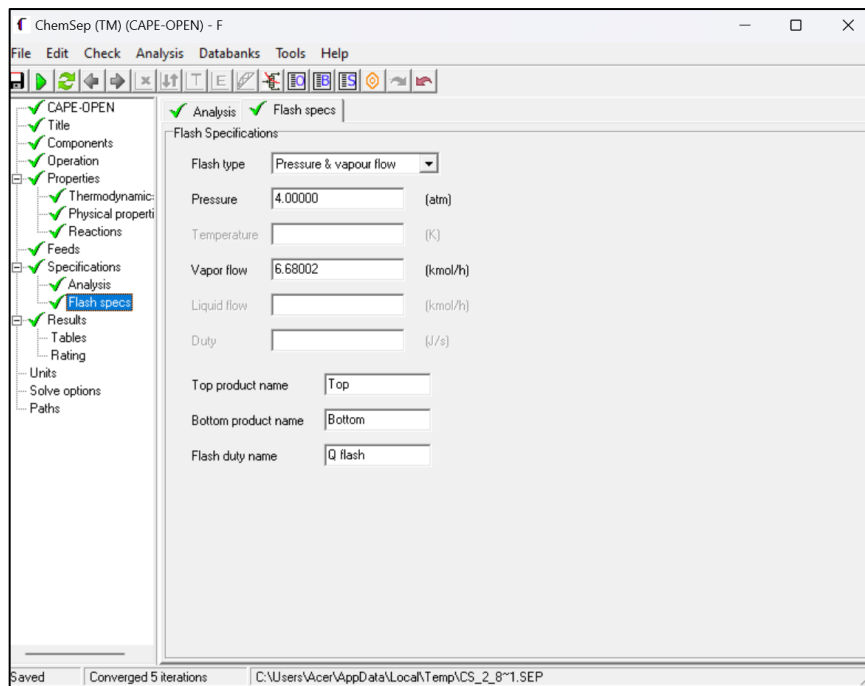


Ilustración 11-3: Especificaciones operativas del separador flash.

Elaborador por: Bayas, Alexander, 2023.

La columna de destilación C1 se configura en función de las condiciones de operación especificadas en la Tabla 2-3 y el modelo termodinámico Gamma-phi/ Hayden O'Connell/ UNIQUAC/Antoine/Ideal para evitar la solvatación de los compuestos polares de la fase de vapor como se precisa a continuación en las Ilustraciones 12-3, 13-3 y 14-3.

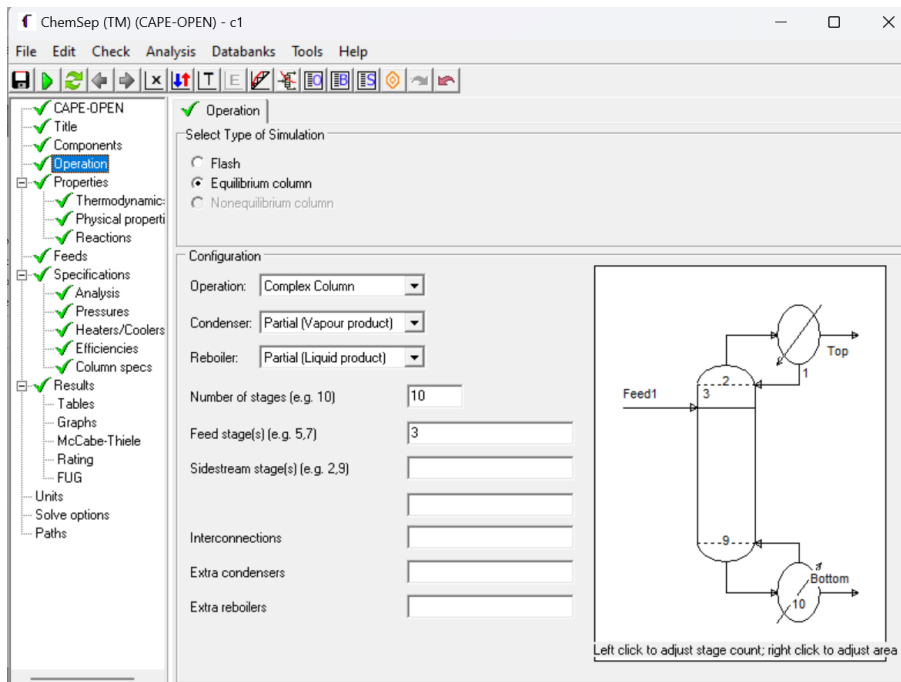


Ilustración 12-3: Descripción operativa de la columna C1.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

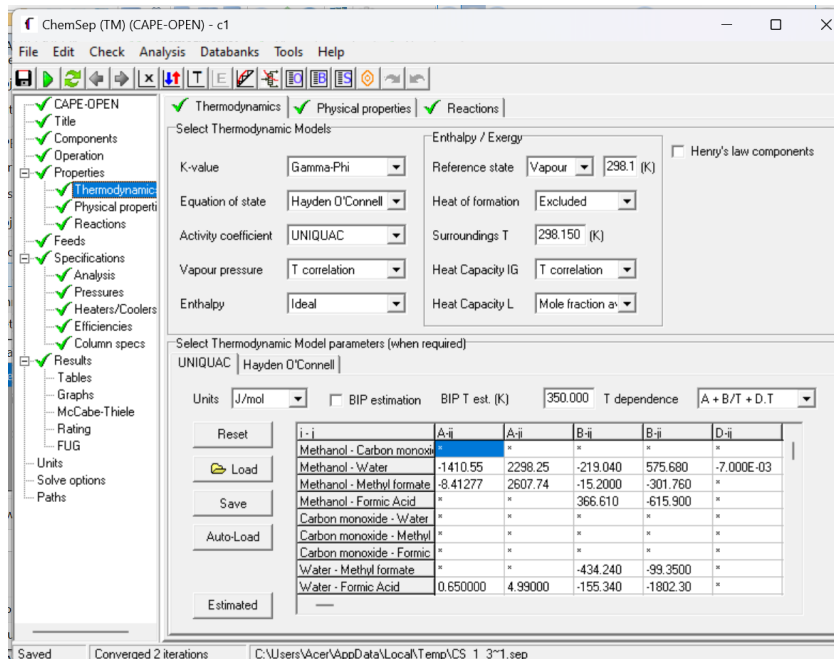


Ilustración 13-3: Propiedades operativas de la columna C1

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Para las especificaciones de funcionamiento de la columna se considera el flujo de destilado deseado en la salida y el calor emitido en el reboiler, debido que se evidenció una mejor separación de la mezcla entre MF y MeOH, lográndose una mayor aproximación a los datos obtenidos por el artículo de estudio, los valores empleados son presentados en la Ilustración 14-3.

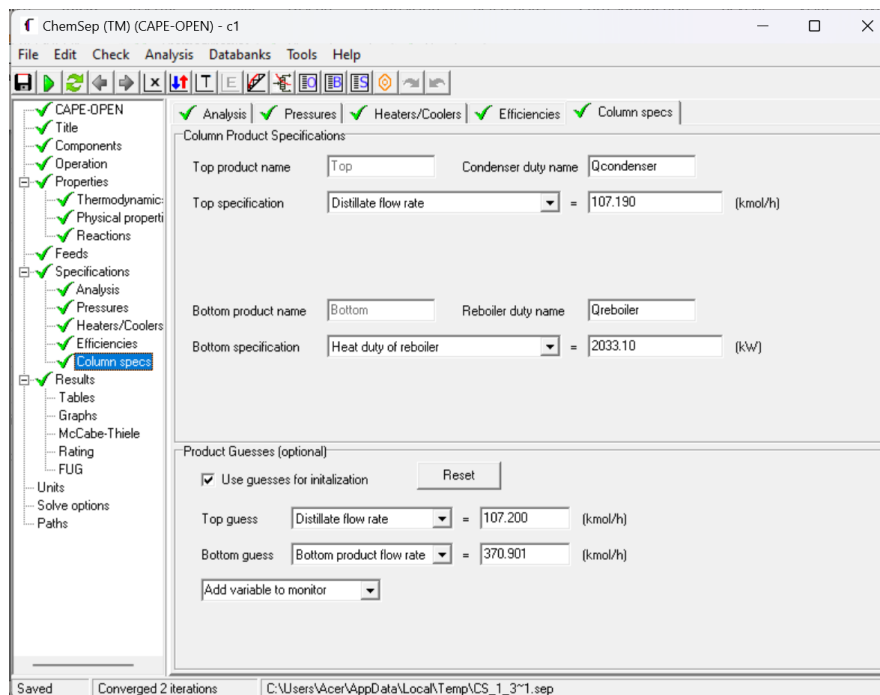


Ilustración 14-3: Especificaciones operativas de la columna C1.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

La columna RDWC consta de 35 platos en la parte lateral izquierda y 14 platos en la parte lateral derecha los cuales están separados por una pared, debido a que en Chem-Sep no se puede establecer el número de platos en cada sección se tuvo que considerar un total de 49 platos repartidos en dos secciones, la primera comprendida del plato 1-35 donde se genera la etapa reactiva por la interacción entre el MF y el H₂O entre los platos 1-9, y la segunda constituida por los platos 36-49 donde se da la separación del AF producido como se evidencia en la Ilustración 15-3.

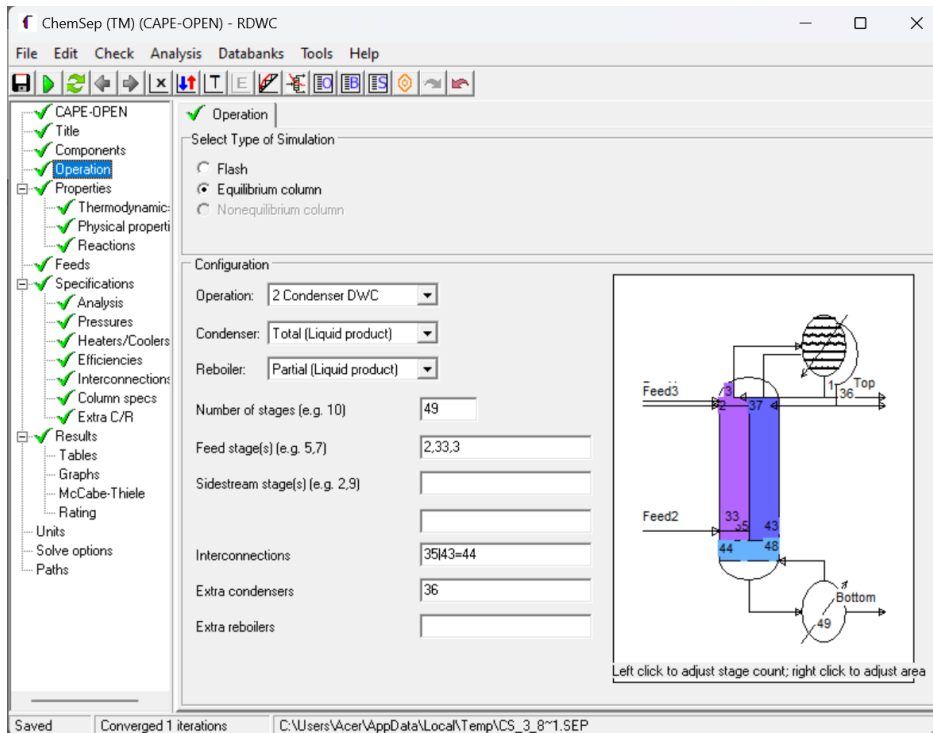


Ilustración 15-3: Descripción operativa de la RDWC.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Las condiciones iniciales de la columna RDWC son precisadas en la Tabla 3-3, para el arreglo de esta columna se considera el mismo modelo termodinámico utilizado en C1, el diseño requirió de la especificación de operación, los reactivos, productos, el tipo de reacción, la ecuación estequiométrica, tasa de reacción, el volumen de los platos y la zona reactiva, como se muestra en las Ilustraciones 16-3, 17-3 y 18-3 respectivamente.

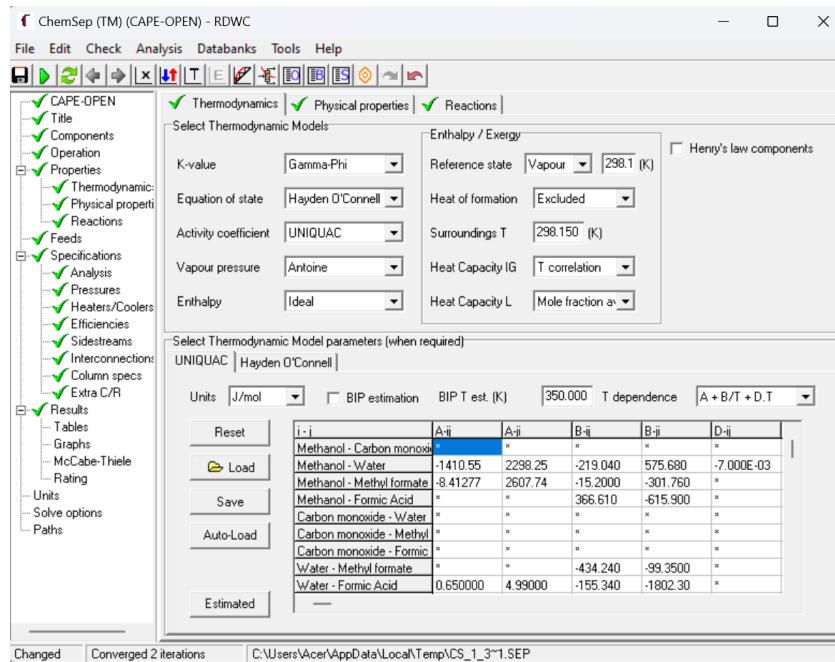


Ilustración 16-3: Propiedades Operativas de la RDWC.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

La parametrización de la zona reactiva requirió especificar al programa que esta se desarrolla desde en la parte lateral izquierda de la columna desde la bandeja 1 a la 19, a estas se les considero una retención de 0.15m^3 para mantener controlada la velocidad de reacción. Debido que en ChemSep trabaja por medio de aproximaciones lineales se tuvo que linealizar la Ecuación 4-2. Las diferentes modificaciones realizadas se presentan en la Ilustración 17-3.

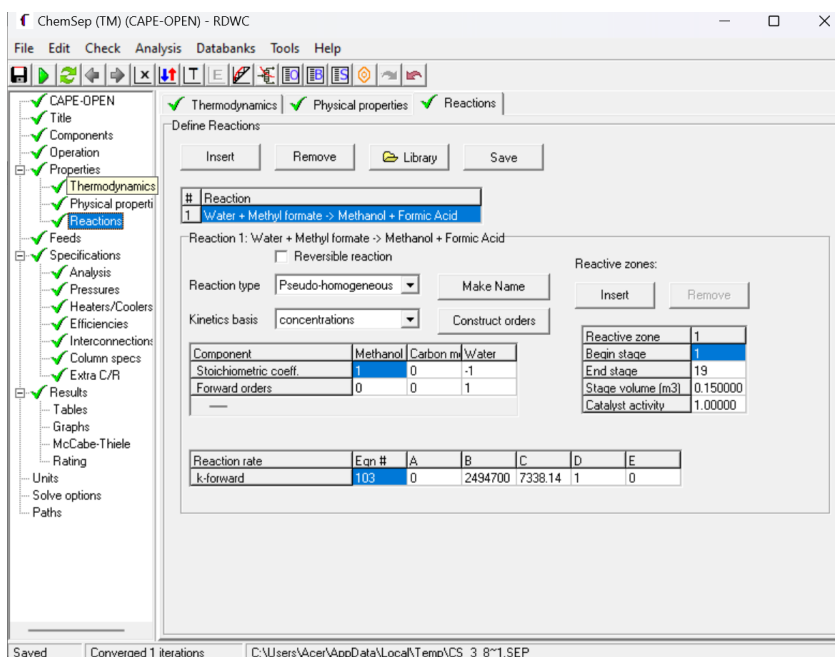


Ilustración 17-3: Especificación de la etapa reactiva de la RDWC.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Las especificaciones operativas de la columna R-DWC son presentadas en las ilustraciones 18-3 y 19-3, estas son elegidas de una variedad de opciones que el programa ofrece al usuario para poder iniciar con la iteración de resultados cuya aproximación depende de la selección adecuada de cada parámetro.

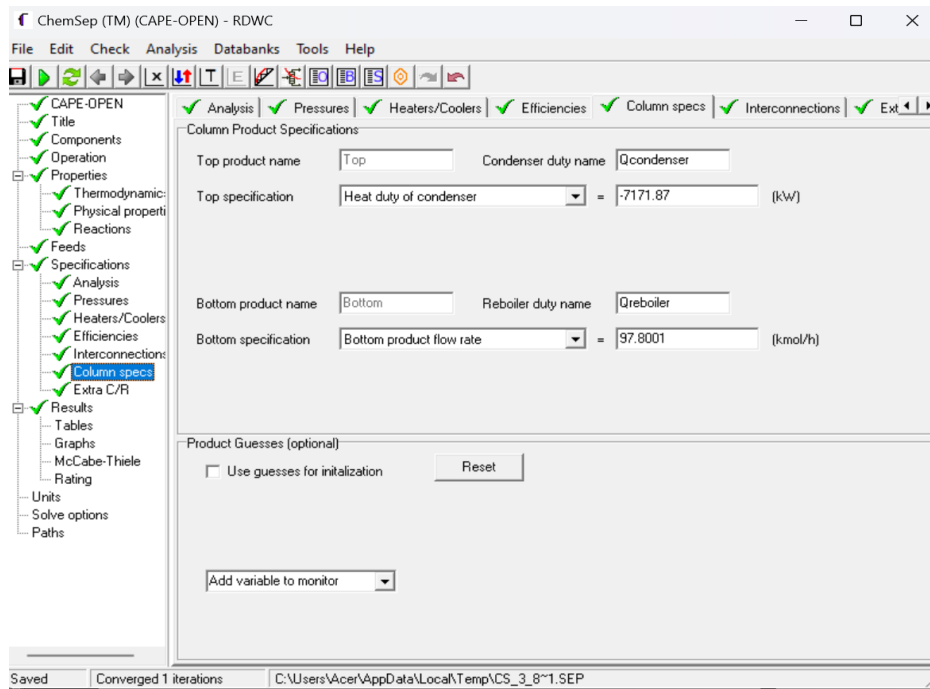


Ilustración 18-3: Especificaciones operativas de la RDWC.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

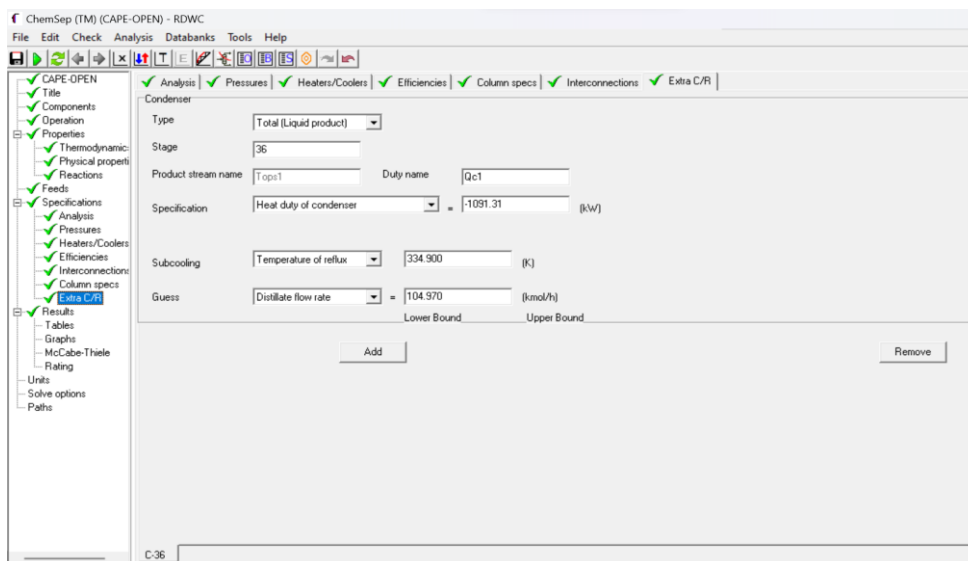


Ilustración 19-3: Especificaciones operativas para el condensador adicional.

Fuente: Bayas, Alexander, 2023.

3.5 Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad es desarrollado en base a la columna R-DWC debido que es el quipo responsable de la producción de AF, y las propiedades fisicoquímicas de los compuestos involucrados en la destilación a fin de facilitar la identificación de las variables operativas del equipo que influyen directamente sobre la concentración y cantidad de AF producido siendo el principal objetivo de este estudio.

3.5.1 Metodología del análisis de sensibilidad

El procedimiento llevado a cabo para la realización del análisis de sensibilidad consta de ocho etapas que se encuentran descritas por la Ilustración 20-3.

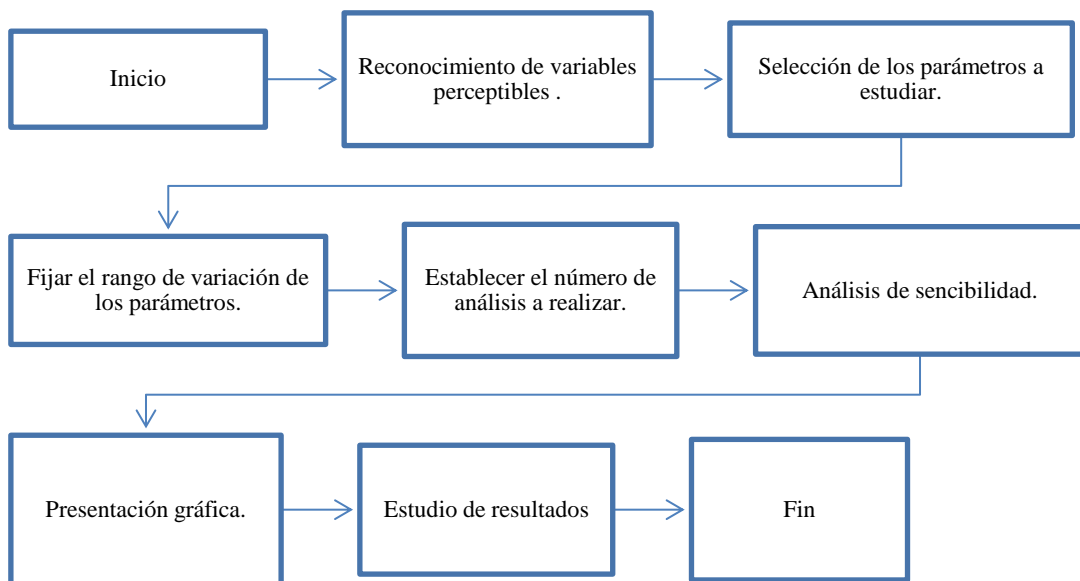


Ilustración 20-3: Procedimiento para el análisis de sensibilidad.

Fuente: Bayas, Alexander, 2023.

Durante el análisis de sensibilidad del proceso se debe considerar las propiedades de los compuestos presentes en la columna R-DWC centrándose más en el MF y AF con la finalidad de evitar el fenómeno de remezcla al realizar la destilación, al tener presente esto se establecen las variables operativas que afectan de manera considerable la concentración del AF producido, una vez que se ha comprendido la razón por la cual se tiene que realizar el análisis de sensibilidad, es

necesario identificar los rangos de variación, selección de variables, el número de repeticiones y análisis, los cuales son descritos en la Tabla 5-3.

Tabla 7-3: Parámetros operativos de la R-DWC para el análisis de sensibilidad

N° Análisis	N° Repeticiones	Variables				
		Independientes	Rango	Unidades	Dependientes	Unidades
1	10	RDWCfeed-XMeOH	0.1 - 1	-	Formic Acid + Water - XAF	-
2	10	RDWCfeed-XMF	0 - 0.9	-		
3	10	RDWCfeed-Temperatura de las corrientes de alimentación	330 - 450	°C		
4	10	RDWC-Presión de funcionamiento de la columna y de las corrientes.	3 - 7	atm	Methanol recycle - XMeOH	-
5	10	RDWC-Calor del condensador lateral izquierdo	7500 – 7900	kW		
6	10	RDWC-Calor del condensador lateral derecho	1060 - 1160	kW		

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

La realización de los análisis de sensibilidad en función a la variación de concentración y temperatura con la cual las corrientes son alimentadas a la columna se efectúan por medio de la herramienta *Sensitivity Study* disponible en DWSIM, mientras que el análisis efectuado considerando las variables operativas del equipo como la presión y los calores retirados en los condensadores laterales son llevadas a cabo con el comando *Parametric Study* habilitado en Chem-Sep.

3.6 Manipulación de datos

Después de haber realizado la simulación, el análisis de sensibilidad y la validación del proceso de producción del ácido fórmico, se identifican las variables de entrada y salida que serán utilizadas para la generación de la red neuronal artificial las cuales son descritas en la Tabla 6-3. Con el propósito de crear un banco de datos la simulación se desarrollará por 325 repeticiones en donde por cada una se cambiarán los valores de entrada a fin de tener diferentes resultados en las salidas, la diversidad de los resultados será útil para el entrenamiento de la RNA.

Tabla 8-3: Variables de entrada para la RNA

Variable	Descripción	Rango	Unidad
RDWC-XMeOH	Fracción molar del MeOH en la corriente de alimentación de la R-DWC.	0.1 - 1	-
RDWC-XMF	Fracción molar del MF en la corriente de alimentación de la R-DWC.	0 - 0.9	-
RDWC-T1	Temperatura de la corriente de alimentación de la R-DWC proveniente de la columna C-1.	330 - 450	°C
RDWC-T2	Temperatura de la corriente de alimentación de H ₂ O de la R-DWC.	330 - 450	°C
RDWC-T3	Temperatura de la corriente de recuperación en la R-DWC	330 - 450	°C
RDWC-P	Presión de las corrientes de alimentación y funcionamiento de la R-DWC.	3 - 7	atm
RDWC-QI	Calor retirado por el condensador lateral izquierdo de la R-DWC	7500 – 7900	kW
RDWC-QD	Calor retirado por el condensador lateral derecho de la R-DWC	1060 - 1160	kW

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Las salidas que presentaron mayores cambios luego de haber realizado el análisis de sensibilidad son consideradas como salidas para la red neuronal, estas se encuentran descritas en la Tabla 7-3.

Tabla 9-3: Variables de salida para la RNA.

Variable	Descripción	Unidades
RDWC-XMeOH _F	Fracción molar final del MeOH en la corriente de destilado de la R-DWC.	-
RDWC-XAF	del AF en la corriente de condensado de la R-DWC.	-

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Se creó un banco de datos comprendido por 325 valores los cuales se encuentran evidenciados en el anexo A, de estos valores 300 se utilizaron para la instrucción de la RNA por medio de MATLAB, los 25 datos restantes no se consideraron para la instrucción ya que estos son empleados para la validación externa del funcionamiento de la red.

3.7 Planteamiento de la RNA en MATLAB.

Para el planteamiento de la RNA se hace uso la aplicación *Neural Net Fitting (nftool)* disponible en MATLAB, esta herramienta permite crear y entrenar la red neuronal bajo tres algoritmos diferentes cuya aplicación depende de cómo estos se ajusten a la base de datos. La Ilustración 21-3 presenta el diagrama de flujo a seguir para la creación de la red.

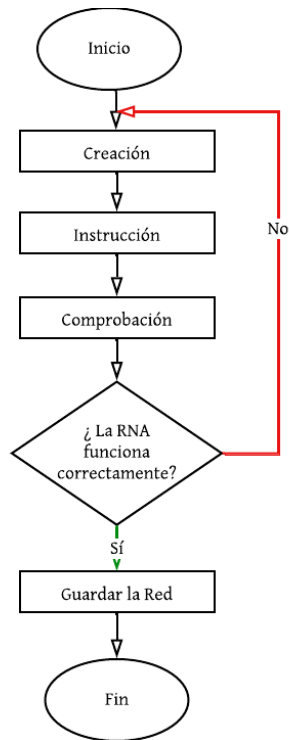


Ilustración 21-3: Proceso a seguir para la generación de la RNA.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

El proceso inicia con la etapa de creación, en esta fase se establece la estructura de la red la cual comprende de ocho entradas: fracción molar del metanol (RDWC-XMeOH), fracción molar del metilformiato (RDWC-XMF), temperatura de las corrientes de alimentación (RDWC-T1, RDWC-T2, RDWC-T3), presión de funcionamiento (RDWC-P) y el calor retirado por los condensadores (RDWC-QL, RDWC-QD), mientras que las salidas de la misma son: La fracción molar final del metanol (RDWC-XMeOH_F) y la fracción molar del AF en la salida de la columna de destilación reactiva (RDWC-XAF) tal y como se describe en las Tablas 6-3 y 7-3. El código creado en MATLAB para la creación y entrenamiento de la red neuronal es presentado en el Anexo C.

3.8 Instrucción de la RNA

La aplicación “*Neural Net Fitting*” de MATLAB tiene a disposición tres algoritmos matemáticos para la instrucción de las redes neuronales, tales como: Levenberg-Marquart (LM), Bayesian Regularization (BR) y Scaled Conjugate Gradient (SCG). El uso de cada algoritmo depende de cómo este manipule el banco de datos, algunas de las versatilidades que ofrece este programa es la posibilidad de poder designar el número de capas ocultas y la distribución de la base de datos para cada una de las fases de instrucción de la RNA, las cuales se detallan a continuación:

- **Entrenamiento:** Los datos designados para esta etapa permiten el adiestramiento de la red la cual se ajusta de acuerdo al error que se evidencie.
- **Validación:** Los datos contemplados en esta sección son utilizados para la generalizar la red e interrumpir el proceso de instrucción cuando la generalización no mejore.
- **Prueba:** Estos datos no intervienen en el entrenamiento, sin embargo, son utilizados como un standard independiente del rendimiento de la red durante y después del proceso.

Para la selección del algoritmo de adiestramiento de la red se debe considerar los siguientes aspectos:

- **Levenberg-Marquart:** Finaliza la fase de entrenamiento automáticamente al momento que la generalización no mejore, utiliza el error cuadrático medio como indicador, demanda de más capacidad de memoria, pero su procesamiento es rápido.
- **Bayesian Regularization:** Útil para la generalización de datos de difícil procesamiento (pequeños y ruidosos), se fundamenta en la minimización de pesos, sin embargo, requiere mayor tiempo de procesamiento.
- **Scaled Conjugate Gradient:** Finaliza el adiestramiento cuando la generalización deja de mejorar por el aumento del error cuadrático en las muestras de validación, requiere de menor capacidad de memoria.

La instrucción de RNA requiere de la elección del algoritmo matemático adecuado, la variación de la cantidad de capas ocultas para lo cual se considera un rango de 10-200 en un intervalo de 10 y la distribución de los 300 datos designado para las fases de adiestramiento de la red |que se realiza del siguiente modo: 70% para la fase de entrenamiento (210 datos), 15 % destinado a la validación (45 datos) y otro 15 % para la etapa de prueba (45 datos), tal y como se evidencia en las Ilustración 22-3 y 23-3.

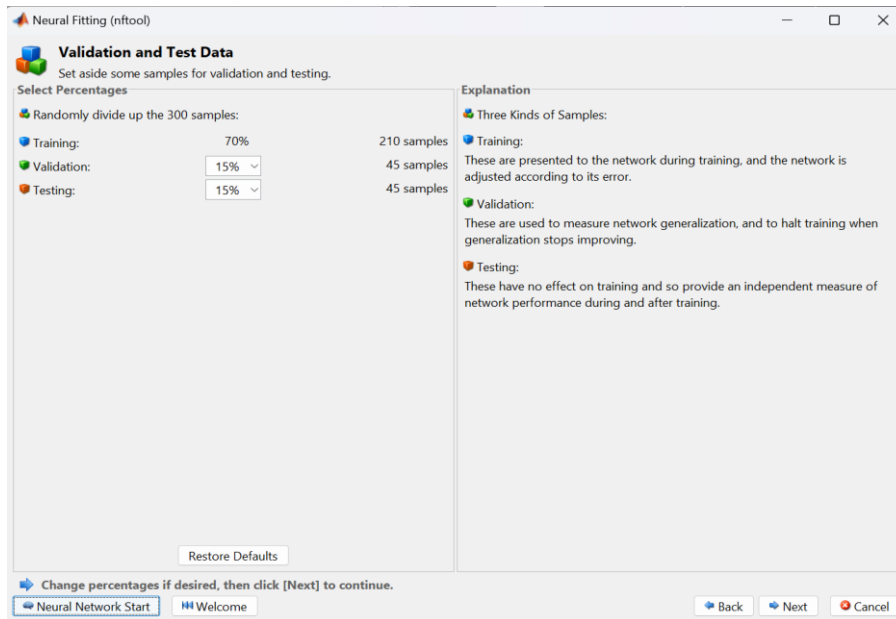


Ilustración 22-3: Distribución de datos, entrenamiento y validación de red

Realizado por: Bayas, A., 2023.

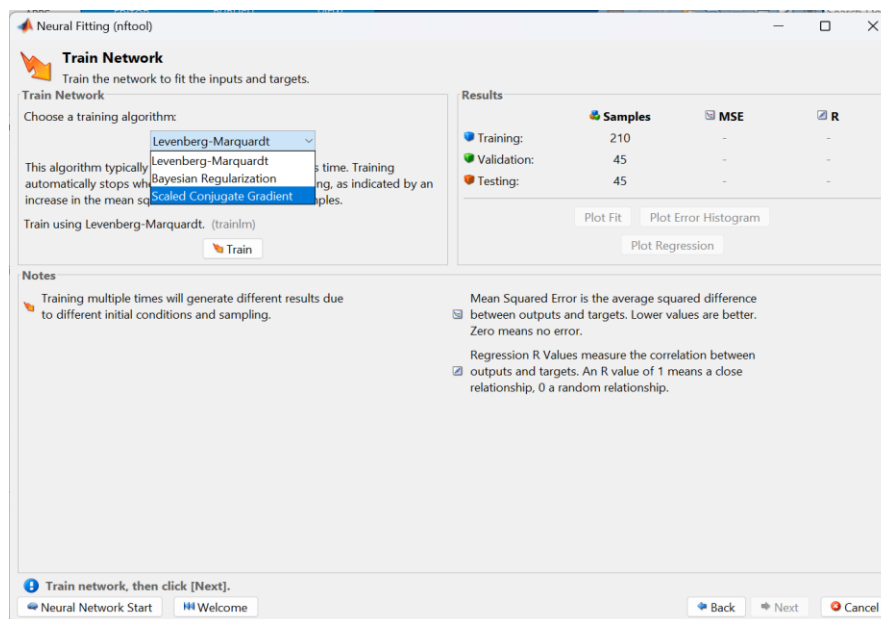


Ilustración 23-3: Algoritmos matemáticos para el adiestramiento de la red.

Realizador por: Bayas, A., 2023

3.9 Verificación de resultados

Una vez ya establecido el mejor diseño de la RNA incluido su entrenamiento se procede evaluar la confiabilidad que esta posee para la predicción de la concentración del ácido fórmico en la corriente de condensado y la concentración del metanol en la corriente de destilado en la columna de destilación reactiva de pared divisora. La evaluación se realiza por medio del error cuadrático

medio (MSE) y el coeficiente de regresión (R) los cuales son indicadores de rendimiento que son facilitados por MATLAB al finalizar el adiestramiento.

- La diferencia cuadrática se determina entre las salidas y los objetivos de la red, mientras que su valor sea más próximo a cero su confiabilidad aumenta.
- El coeficiente de regresión determina la correlación entre las salidas y objetivos de la red, mientras el valor de este sea más aproximado a uno las predicciones de la RNA son más precisas.

Debido que MATLAB no puede ejecutar una validación interna con los datos utilizados en el entrenamiento, se procede a realizar una validación externa con los últimos 25 datos del Anexo A que no fueron considerados anteriormente, con el fin de poder evaluar la predicción de la red por medio de la comparación de los resultados que obtuvo la RNA y DWSIM.

3.10 Análisis estadístico

Después de haber realizado la validación externa de la RNA se procede a realizar un análisis estadístico basado en la comparación de las fracciones molares de MeOH y AF que fueron obtenidas por el simulador y las predichas por la red neuronal, este proceso es realizado por medio del software estadístico Statgraphics Centurion 19 el cual aplica la prueba estadística ANOVA para el análisis de resultados.

ANOVA: Conocida como análisis de variación tiene como propósito comprobar si existe una diferencia significativa entre las medias de dos o más grupos. Esta prueba analiza la variabilidad existente entre y dentro de los datos basándose en las diferencias aleatorias presentes en cada una de las muestras, los resultados alcanzados son presentados P-valores con el fin de cuantificar la confiabilidad estadística de cada grupo (Ali y Bhaskar 2016, p. 666).

3.11 Análisis de optimización

A partir de los datos utilizados para la validación de la red se identificará las condiciones operativas en las que se alcanza una mayor fracción molar del AF en la corriente de condensado de la R-DWC, además se aprovechará el resultado de *Rating* que se encuentra incluido en las respuesta que ofrece Chem-Sep el cual ofrece un dimensionamiento aproximado de la columna reactiva para trabajar bajo esas condiciones.

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados de la simulación en DWSIM

La simulación del proceso de producción a nivel industrial del ácido fórmico se ejecutó en DWSIM debido que ofreció mayores ventajas que los demás simuladores disponibles tal y como se detalló en la Tabla 2-1, para esto se realizaron modificaciones al caso base de las cuales se destacan el uso de un mixer (10) para la receptación de todas la corrientes de alimentación debido que en DWSIM solo puede ingresar una corriente al reactor (CSTR) y la adición de un bloque de recirculación (REC) para la recuperación de la corriente de salida del condensador lateral izquierdo de la R-DWC.

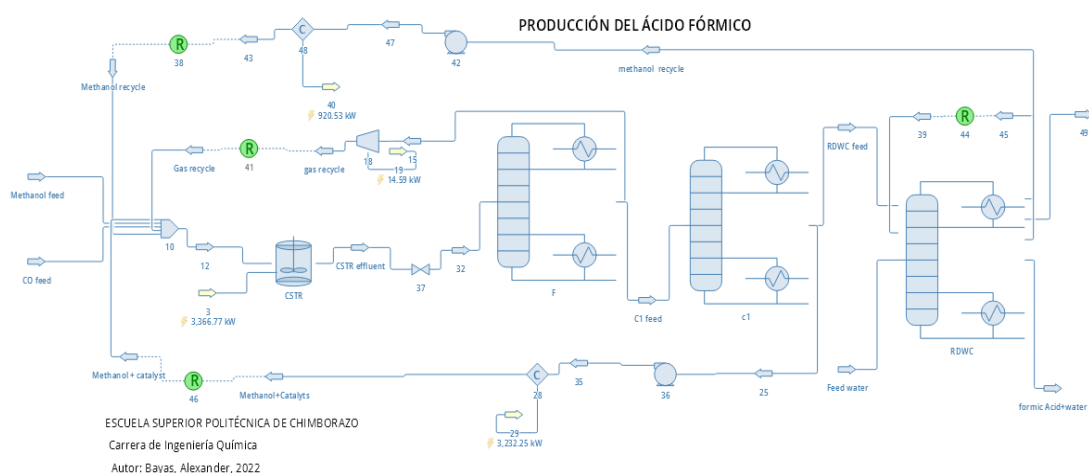


Ilustración 1-4: Simulación final de la producción del ácido fórmico en DWSIM.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Master Property Table								
Object	gas recycle	formic Acid-water	RDWC feed	Methanol + catalyst	CSTR effluent	C1 feed	43	
Temperature	518.005	416.899	353.661	379.8	353.2	338.578	383	K
Pressure	40	4	4	40	40	4	40	atm
Molar Flow	6.68002	97.8001	107.19	371.367	485.237	478.557	104.567	kmol/h
Molar Fraction (Mixture) / Methanol	0.223739	0.0337876	0.341376	0.990465	0.836525	0.845078	0.935065	
Molar Fraction (Mixture) / Carbon monoxide	0.518178	0	0.0116893	2.23229E-20	0.00971569	0.00261825	0.0119826	
Molar Fraction (Mixture) / Water	0.000646789	0.257666	0.000249531	0.00838721	0.00648302	0.00656449	0.052822	
Molar Fraction (Mixture) / Methyl formate	0.257436	4.16149E-08	0.646685	0.00114763	0.147227	0.145739	0.000113826	
Molar Fraction (Mixture) / Formic Acid	0	0.708546	0	0	0	0	1.73094E-05	

Ilustración 2-4: Resultados de la simulación realiza en DWSIM.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Los Resultados presentados por la Tabla 1-4 se asemejaron a los obtenidos por Novita et al.,(2015), los cuales diseñaron y simularon el proceso en Aspen Plus V.7. La simulación realizada logró una concentración final del AF (X_{AF}) de 0.708 en el fondo de la R-DWC, a la vez que en la corriente de destilado saliente de la parte lateral derecha se consiguió una concentración del MeOH (X_{MeOH}) de 0.935, por otro lado, para las condiciones operativas de la misma columna se consideró una presión (P_{R-DWC}) de 4 atm, junto con una pérdida de calor en el condensador lateral izquierdo (Q_{C-I}) de -7171.87 kW y en el condensador derecho (Q_{C-D}) de -1091.31 kW, es necesario recalcar que estos valores se encuentran dentro del rango aceptable para evitar la dimerización del AF en la fase de vapor, las corrientes molares resultantes fueron de 104.56 kmol/h en el destilado y 97.80 kmol/h en el condensado.

Tabla 1-4: Flujos molares obtenidos en DWSIM.

Propiedades	Flujos Molares							
	Methanol feed	CO feed	Methanol + catalyst	Methanol recycle	CSTR effluent	C1 Feed	R-DWC feed	Formic Acid + Water
Temperatura (K)	303.20	303.20	379.80	383	353.20	328.578	353.661	416.89
Presión (atm)	40	40	40	40	40	4	4	4
Flujo Molar (kmol/h)	1.99	70.30	371.36	104.56	485.23	478.55	107.19	97.80
Fracción Molar MeOH	1	0	0.99	0.935	0.83	0.84	0.34	0.03
Fracción Molar CO	0	1	2.23E-20	0.01	9.72E-03	2.62E-03	0.01	0
Fracción Molar H ₂ O	0	0	8.39E-20	0.05	6.48E-03	6.56E-03	2.50E-04	0.25
Fracción Molar MF	0	0	1.15E-03	1.13E-04	0.14	0.14	0.64	4.E-08
Fracción Molar AF	0	0	0	1.73E-05	0	0	0	0.70

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Debido que en el reactor se realiza la obtención del MF, en la Tabla 2-4 se detalla los resultados más relevantes que se obtuvieron en la simulación como el porcentaje de conversión de los reactivos, la carga térmica y el tiempo de residencia de la reacción en el reactor.

Tabla 2-4: Resultados del reactor CSTR en DWSIM.

Reactor CSTR		
Propiedad	Valor	Unidad
Carga Térmica	3366.77	Kw
Tiempo de residencia	0.15	H
Conversión CO	99.999	%

Conversión MeOH	14.56	%
-----------------	-------	---

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

4.2 Verificación de los resultados de la simulación

La verificación de la simulación efectuada en DWSIM se realiza por medio de la comparación de los valores obtenidos y establecidos en bibliografía que a través del cálculo del error porcentual (Ec 1-4) se cuantifica la divergencia entre estos. El artículo realizado por Novita et al., (2015)., se utilizó para la validación, de este se tomó en cuenta las corrientes y las fracciones molares, cabe recalcar que no se consideraron las trazas de fracciones molares resultantes debido que no influyeron en la simulación.

$$\text{Error porcentual} = \left| \frac{V_{\text{artículo}} - V_{\text{DWSIM}}}{V_{\text{artículo}}} \right| \times 100 \quad (\text{Ec 4- 1})$$

Tabla 3-4: Verificación de la simulación en DWSIM.

Variable	Detalle	Unidades	DWSIM	Novita, Lee y Lee (2015)	Error (%)
CSTR effluent	Flujo molar de la corriente de la corriente de salida del reactor CSTR	kmol/h	485.23	485.20	0.01
C1 feed	Flujo molar de alimentación de la torre C1.	kmol/h	478.56	478.55	0.01
R-DWC feed	Flujo molar de la alimentación de la columna R-DWC.	kmol/h	107.190	107.19	0.00
Methanol recycle	Flujo molar de la corriente de destilación en la torre R-DWC.	kmol/h	104.56	104.86	0.28
Formic Acid + Water	Flujo molar de la corriente del condensado en la torre R-DWC.	kmol/h	97.800	97.80	0.00
X _{AF}	Fracción molar del AF en la corriente de condensado en la R-DWC.	-	0.70	0.85	17.6
X _{MeOH2}	Fracción molar del MeOH en la corriente de destilado en la R-DWC.	-	0.93	0.97	3.74
X _{MF}	Fracción molar del MF en la entrada de la R-DWC.	-	0.645	0.78	18.80
X _{MeOH1}	Fracción molar del MeOH en la entrada de la R-DWC.	-	0.77	0.75	2.67

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

De acuerdo con Dávila (2020, p.80), el porcentaje de error entre los valores del artículo de referencia y los determinados por DWSIM no deben superar el 18%, lo cual es cumplido por el presente caso de estudio lo que valida la simulación, sin embargo para respaldar la confianza de los valores obtenidos se procede a realizar el respectivo balance de masa de cada equipo en la siguiente sección.

4.3 Balance de masa del proceso

Para la comprobación de la simulación se realiza un balance de masa al mixer, reactor CSTR, separador flash, columna de destilación C-1 y R-DWC. Este mecanismo es aplicado exclusivamente a estos equipos debido que inciden directamente sobre la cantidad de AF producido.

4.3.1 Balance de masa del mezclador

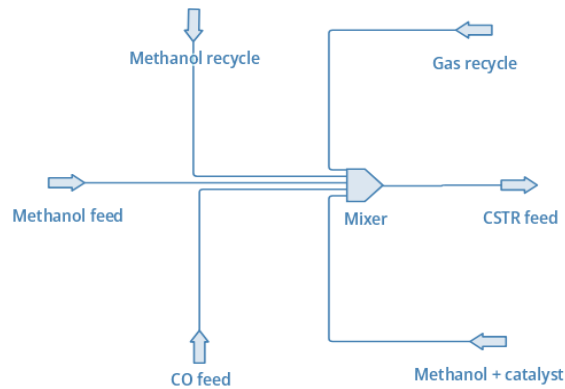


Ilustración 3-4: Esquema del Balance general de masa del mixer.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Tabla 4-4: Corrientes de alimentación del mezclador para el balance de masa.

	Methanol recycle (F1)	Methanol feed (F2)	CO feed (F3)	Methanol + catalyst (F4)	Gas Recycle (F5)	CSTR feed (F6)
Flujo Molar (kmol/h)	104.86	1.99	70.3	370.8	6.68002	?
X_{MeOH}	0.97	1	0	1	0.12	0.8589
X_{CO}	0.00	0	1	0	0.57	0.1336
X_{H2O}	0.03	0	0	0	0	0.0056
X_{MF}	0.00	0	0	0	0.31	0.0037
X_{AF}	0.00	0	0	0	0	0.00

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Balance general de masa:

$$F_6 = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 \quad (\text{Ec.2-4})$$

Donde:

F_1 = Flujo molar del MeOH reciclado.

F_2 = Flujo molar del MeOH alimentado.

F_3 = Flujo molar del CO alimentado.

F_4 = Flujo molar de MeOH + Catalizador.

F_5 = Flujo molar de gas recirculado.

F_6 = Flujo molar de salida del mixer.

Reemplazando los valores en la Ec. 1-4,

$$F_{\text{mix}} = (104.86 + 1.99 + 70.30 + 370.8 + 6.68) \text{ kmol/h}$$

$$F_{\text{mix}} = 554.63 \text{ kmol/h}$$

Balance de masa por compuesto (CO)

$$X_{\text{CO}}F_3 + X_{\text{CO}}F_5 = X_{\text{CO}}F_{\text{mix}} \quad (\text{Ec. 3-4})$$

Donde:

$X_{\text{CO}}F_3$ = Fracción molar de CO en el CO alimentado.

$X_{\text{CO}}F_5$ = Fracción molar de CO en el gas recirculado.

$X_{\text{CO}}F_6$ = Fracción molar de CO en la salida del mezclador.

Despejando y resolviendo la Ec. 2-4,

$$((1)(70.30) + (0.57)(6.68))\text{kmol/h} = X_{\text{CO}}(554.63 \text{ kmol/h})$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{74.1076 \text{ kmol/h}}{554.63 \text{ kmol/h}} = 0.1336$$

$$X_{\text{CO}} = 0.1336$$

Balance de masa por compuesto (MeOH)

$$X_{\text{MeOH}}F_1 + X_{\text{MeOH}}F_2 + X_{\text{MeOH}}F_4 + X_{\text{MeOH}}F_5 = X_{\text{MeOH}}F_{\text{mix}} \quad (\text{Ec. 4-4})$$

Donde:

$X_{\text{MeOH}}F_1$ = Fracción molar de MeOH en el metanol reciclado.

$X_{\text{MeOH}F_2}$ = Fracción molar del MeOH en el metanol alimentado.

$X_{\text{MeOH}F_4}$ = Fracción molar del MeOH en la corriente de recuperación de metanol.

$X_{\text{MeOH}F_5}$ = Fracción molar del MeOH en el flujo de gas reciclado.

$X_{\text{MeOH}F_{\text{mix}}}$ = Fracción molar del MeOH en la salida del mezclador.

Despejando y resolviendo la Ec. 3-4,

$$((0.97)(104.86) + (1)(1.99) + (1)(370.8) + (0.12)(6.68))\text{kmol/h} = X_{\text{MeOH}}(554.63 \text{ kmol/h})$$

$$\frac{475.3058 \text{ kmol/h}}{554.63 \text{ kmol/h}} = X_{\text{MeOH}}$$

$$X_{\text{MeOH}} = 0.8569$$

Balance de masa por compuesto (MF)

$$X_{\text{MF}F_5} = X_{\text{MF}F_6} \quad (\text{Ec. 4-5})$$

Donde:

$X_{\text{MF}F_5}$ = Fracción molar de MF en el gas reciclado.

$X_{\text{MF}F_6}$ = Fracción molar de MF en la salida del mezclador.

Despejando y resolviendo la Ec. 4-4

$$(0.31)(6.68 \text{ kmol/h}) = X_{\text{MF}}(554.63 \text{ kmol/h})$$

$$\frac{2.0708\text{kmol/h}}{554.63 \text{ kmol/h}} = X_{\text{MF}}$$

$$X_{\text{MF}} = 3.7336 \times 10^{-3}$$

Balance de masa por compuesto (H₂O)

$$X_{\text{H}_2\text{O}F_1} = X_{\text{H}_2\text{O}F_6} \quad (\text{Ec. 6-4})$$

Donde:

$X_{\text{H}_2\text{O}F_1}$ = Fracción molar de H₂O en el metanol recirculado.

$X_{\text{H}_2\text{O}F_6}$ = Fracción molar de H₂O en la salida del mezclador.

Despejando y resolviendo la Ec.5-4,

$$(0.03)(104.86 \text{ kmol/h}) = X_{\text{H}_2\text{O}}(554.63 \text{ kmol/h})$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3.1458 \text{ kmol/h}}{554.63 \text{ kmol/h}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 5.6718 \times 10^{-3}$$

4.3.2 Balance de masa del reactor de agitación continua.

En el reactor CSTR se da la reacción de carbonilación por lo que el balance es efectuado por medio de estequiometría en base a la reacción química, identificación del reactivo limitante, conversión de los reactivos (MeOH, CO), y la generación del producto (MF).

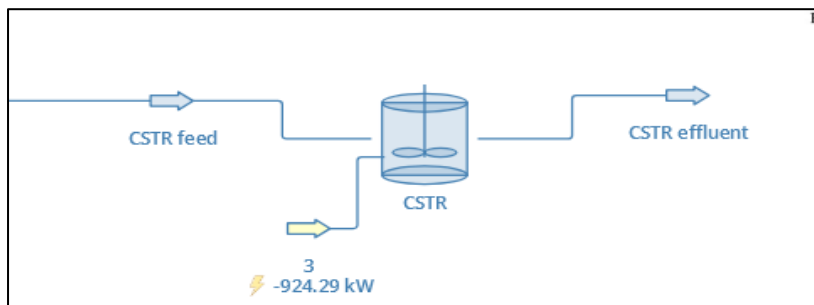


Ilustración 4-4: Esquema del balance de masa en el reactor CSTR.

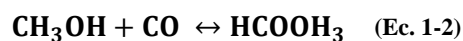
Realizado por: Bayas, A., 2023

Tabla 5-4: Corrientes del reactor de agitación continua

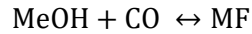
Object	CSTR Feed (F6)	CSTR effluent (F7)
Flujo molar (kmol/h)	554.63	485.20
X_{MeOH}	0.8569	0.834
X_{CO}	0.1336	3.948E-07
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0.0056	0.007
X_{MF}	0.0037	0.158
X_{AF}	0.00	0.00

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Reacción química



El CO es el reactivo limitante debido que se encuentra en una menor proporción que el MeOH, por lo que este se consumirá en la misma cantidad condicionando la producción de MF. Con la finalidad de simplificar el proceso de cálculo la reacción química se presenta de la siguiente forma:



$$F_{\text{MF prod}} = F_6 X_{\text{CO}} \quad (\text{Ec. 7-4})$$

Donde:

$F_{\text{MF prod}}$ = Flujo molar del MF producido.

$F_6 X_{\text{CO con}}$ = Flujo molar del CO consumido en la reacción.

$$554.63 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} (0.1336) * \frac{1 \text{ kmol MF/h}}{1 \text{ kmol CO/h}} = 74.0986 \text{ kmol MF/h producido}$$

Flujo del MF en la corriente de salida del reactor CSTR.

$$F_{7 \text{ MF}} = F_{\text{MF prod.}} + F_6 X_{\text{MF}} \quad (\text{Ec. 8-4})$$

Donde:

$F_{7 \text{ MF}}$ = Flujo molar del MF en la corriente de salida del reactor.

$F_{\text{MF prod.}}$ = Flujo molar del MF producido en el reactor.

$F_6 X_{\text{MF}}$ = Fracción molar del MF en la corriente de alimentación del reactor.

$$F_{7 \text{ MF}} = 74.0986 \text{ kmol MF/h producido} + 554.63 * (0.003733)$$

$$F_{7 \text{ MF}} = 76.1689 \text{ kmol/h}$$

Balance del MeOH en el proceso de reacción.

$$F_{7 \text{ MeOH}} = F_6 X_{\text{MeOH}} - F_{\text{MeOH Con.}} \quad (\text{Ec. 9-4})$$

Donde:

$F_{7 \text{ MeOH}}$ = Flujo molar del MeOH en la corriente de salida del reactor.

$F_6 X_{\text{MeOH}}$ = Fracción molar del MeOH en la corriente de alimentación del reactor.

$F_{\text{MeOH prod.}}$ = Flujo molar del MeOH consumido en el reactor.

$$F_{7 \text{ MeOH}} = 554.63 \text{ kmol/h} * (0.8569) - 74.0986 \text{ kmol/h}$$

$$F_{7 \text{ MeOH}} = 554.63 \text{ kmol/h} * (0.8569) - 74.0986 \text{ kmol/h}$$

$$F_{7 \text{ MeOH}} = 401.1638 \text{ kmol MeOH/h}$$

4.3.3 Balance de masa del separador flash

El separador flash disgrega de la corriente de salida del reactor en una fase gaseosa comprendida principalmente por metanol que no reacciono, esto con la finalidad de ser redirigido al reactor CSTR y facilitar el proceso de destilación de la columna C-1.

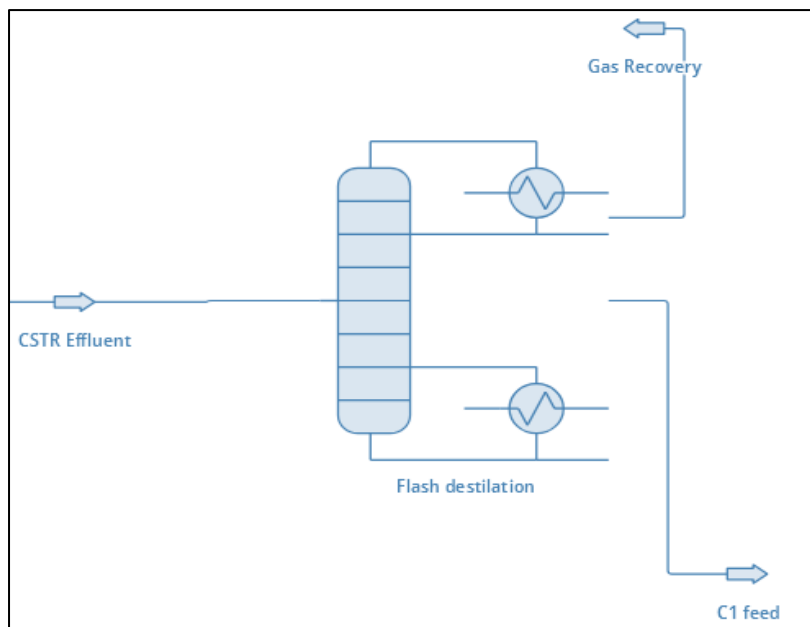


Ilustración 5-4: Esquema del balance de masa del destilador flash.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Tabla 6-4: Corrientes del destilador Flash

Object	CSTR effluent (F7)	C1 Feed (F8)	Gas Recovery (F9)
Flujo molar (kmol/h)	485.20	?	?
X_{MeOH}	0.834	0.839	0.514
X_{CO}	3.948E-07	9.614E-08	2.182E-05
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0.007	0.007	0.002
X_{MF}	0.158	0.154	0.484
X_{AF}	0.00	0.00	0.00

Balance general de masa

$$F_7 = F_8 + F_9 \quad (\text{Ec. 10-4})$$

Donde:

F_7 = Flujo molar de alimentación del separador flash.

F_8 = Flujo molar de la corriente de salida de la fase de vapor

F_9 = Flujo molar de la corriente de salida de la fase líquida.

Corriente de entrada del separador:

$$F_7 = 485.20 \text{ kmol/h}$$

Balance de masa por compuesto (MeOH)

$$F_7 * X_{\text{MeOH}_7} = F_8 * X_{\text{MeOH}_8} + F_9 X_{\text{MeOH}_9} \quad (\text{Ec. 11-4})$$

Donde:

X_{MeOH_7} = Fracción molar del MeOH en la entrada del separador flash.

X_{MeOH_8} = Fracción molar del MeOH en la salida de la fase líquida.

X_{MeOH_9} = Fracción molar del MeOH en la corriente de salida de la fase de vapor.

$$F_8 = \frac{F_7 * X_{\text{MeOH}_7} - F_9 * X_{\text{MeOH}_9}}{X_{\text{MeOH}_8}} \quad (\text{Ec. 12-4})$$

Balance de masa por compuesto (MF)

$$F_7 * X_{\text{MF}_7} = F_8 * X_{\text{MF}_8} + F_9 * X_{\text{MF}_9} \quad (\text{Ec. 13-4})$$

Donde:

X_{MF_7} = Fracción molar del MF en la entrada del separador flash.

X_{MF_8} = Fracción molar del MF en la salida de la fase líquida.

X_{MF_9} = Fracción molar del MF en la corriente de salida de la fase de vapor.

$$F_8 = \frac{F_7 * X_{\text{MF}_7} - F_9 * X_{\text{MF}_9}}{X_{\text{MF}_8}} \quad (\text{Ec. 14-4})$$

A partir de las Ecuaciones Ec. 11-4 y Ec. 12-4 se establece una igualdad a fin de calcular el valor de F_9 .

$$F_8 = F_8$$

$$\frac{F_7 * X_{MeOH_7} - F_9 * X_{MeOH_9}}{X_{MeOH_8}} = \frac{F_7 * X_{MF_7} - F_9 * X_{MF_9}}{X_{MF_8}}$$

Al despejar F_9 se obtiene,

$$F_9 = \frac{(F_7 * X_{MeOH_7})(X_{MF_8}) - (F_7 * X_{MF_7})(X_{MeOH_8})}{(X_{MeOH_9})(X_{MF_8}) - (X_{MF_9})(X_{MeOH_8})}$$

Reemplazando,

$$F_9 = \frac{(485.20 \text{ kmol/h} * 0.834)(0.154) - (485.20 \text{ kmol/h} * 0.158)(0.839)}{(0.515)(0.154) - (0.484)(0.839)}$$

$$F_9 = 6.126 \text{ kmol/h}$$

El valor obtenido se reemplaza en la ecuación Ec. 9-4 para obtener el valor de F_8

$$F_8 = F_7 - F_9 \quad (\text{Ec. 15-4})$$

$$F_8 = 485.20 \text{ kmol/h} - 6.018 \text{ kmol/h}$$

$$F_8 = 479.073 \text{ kmol/h}$$

4.3.4 Balance de masa de la columna de destilación C-1.

La columna de destilación C-1 retira el metanol que no pudo ser separado por el separador flash, la parte del destilado está comprendido por el MF mientras que en el condensado se encuentra el MeOH separado, el cual es redirigido al reactor para mejorar la conversión.

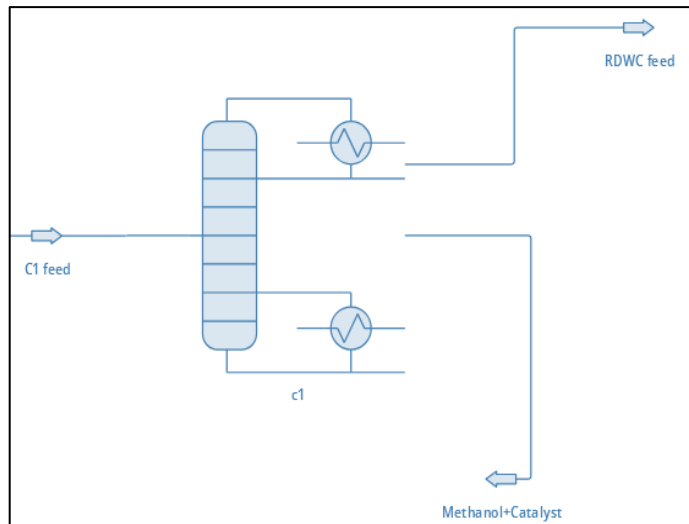


Ilustración 6-4: Esquema balance de masa de la columna de destilación C1.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Tabla 7-4: Corrientes del destilador flash.

Object	C1 Feed (F8)	RDWC feed (F10)	Methanol Catalyst (F11)
Flujo molar (kmol/h)	479.073	?	?
X_{MeOH}	0.839	0.312	0.991
X_{CO}	9.614E-08	4.262E-07	4.4833E-23
X_{H2O}	0.007	1.629E-04	8.478E-03
X_{MF}	0.154	0.688	1.094E-04
X_{AF}	0.00	0.00	0.00

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Balance general de masa

$$F_8 = F_{10} + F_{11} \quad (\text{Ec. 16-4})$$

Donde:

F_8 = Flujo molar de alimentación de C-1.

F_{10} = Flujo molar del destilado.

F_{11} = Flujo molar del condensado.

Corriente de entrada en la columna de destilación C-1:

$$F_8 = 479.073 \text{ kmol/h}$$

Balance de masa por compuesto (MeOH)

$$F_8 * X_{MeOH_8} = F_{10} * X_{MeOH_{10}} + F_{11} X_{MeOH_{11}} \quad (\text{Ec. 17-4})$$

Donde:

X_{MeOH_8} = Fracción molar del MeOH en la entrada de la columna.

$X_{MeOH_{10}}$ = Fracción molar del MeOH en el flujo de destilado.

$X_{MeOH_{11}}$ = Fracción molar del MeOH en el flujo del condensado.

$$F_{10} = \frac{F_8 * X_{MeOH_8} - F_{11} * X_{MeOH_{11}}}{X_{MeOH_{10}}} \quad (\text{Ec. 18-4})$$

Balance de masa por compuesto (MF)

$$F_8 * X_{MF_8} = F_{10} * X_{MF_{10}} + F_{11} * X_{MF_{11}} \quad (\text{Ec. 19-4})$$

Donde:

X_{MF_8} = Fracción molar del MF en la entrada de la columna C-1.

$X_{MF_{10}}$ = Fracción molar del MF en el flujo del destilado.

$X_{MF_{11}}$ = Fracción molar del MF en la flujo del condensado.

$$F_{10} = \frac{F_8 * X_{MF_8} - F_{11} * X_{MF_{11}}}{X_{MF_{10}}} \quad (\text{Ec. 20-4})$$

A partir de las Ecuaciones Ec. 17-4 y Ec.19-4 se establece una igualdad a fin de calcular el valor de F_{10} .

$$F_{10} = F_{10}$$

$$\frac{F_8 * X_{MeOH_8} - F_{11} * X_{MeOH_{11}}}{X_{MeOH_{10}}} = \frac{F_8 * X_{MF_8} - F_{11} * X_{MF_{11}}}{X_{MF_{10}}}$$

Al despejar F_{11} se obtiene,

$$F_{11} = \frac{(F_8 * X_{MeOH_8})(X_{MF_{10}}) - (F_8 * X_{MF_8})(X_{MeOH_{10}})}{(X_{MeOH_{11}})(X_{MF_{10}}) - (X_{MF_{11}})(X_{MeOH_{10}})}$$

Reemplazando,

$$F_{11} = \frac{(479.073 \text{ kmol/h} * 0.8394)(0.688) - (479.073 \text{ kmol/h} * 0.154)(0.312)}{(0.991)(0.688) - (1.094 \times 10^{-4})(0.312)}$$

$$F_{11} = 372.044 \text{ kmol/h}$$

El valor obtenido se reemplaza en la ecuación Ec.15-4 para obtener el valor de F_{11}

Despejando,

$$F_{10} = F_8 - F_{11} \quad (\text{Ec. 21-4})$$

$$F_{10} = 479.073 \text{ kmol/h} - 372.044 \text{ kmol/h}$$

$$F_{10} = 107.029 \text{ kmol/h}$$

4.3.5 Balance de masa de la columna de destilación reactiva de pared divisora

La columna R-DWC lleva a cabo la síntesis del AF por medio de la hidrólisis del MF en la parte lateral izquierda de la columna, mientras que en la parte derecha realiza la separación de la mezcla entre el AF producido y los reactivos que no reaccionaron, formando las corrientes de condensado y destilado respectivamente.

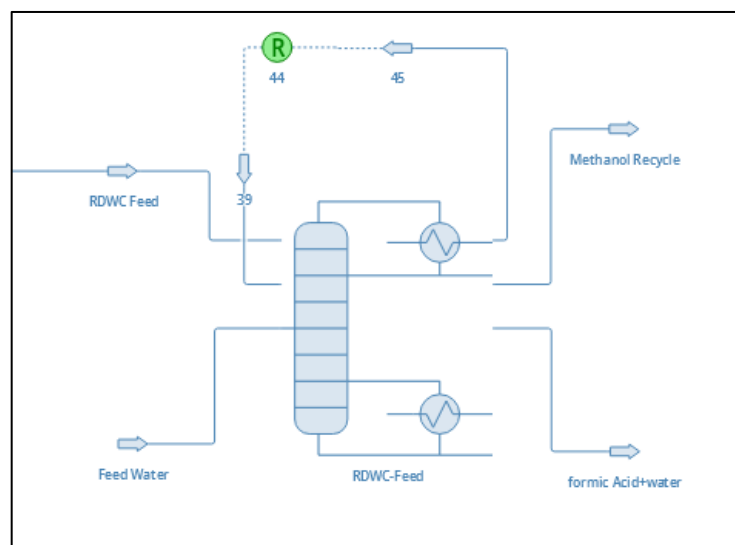


Ilustración 7-4: Esquema del balance de masa de la R-DWC.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Tabla 8-4: Corrientes de la columna de destilación reactiva de pared divisora.

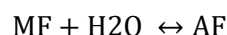
Object	RDWC feed (F10)	Feed Water (F12)	Methanol Recycle (F13)	Formic Acid + Water (F14)
Flujo molar (kmol/h)	107.029	100	?	?
X_{MeOH}	0.312	0.00	0.946	0.034
X_{CO}	4.263E-07	0.00	4.361E-07	1.77E-25
X_{H2O}	1.529E-04	1.00	0.053	0.214
X_{MF}	0.687	0.00	7.0E-04	4.46E-08
X_{AF}	0.00	0.00	1.0E-04	0.751

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

Reacción química



La reacción de síntesis del AF está limitada por la cantidad de MF que ingresa a la columna reactiva debido que se encuentra en menor cantidad que el agua, por ende, este se consumirá en su totalidad. Con el objetivo de facilitar los diferentes cálculos la reacción química se presenta de la siguiente forma:



Balance general de masa

$$F_{10} + F_{12} + F_{AF \text{ Prod.}} = F_{13} + F_{14} + F_{H_2O \text{ Cons.}} \quad (\text{Ec. 23-4})$$

Donde:

F_{10} = Flujo molar de alimentación de la R-DWC.

F_{12} = Flujo molar de alimentación de H_2O a la R-DWC.

$F_{AF \text{ prod.}}$ = Flujo molar del AF producido.

F_{13} = Flujo molar del destilado.

F_{14} = Flujo molar del condensado.

F_{H_2O} = Flujo molar del H_2O consumido.

Corrientes de entrada en la columna de destilación reactiva:

$$F_{10} = 107.029 \text{ kmol/h}$$

$$F_{12} = 100 \text{ kmol/h}$$

Flujo del AF producido en la R-DWC.

$$F_{AF \text{ prod}} = F_{10} * X_{MF \text{ con}} \quad (\text{Ec. 24-4})$$

Donde:

$F_{AF \text{ prod}}$ = Flujo molar del AF producido.

$F_{10}X_{MF \text{ con}}$ = Flujo molar del MF consumido en la reacción.

$$107.029 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} (0.687) * \frac{1 \text{ kmol AF/h}}{1 \text{ kmol MF/h}} = 73.528 \text{ kmol AF/h producido}$$

Se consume la misma cantidad de agua: 73.528 kmol H₂O/h consumido

Balance de masa por compuesto (H₂O)

$$F_{12} * X_{H_2O} = F_{13} * X_{H_2O} + F_{14} * X_{H_2O} + F_{H_2O \text{ con}} \quad (\text{Ec. 25-4})$$

Donde:

X_{H_2O} = Fracción molar del H₂O en la corriente de alimentación del destilador.

X_{H_2O} = Fracción molar del H₂O en la corriente del destilado.

X_{H_2O} = Fracción molar del H₂O en la corriente del condensado.

F_{H_2O} = Flujo molar del H₂O consumido.

$$F_{14} = \frac{F_{12} * X_{H_2O} - F_{13} * X_{H_2O} - F_{H_2O \text{ con}}}{X_{H_2O}} \quad (\text{Ec. 26-4})$$

Balance de masa por compuesto (AF)

$$F_{AF \text{ prod.}} = F_{14} * X_{AF_{14}} \quad (\text{Ec. 27-4})$$

Donde:

$X_{AF_{14}}$ = Fracción molar del AF en la corriente de condensado.

$$F_{14} = \frac{F_{AF \text{ prod.}}}{X_{AF_{14}}} \quad (\text{Ec. 28-4})$$

Utilizando las Ecuaciones Ec. 25-4 y Ec. 27-4 se plantea una igualdad a fin de calcular el valor de F_{14} .

$$\frac{F_{12} * X_{H_2O_{12}} - F_{13} * X_{H_2O_{13}} - F_{H_2O_{con.}}}{X_{H_2O_{14}}} = \frac{F_{AF_{prod.}}}{X_{AF_{14}}}$$

Despejando F_{13} se obtiene;

$$F_{13} = \frac{-F_{AF_{prod.}} * X_{H_2O_{14}} + F_{12} * X_{H_2O_{12}} * X_{AF_{14}} - X_{AF_{14}} F_{H_2O_{con.}}}{X_{AF_{14}} * X_{H_2O_{13}}}$$

Sustituyendo los valores,

$$F_{13} = \frac{-73.528 \text{ kmol/h} (0.214) + 100 \text{ kmol/h} (1)(0.751) - 73.528(0.751)}{(0.751)(0.053)}$$

$$F_{13} = 104.14 \text{ kmol/h}$$

El valor de F_{13} es reemplazado en la ecuación 22-4, con el fin de conocer el valor de F_{14} .

Despejando,

$$F_{14} = F_{10} + F_{12} + F_{AF_{Prod.}} - F_{13} - F_{H_2O_{Cons.}} \quad (\text{Ec. 29-4})$$

$$F_{14} = 107.029 \text{ kmol/h} + 100 \text{ kmol/h} + 73.528 \text{ kmol/h} - 107.17 \text{ kmol/h} - 73.528 \text{ kmol/h} - 4.53 \text{ kmol/h}$$

$$F_{14} = 98.35 \text{ kmol/h}$$

4.4 Resultados de los análisis de sensibilidad

Para el análisis de sensibilidad se seleccionaron las variables que evidenciaron una mayor influencia sobre las salidas del proceso, el estudio se enfocó en la destilación reactiva desarrollada en la columna R-DWC, equipo responsable de la síntesis y purificación del AF. Las variables, los rangos de variación y las repeticiones contempladas para los estudios fueron detalladas en la Tabla 5-3.

Tabla 9-4: Especificación de las variables consideradas en el análisis de sensibilidad

Perspectiva	Nomenclatura	Descripción	Unidad
Destilación reactiva	$X_{MeOH-RDWC}$	Fracción molar del metanol en la corriente de alimentación de la columna reactiva.	-
	$X_{MF-RDWC}$	Fracción molar del metil formiato en la corriente de alimentación de la columna reactiva.	-
	T-RDWC	Temperatura de las corrientes de alimentación de la columna reactiva.	K
	P-RDWC	Presión de las corrientes de alimentación y de funcionamiento en la columna reactiva.	atm
	Q_D-RDWC	Calor retirado en el condensador lateral izquierdo de la columna reactiva.	kW
	Q_L-RDWC	Calor retirado en el condensador lateral derecho de la columna reactiva.	kW
Salidas	$X_{AF-RDWC}$	Fracción molar del AF en la corriente de condensado de la R-DWC	-
	$X_{MeOH2-RDWC}$	Fracción molar del MeOH en la corriente de destilado de la R-DWC	-

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.4.1 Resultados del análisis de sensibilidad en la columna de R-DWC.

El análisis aplicado a la columna R-DWC consideró la modificación de cuatro variables de diseño importantes como: la fracción molar de los reactivos alimentados, temperatura, presión y el calor que es retirado por los condensadores laterales durante la destilación, para realizar un estudio organizado, cada muestra fue rotulada y especificada en la Tabla 10-4. Los análisis se efectuaron por medio de la herramienta *Parametric Study* disponible en Chem-Sep, la cual permite modificar las condiciones de funcionamiento de la columna en función de los rangos de variación previamente especificados y la simulación del proceso.

Tabla 10-4: Análisis de sensibilidad en la columna de destilación reactiva.

Destilación reactiva			
Rotulado	Variable Independiente	Descripción	Variable Dependiente
A-1	$X_{MeOH-RDWC}$ $X_{MF-RDWC}$	Estudio del efecto de la variación de la concentración con la cual los reactivos son alimentados a la columna de destilación reactiva sobre la fracción molar final del AF y MeOH.	$X_{AF-RDWC}$ $X_{MeOH2-RDWC}$
A-2	T-RDWC	Observación del cambio de concentración del AF y MeOH en función de la variación de temperatura en las corrientes que ingresan a la columna.	$X_{AF-RDWC}$ $X_{MeOH2-RDWC}$
A-3	P-RDWC	Análisis del cambio de presión de funcionamiento y corrientes de alimentación sobre las fracciones molares del AF y MeOH en las corrientes de salida de la columna.	$X_{AF-RDWC}$ $X_{MeOH2-RDWC}$

A-4	Q _D -RDWC	Estudio de la variabilidad del AF y MeOH en los flujos de salida de la torre por la modificación del calor retirado en el condensador lateral izquierdo	X _{AF} -RDWC X _{MeOH2} -RDWC
A-5	Q _L -RDWC	Estudio de la variabilidad del AF y MeOH en los flujos de salida de la torre por la modificación del calor retirado en el condensador lateral derecho	X _{AF} -RDWC X _{MeOH2} -RDWC

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

4.4.1.1 Resultados del análisis A-1

Para el análisis A-1 se realizó la variación de las fracciones molares de MF y MeOH, se consideró un rango de operación de 0.65-0.85 y 0.55-0.65 respectivamente, estos valores fueron los adecuados para evidenciar el efecto de esta variable sobre la fracción molar del producto objetivo, en la ilustración 8-4 se puede observar que el aumento de la fracción molar del AF es proporcional a la del MF y esta disminuye si la fracción del MeOH aumenta, debiéndose principalmente a que durante la destilación reactiva una parte del MF se hidroliza en presencia de catalizadores ácidos hasta producir una cantidad suficiente de AF que permita autocatalizarse y completar la reacción, por tanto la falta de MF limita este proceso, además el MeOH que no reaccionó se homogeniza momentáneamente con el agua pero luego es separado por la misma destilación. En vista de la alta influencia de esta propiedad sobre el proceso estas variables son seleccionadas como la primera entrada para el entrenamiento de la RNA.

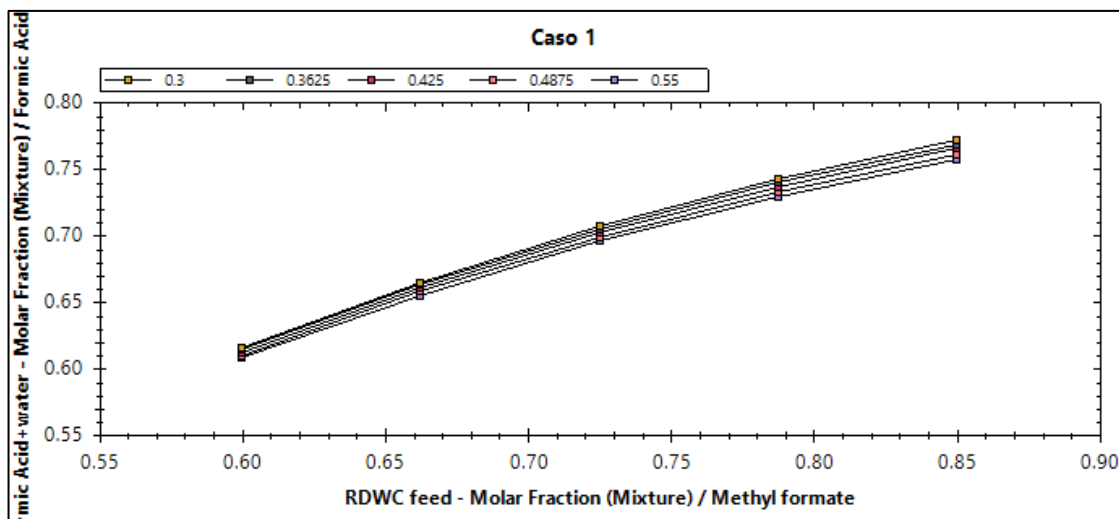


Ilustración 8-4: Diagrama de resultados análisis A-1.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.4.1.2 Resultados del análisis A-2.

En el análisis A-2 se estudió la influencia que posee la temperatura de las corrientes de alimentación hacia la columna reactiva sobre las concentraciones molares del AF y MeOH, para lo cual se consideró un rango de temperaturas de 323-473 K, a fin de identificar la temperatura en la que empieza a producirse la reesterificación del ácido fórmico con el metanol excedente durante la etapa de destilación. La figura 9-4 describe los cambios que van presentando las fracciones molares conforme aumenta la temperatura, a partir de la cual se puede apreciar que la esterificación del metanol empieza a valores superiores de los 400 K debido que las fracciones molares del AF y MeOH tienden a disminuir, ante la diversificación de resultados la temperatura es considerada como la segunda entrada para la instrucción de la RNA para mejorar la predicción.

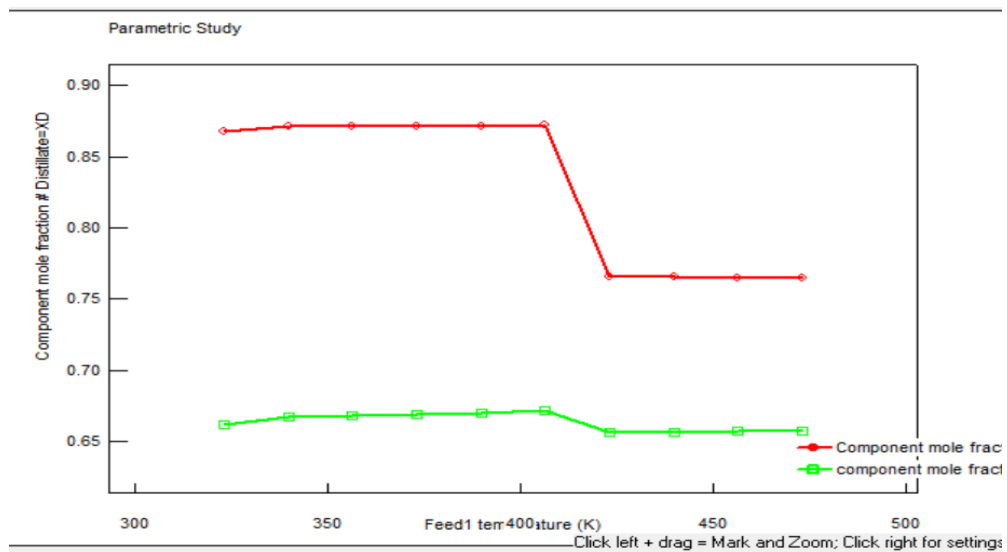


Ilustración 9-4: Diagrama de resultados análisis A-2.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.4.1.3 Resultados análisis A-3

El análisis A-3 se consideró presiones entre 3-7 atm, estos valores fueron asignados tanto a las corrientes de alimentación como también a la presión de la columna a fin de determinar su influencia sobre el proceso. En la ilustración 10-4 se observa como la fracción molar del AF y MeOH aumentan proporcionalmente con la presión, esto se debe al equilibrio químico de la reacción reversible de hidrólisis que favorece la formación del ácido fórmico al existir una mayor presión y una menor temperatura, esta variable es considerada como la tercer entrada para el diseño de la RNA.

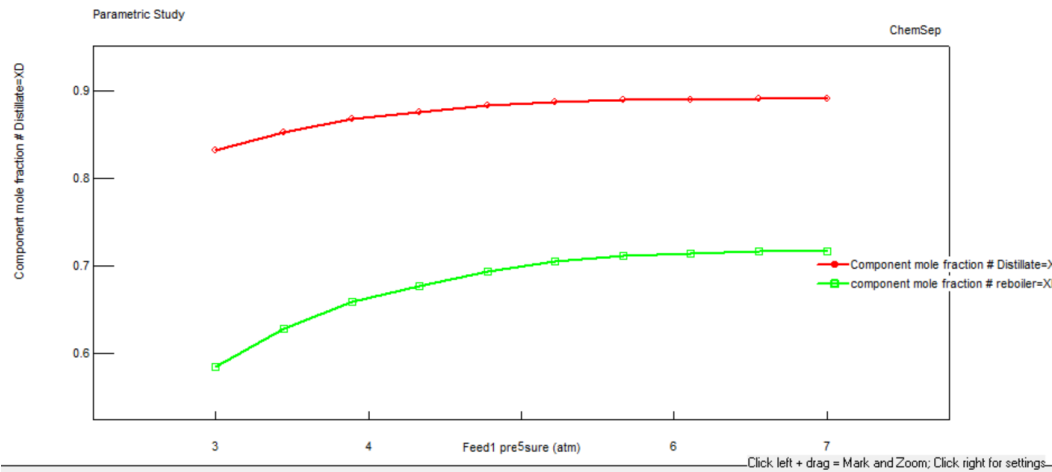


Ilustración 10-4: Diagrama de resultados análisis A-3.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.4.1.4 Resultados del análisis A-4

Este análisis consistió en variar el calor retirado por el condensador lateral izquierdo de la columna reactiva considerando un rango de -7100 a -7900 kW, con igual número de repeticiones, la ilustración 11-4 describe los resultados obtenidos. Las fracciones molares del MeOH y AF disminuyen conforme el condensador retiraba más calor alcanzándose concentraciones finales de 0.856 y 0.647, esto se debe al equilibrio de la reacción que al disminuir la temperatura por parte de los condensadores y conservar la misma presión favorece la formación de MF y H₂O después de haber reaccionado, aunque a pequeñas proporciones, debido que presenta un cambio aceptable se considera como la cuarta entrada para la RNA.

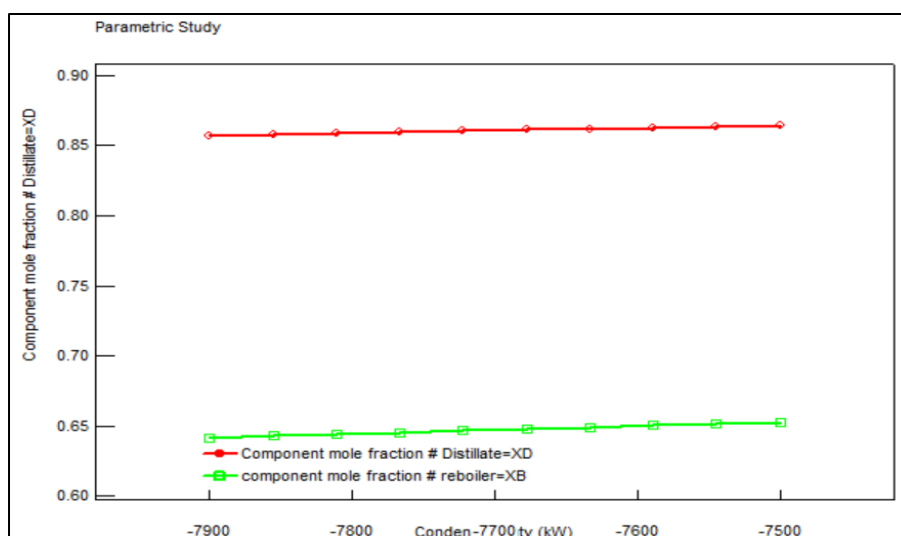


Ilustración 11-4: Diagrama de resultados análisis A-4

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.4.1.5 Resultados análisis A-5

Es similar al análisis A-4, sin embargo, la variación operacional se realiza en el condensador lateral derecho y con un rango que va da desde -1060 kW hasta -1160 kW, este análisis se realizó con la finalidad de conocer si al retirar mayor calor de la corriente que es recirculada en la columna reactiva favorece o perjudica las fracciones de los productos en las corrientes de salida. La ilustración 12-4 muestra que conforme retira el calor del condensador lateral derecho las concentraciones finales del AF y MeOH no fueron favorecidas y la pérdida de concentración se mantiene, aunque se retire mayor calor en el condensador derecho, esta variación es considerada como la última entrada de la RNA.

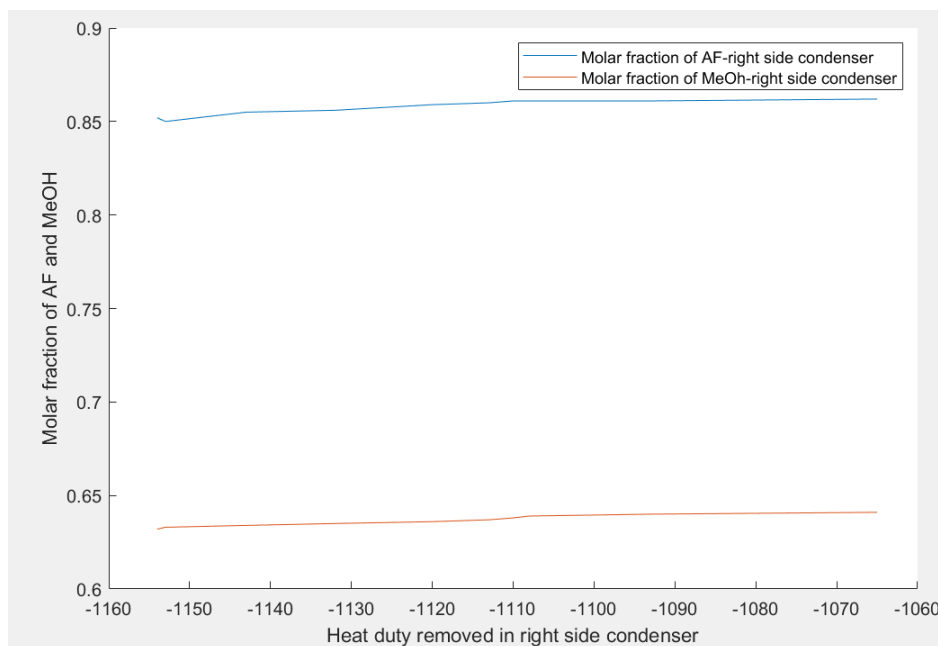


Ilustración 12-4: Diagrama de resultados análisis A-5.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.5 Resultados del adiestramiento de la RNA.

El adiestramiento de la red neuronal artificial se desarrolló utilizando los algoritmos de aprendizaje facilitados por MATLAB en el código de programación que se encuentra descrito en el Anexo C. Para el diseño de la red se tomó un rango de 10 a 200 redes ocultas y el valor obtenido en cada adiestramiento fue evaluado por la prueba del error cuadrático medio (MSE) y el coeficiente de regresión lineal (R), los cuales dependiendo si se utilizaba el algoritmo LM y SCG se consideraba el valor de la validación y en caso de utilizar el BR se tomaba el de prueba ya que este no disponía de valores de validación como los otros. Los resultados son presentados en la

Tabla 11-4, es importante mencionar que la especificación del algoritmo a utilizar y el número de neuronas ocultas se realiza en la línea 82 y 85 del código de programación.

Tabla 11-4: Resultados del adiestramiento de la RNA en MATLAB.

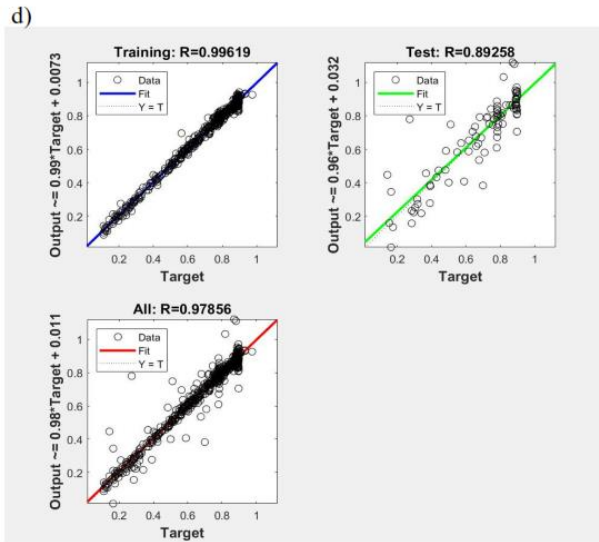
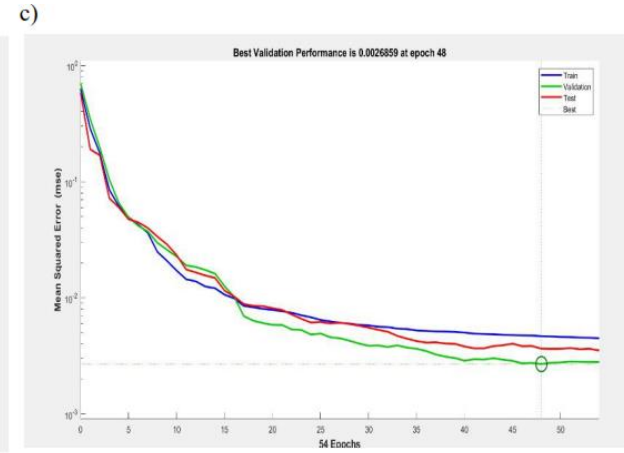
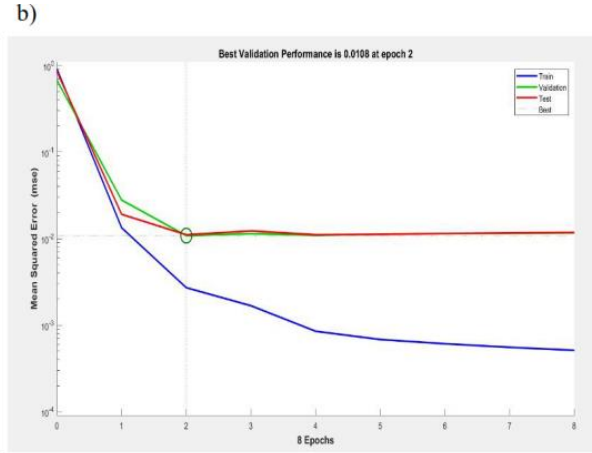
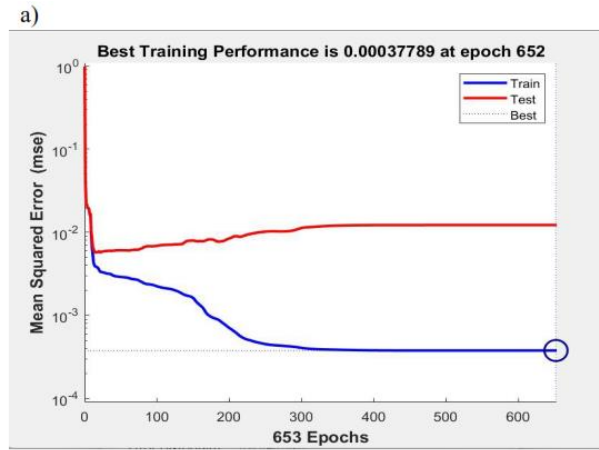
N° de neuronas	Levenberg-Marquart		Bayesian Regularization		Scale Conjugate Gradient	
	MSE	R	MSE	R	MSE	R
10	0.0057	0.95484	0.005	0.9604	0.0073	0.9415
20	0.006	0.95203	0.0037	0.97058	0.0073	0.9409
30	0.0062	0.9507	0.0022	0.9828	0.0095	0.9238
40	0.0057	0.9544	0.0047	0.9628	0.0074	0.9412
50	0.0059	0.9537	0.0029	0.9777	0.0057	0.9547
60	0.0103	0.9473	0.0028	0.9783	0.0074	0.9421
70	0.0079	0.9411	0.0034	0.9731	0.0064	0.9495
80	0.0066	0.9483	0.0048	0.9621	0.0094	0.92599
90	0.0152	0.888	0.0048	0.9617	0.0083	0.9356
100	0.0112	0.9173	0.0054	0.95738	0.0127	0.9078
110	0.0159	0.8854	0.0054	0.958	0.0114	0.914
120	0.0185	0.8741	0.0044	0.965	0.0171	0.874
130	0.0116	0.9155	0.0045	0.9641	0.0187	0.8645
140	0.0209	0.866	0.0032	0.9751	0.0165	0.8785
150	0.026	0.845	0.0054	0.9569	0.027	0.8142
160	0.0322	0.8169	0.0036	0.9741	0.0259	0.841
170	0.0368	0.7822	0.0049	0.9611	0.0218	0.8643
180	0.0532	0.7236	0.005	0.9603	0.0399	0.7903
190	4.84E-02	0.7541	0.0033	0.9742	0.0477	0.745
200	0.0443	0.7373	0.0054	0.9566	0.0424	0.7671

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023.

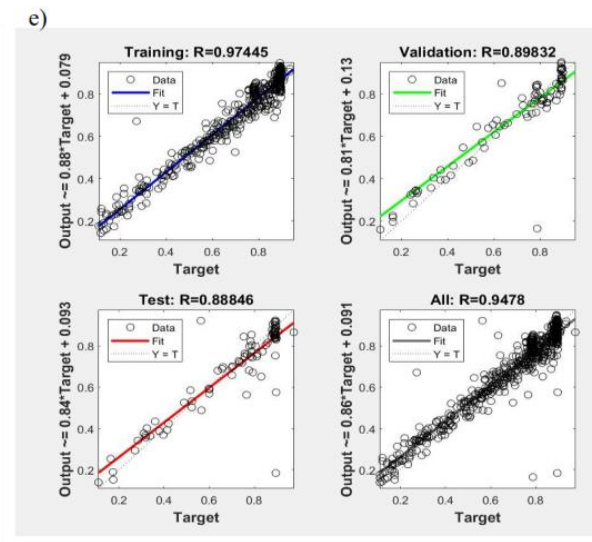
Al finalizar el adiestramiento de la red con los tres algoritmos es posible identificar que para el LM la configuración adecuada fue de 10 redes ocultas (MSE=0.0057 y R=0.954), en BR el mejor arreglo se estableció en 30 (MSE=0.0022 y R=0.9828) y por último el SCG el mejor diseño consistió en 50 (MSE=0.0057 y R=0.9547).

En la ilustración 13-4 se presenta los esquemas del error de entrenamiento, validación y prueba del algoritmo LM (13-4 a), BR (13-4 b) y SCG (13-4 c), como se aprecia el algoritmo de adiestramiento finaliza al superar el error máximo en cada iteración y este error disminuye acorde al aumento de entrenamientos. Las gráficas de regresión son presentadas en los literales d, e y f de la ilustración 13-4, describen la proximidad existente entre las salidas de la red con los objetivos establecidos por las muestras de adiestramiento, comprobación y testeo. El mejor acople entre las salidas y los objetivos sería aquel que alcance una proximidad a R=1.

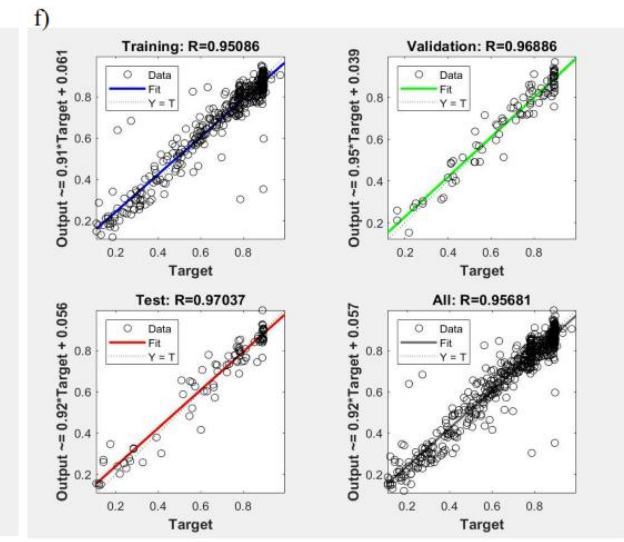
Al comparar los resultados obtenidos por los modelos de entrenamiento, se seleccionó la RNA diseñada con el algoritmo BR, debido a su mejor rendimiento y la eficiencia de sus salidas, asimismo se evalúa su capacidad de predicción por medio de una verificación externa y análisis estadísticos con el fin de obtener predicciones confiables.



Bayesian Regularization



Levenberg-Marquart



Scale Conjugate Gradient

Ilustración 13-4: Simulación final de la producción del ácido fórmico en DWSIM.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.6 Resultados del diseño de la RNA

Después de haber establecido que el algoritmo de Bayesian Regularization presenta una mayor eficiencia y proximidad durante el proceso de adiestramiento de la red, se realizó un último entrenamiento con el mismo algoritmo y considerando una RNA con 30 neuronas en la capa oculta, una base de datos de 300 valores compuesta por 6 entradas y 2 salidas.

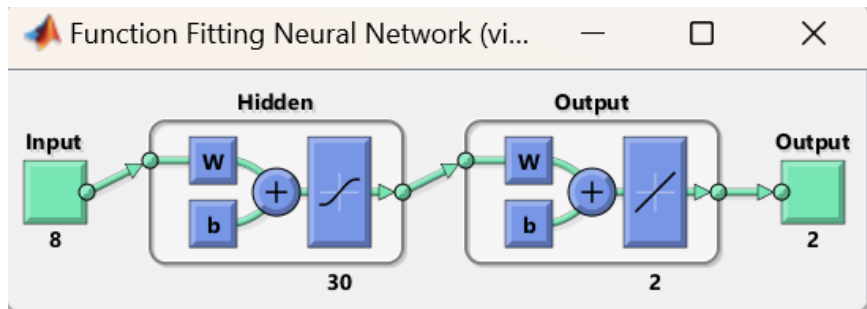


Ilustración 15-4: Estructura de la RNA diseñada en MATLAB.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Los errores cuadráticos resultantes del ajuste de datos en las etapas de adiestramiento y prueba son detallados en la Tabla 12-4, al obtener valores de MSE cercanos a cero se puede decir que estos tienen la tolerancia suficiente para una adecuada ejecución de la red neuronal.

Tabla 12-4: Error Cuadrático Medio del entrenamiento final de la RNA.

Etapa	MSE
Adiestramiento (trainperformance)	4.2102E-04
Prueba (test performance)	0.0099
Desempeño (performance)	0.0018

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.6.1 Rendimiento de la RNA

El rendimiento de la red neuronal es indicado mediante las Ilustraciones 15-4 y 16-4, en la primer ilustración se muestra la disminución del MSE en cada etapa del adiestramiento conforme van aumentando las iteraciones pudiéndose conocer que el mejor MSE (4.2102 E-04) fue en la etapa de entrenamiento y la iteración 452. En la segunda ilustración se demuestra que existe una correlación lineal entre las entradas de la red y sus objetivos que alcanzan un coeficiente de regresión total de 0.9815.

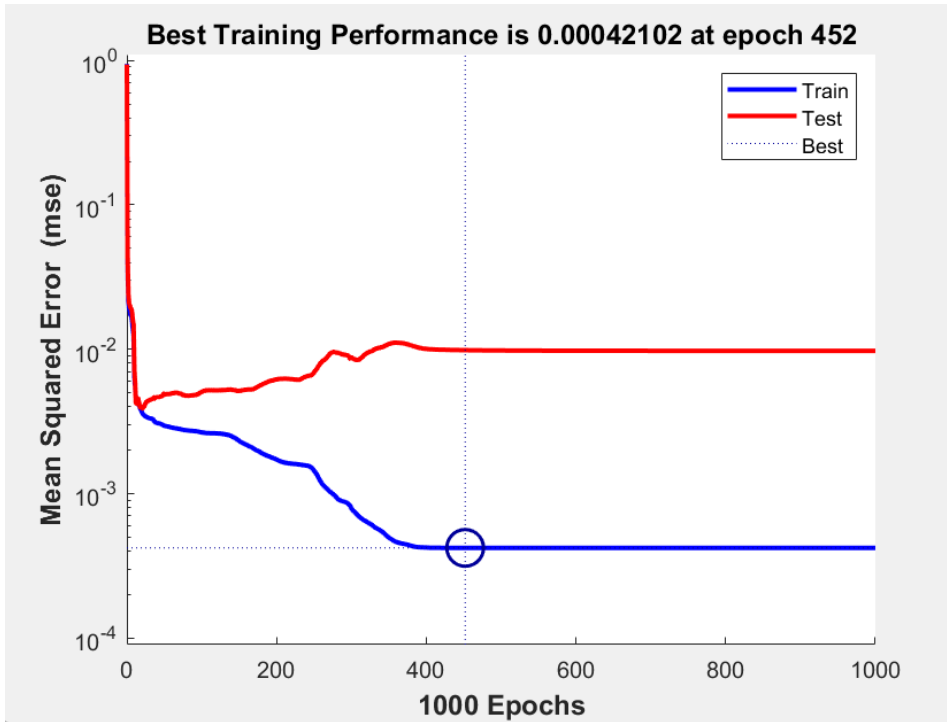


Ilustración 16-4: Disminución del MSE a lo largo del adiestramiento de la red.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

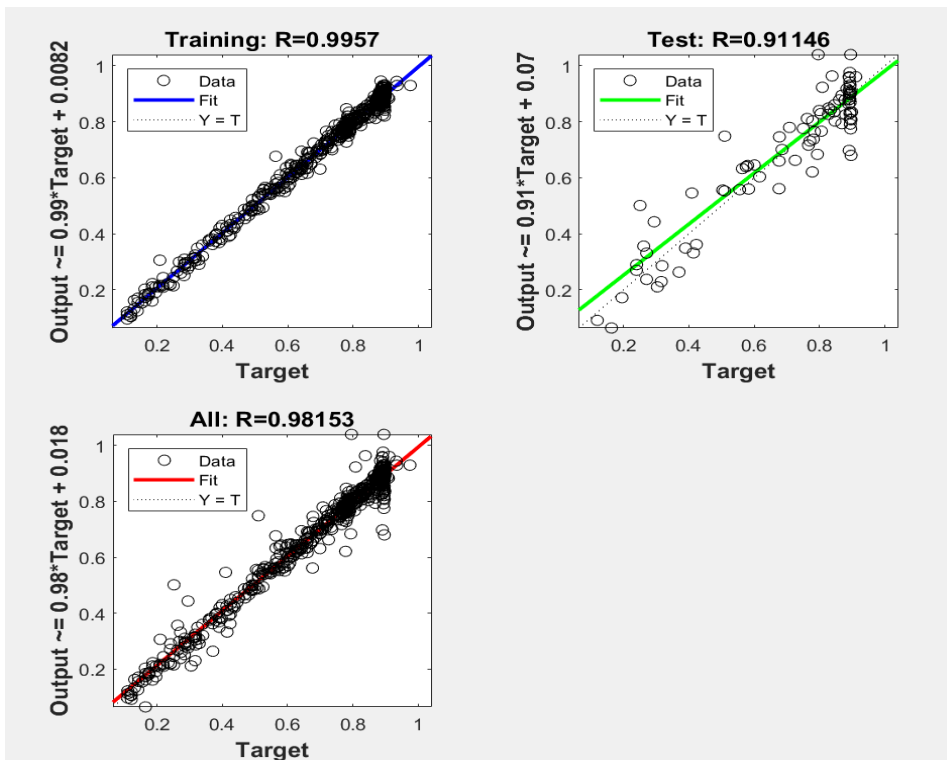


Ilustración 17-4: Resultados de la correlación lineal entre las entradas y salidas de la RNA .

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.7 Resultados alcanzados por la predicción de la RNA

Las salidas predichas por la red neuronal fueron comparadas con los resultados obtenidos en DWSIM por medio del cálculo del error porcentual. En el anexo D se especifican los errores porcentuales de predicción durante el adiestramiento y en el anexo E los errores de la validación externa. Al comparar los resultados obtenidos se observó que los porcentajes de error son mayores en el adiestramiento que en la validación, esto se debe principalmente a la cantidad de datos utilizados en cada etapa, pues a mayor número de datos la dispersión existente entre estos aumenta dificultando la predicción de la RNA para las dos salidas, sin embargo al tener un error porcentual promedio de 7.91% en la primera y 4.63% en la segunda salida durante el entrenamiento son aceptables por lo que se puede confiar en la predicción hecha por la RNA.

4.7.1 Estudio de las predicciones de la RNA.

Para el estudio de los resultados de la RNA se realizaron gráficos comparativos entre los valores determinados en DWSIM (verdaderos) y los obtenidos por la RNA (predichos), con el objetivo de una mejor comprensión de los resultados el proceso fue aplicado por separado a los datos de adiestramiento (300) y de validación externa (25).

4.7.1.1 Datos predichos en el entrenamiento

Fracción molar del AF en la corriente de condensado de la R-DWC

La concentración molar final del AF ($X_{AF-RDWC}$) durante el adiestramiento de la RNA tuvo un error promedio del 7.91%, provocado por la presencia de valores atípicos a lo largo de la predicción de la RNA sobre las fracciones molares finales del AF obtenidos por simulación. La ilustración 17-4 muestra la gráfica de los resultados predichos los que a pesar de presentar irregularidades encajan con la gráfica de los valores de la simulación debido al bajo porcentaje de error que al no ser superior al 12% puede ser tolerable.

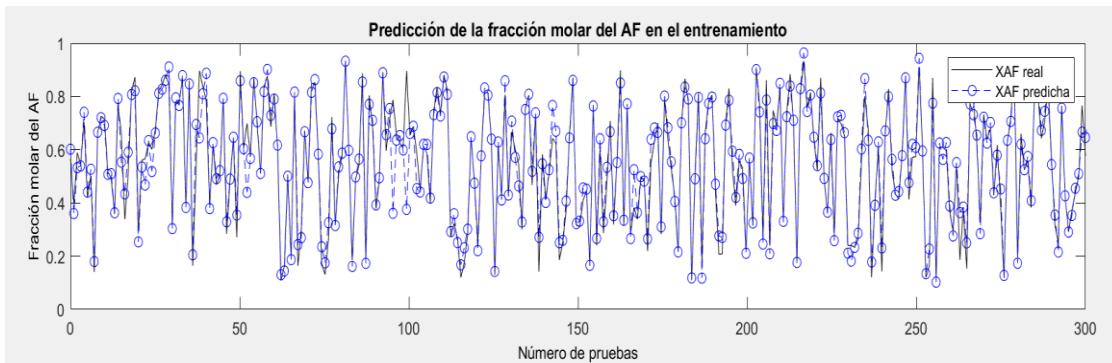


Ilustración 18-4: Predicción de la fracción molar del AF en el entrenamiento.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Fracción molar del MeOH en la corriente de destilado de la R-DWC

Para la fracción molar del MeOH ($X_{\text{MeOH}2\text{-RDWC}}$) de la corriente de destilado predicha en el entrenamiento tuvo un error promedio de error del 4.63%, debido a la presencia de ciertos desfases al momento de graficar la recta de los valores predichos sobre la gráfica de los resultados de la simulación, tal y como se describe en la ilustración 18-4, la presencia de valores atípicos no es muy representativa por tanto la predicción realizada en función a los datos de entrenamiento puede ser aceptada.

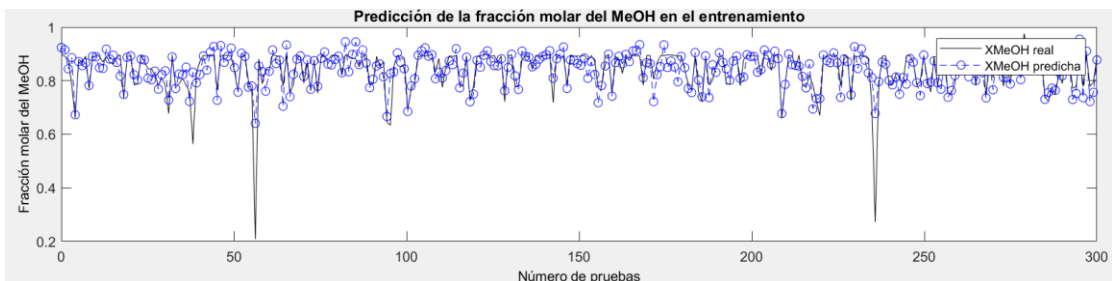


Ilustración 19-4: Predicción de la fracción molar del MeOH en el entrenamiento

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Los desfases evidenciados en las Ilustraciones 17-4 y 18-4 se debe a que la red en base al cual se realiza la predicción tiene un MSE de $4.2102 \text{ E-}04$ por lo que su ajuste de los resultados mejoraría si esta fuese más cercana a cero, sin embargo, la aproximación de los valores atípicos hacia los simulados demuestra la predisposición de aprendizaje de la RNA para aumentar su capacidad de predicción.

4.7.1.2 Datos predichos en la validación externa

Fracción molar del AF en la corriente de condensado de la R-DWC

La predicción de la fracción molar del AF en base a los datos utilizados para la validación externa presentó un error promedio de 7.38% el cual es inferior al determinado en el entrenamiento, esto es respaldado por la ilustración 19-4, en esta se observa un mejor acople de los datos predichos y la poca presencia de valores atípicos aumentando la confiabilidad de la RNA.

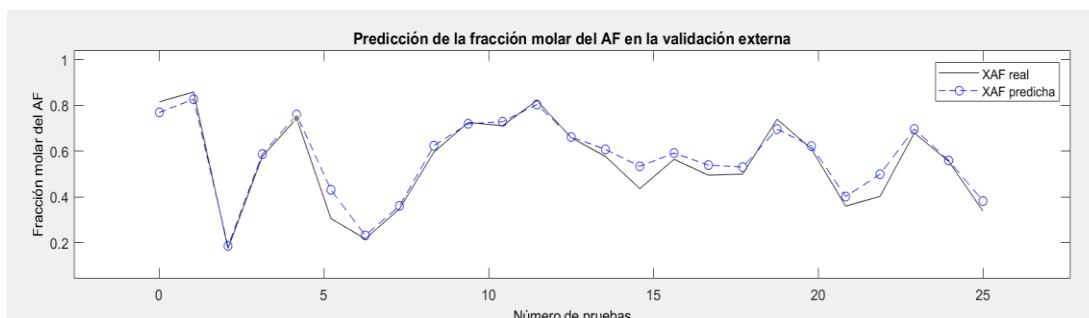


Ilustración 19-4: Predicción de la fracción molar del AF en la validación.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Fracción molar del MeOH en la corriente de destilado de la R-DWC

Para la predicción de la fracción molar del MeOH a lo largo de largo de la validación se observa la presencia de ciertos valores atípicos, en la Ilustración 20-4 se demuestra cierta proximidad entre los datos pronosticados y los establecidos con un error porcentual promedio de 3.12% , demostrando una mejora del ajuste resultados ya que con los datos de entrenamiento fue de 4.63%.

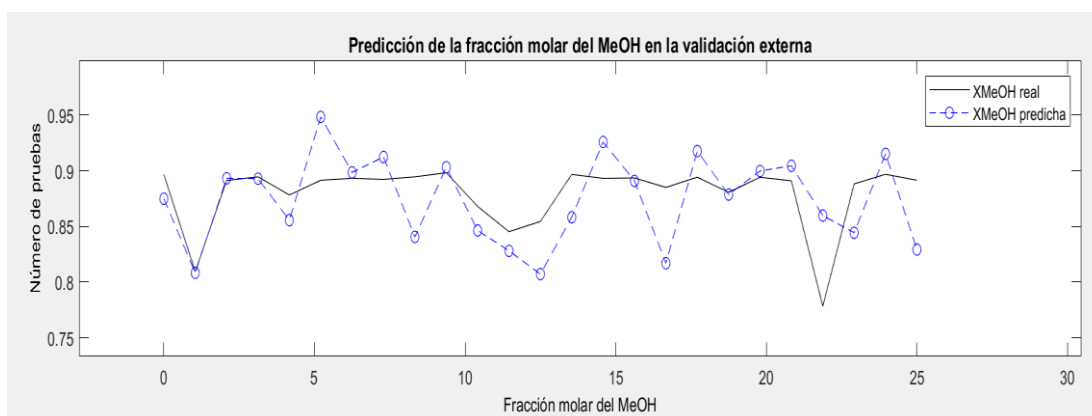


Ilustración 20-4: Predicción de la fracción molar del MeOH en la validación.

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Los resultados obtenidos en la validación externa demostraron el adecuado funcionamiento de la RNA, a pesar de la presencia de valores atípicos en determinados casos su ajuste de resultados mejoró en comparación a los obtenidos con los datos de entrenamiento, por lo que con el objetivo

de respaldar la confiabilidad de la red se procedió a ejecutar a un análisis estadístico con el fin de precisar si la red posee la capacidad predictiva suficiente para ser utilizada como una herramienta en la predicción de la concentración molar del AF en la corriente de condensado que sale de una columna de destilación reactiva de pared divisora.

4.8 Resultados del análisis estadístico

Se realizó el análisis estadístico comparativo ANOVA entre los valores predichos por la red en la validación externa y los resultantes de la simulación en DWSIM con el objetivo de respaldar la capacidad predictiva de la RNA para pronosticar la fracción molar final del AF y MeOH en las corrientes de salida de la R-DWC. Para el análisis se utilizó el programa estadístico Statgraphics Centurion 19 cuyos resultados son detallados en la Tabla 13-4.

Tabla 13-4: Resultados del análisis estadístico ANOVA

Análisis comparativo	Fuente	Suma de Cuadrados	G1	Cuadrado Medio	Razón - F	Valor -P
Fracción molar del AF en la corriente de condensado de la R-DWC	Entre grupos	0.00526946	1	0.00526946	0.16	0.694
	Intra grupo	1.57466	48	0.0328055		
	Total (Corr.)	1.57993	49			
Fracción molar del MeOH en la corriente de destilado de la R-DWC	Entre grupos	0.000492886	1	0.000492886	0.41	0.5248
	Intra grupo	0.057645	48	0.00120094		
	Total (Corr.)	0.0581378	49			

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

Para la obtención de los resultados, el método ANOVA dividió la varianza de los datos en dos secciones: una sección entre grupos y una dentro de los grupos esto con el objetivo de obtener la razón-F que resulta de la relación de estimaciones, que para la fracción molar del AF fue igual a 0.160527 y para la fracción molar del MeOH fue de 0.410418. Dado que el valor-P para cada análisis es superior a 0.005 se puede considerar que no existe una diferencia estadística importante entre las variables por ende tienen un nivel de confianza del 95.00%, además en las Ilustraciones 21-4 y 22-4 se muestra las gráficas de medias y cajas-bigotes, como se observa los resultados se solapan lo que confirma la proximidad de los resultados y el nivel de confianza de cada estudio.

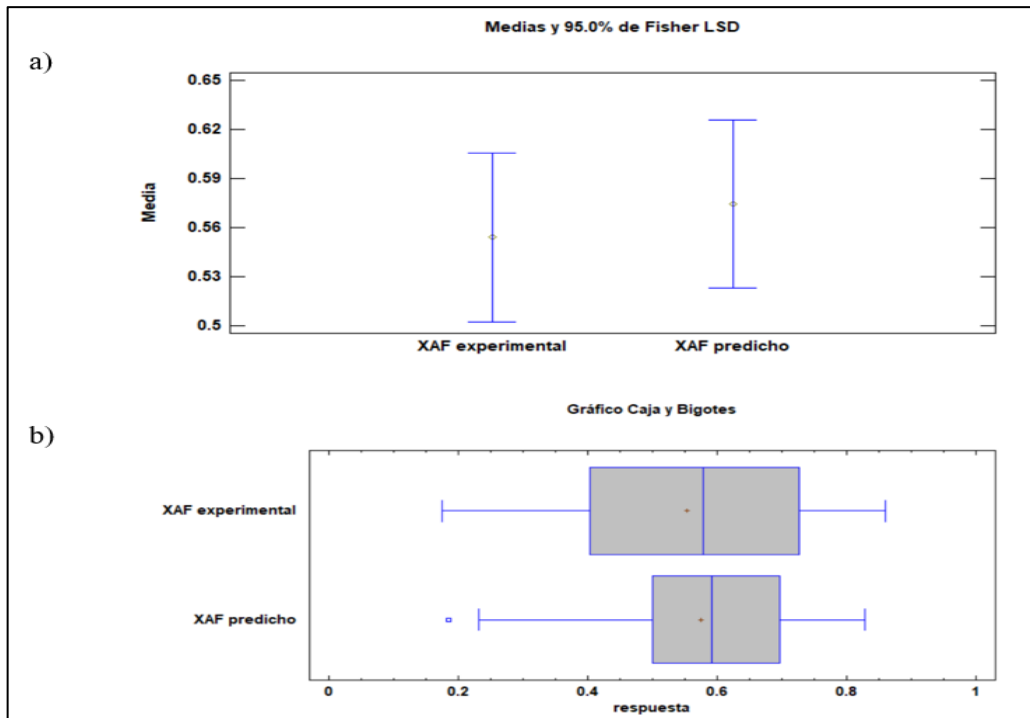


Ilustración 21-4: Gráficas de medias (a) y cajas-bigotes (b) de la fracción molar de AF.
 Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

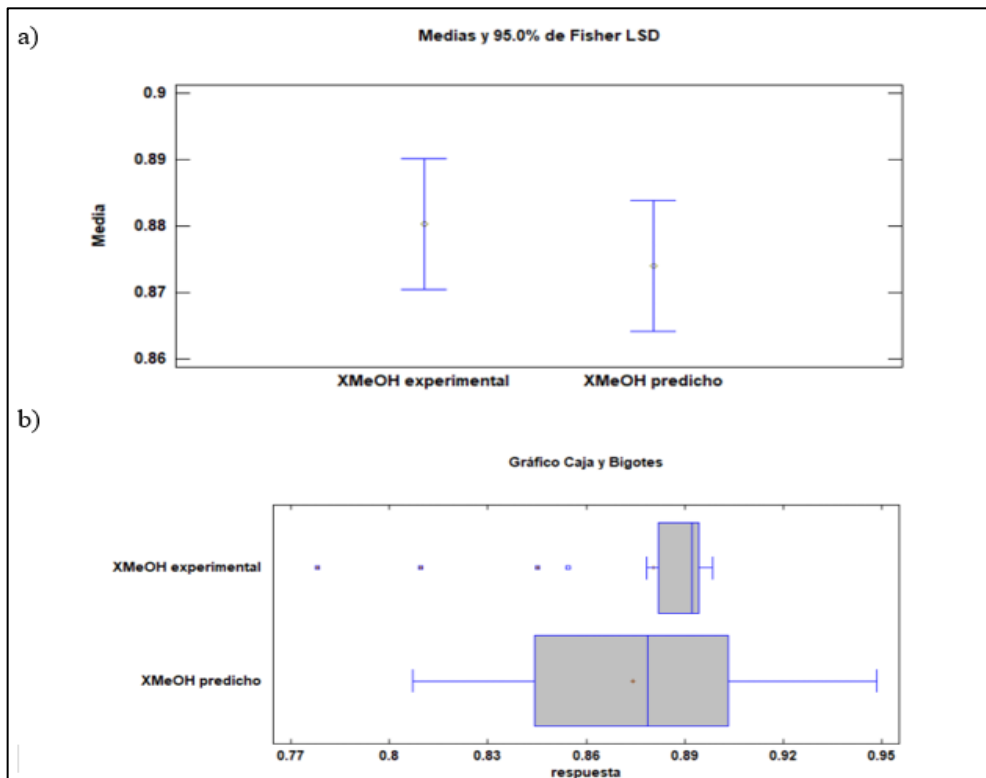


Ilustración 22-4: Gráficas de medias (a) y cajas-bigotes (b) de la fracción molar de MeOH
 Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

4.9 Resultados del análisis de optimización

El análisis de optimización se realizó en función de los datos utilizados para la validación externa que están representados por la ilustración 19-4, a partir de esta se identificó el punto que representa la mayor fracción molar del AF en la R-DWC, esto con el fin de reconocer las condiciones operativas en las que fue obtenida, además, se aprovechó los resultados de *Rating* que presenta Chem-Sep sobre las mejoras que debe tener la columna para trabajar bajo estas condiciones.

Al analizar la gráfica se observó que la mayor fracción molar de AF fue de 0.855 sin embargo las condiciones operativas en las que se alcanza demandaría más recursos, ante esta situación se recurrió a la segunda concentración más elevada de AF (0.822) debido que se obtiene en condiciones operativas más factibles que se detallan en la Tabla 14-4.

Tabla 14-4: Resultados del análisis de optimización en la R-DWC.

Condiciones Operativas	Valor	Unidad
Fracción molar del MF en la alimentación	0.85	-
Fracción molar del MeOH en la alimentación	0.15	-
Presión de alimentación y operación.	5	Atm
Temperaturas de la corrientes de alimentación	385; 359; 347	K
Calor retirado en el condensador lateral izquierdo	-7657	kW
Calor retirado en el condensador lateral derecho	-1074	kW
Cambios en la columna	Valor	Unidad
Diámetro de cada sección	2.15	M
Altura de la sección	1.2	M
Tiempo en el reboiler	10	S
Costo de operación		
Costo total anual	4568	(k\$/año)

Realizado por: Bayas, Alexander, 2023

La razón por la cual se alcanza una mayor cantidad de AF se debe a la elevada concentración del MF que es suministrada en la etapa reactiva de la columna para la hidrólisis y al ser esta una reacción reversible, la alta presión y las bajas temperaturas inclinan el equilibrio hacia la formación de AF. Los resultados de *Rating* al simular la R-DWC indican que es necesario modificar el diámetro y la altura de cada sección esto con el objetivo de incrementar el área y tiempo de contacto entre las corrientes a fin de favorecer su reacción y separación.

CONCLUSIONES

- Se desarrolló una RNA con la capacidad de predecir la concentración del ácido fórmico (AF) producido en una columna de destilación reactiva con pared divisora, la red fue diseñada mediante un código de programación utilizando la aplicación Neural Net Fitting de MATLAB; para el entrenamiento y validación de la misma se utilizó un banco de 325 datos que fueron obtenidos a partir de la simulación del proceso planteado por Novita, Lee y Lee (2015) en DWSIM, lográndose alcanzar una predicción del AF con un error porcentual medio de 7.38% que al no superar el límite del 18% y tener un p-value mayor a 0.005 es aceptado.
- La simulación del proceso de síntesis del AF se validó mediante el análisis comparativo entre los resultados de la simulación, el balance de masa y los datos presentados en el artículo científico. La concentración final del AF fue de 0.708 la cual difiere del proceso de referencia en un 17,6%, esta concentración también es similar a la calculada en el balance de masa por lo que se acepta y valida el resultado.
- Se diseñó una RNA con la capacidad de predecir la composición molar del AF en el flujo de condensado de una R-DWC con un error porcentual medio del 7.38%, la estructura de la red consistió en 6 entradas, 30 redes en la capa oculta y 2 salidas utilizando el algoritmo de adiestramiento Bayesian Regularization (BR) el cual presentó una mejor eficiencia que los demás algoritmos disponibles. La red se entrenó y validó a partir de una base de datos obtenida por medio de un análisis de sensibilidad que permitió identificar la influencia de la composición molar del MF y MeOH alimentados, la temperatura de las corrientes, presión de funcionamiento y los calores retirados en los condensadores sobre la composición del AF y MeOH en los flujos salientes de la columna, estas variables fueron consideradas como las entradas y salidas de la RNA.
- Para la comprobación de la exactitud de las predicciones realizadas por la RNA se realizó un análisis estadístico por el método ANOVA entre las concentraciones de AF y MeOH que fueron predichos por la red en la validación externa y los determinados en la simulación, lográndose un nivel de confianza del 95% lo que demuestra que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre los datos, respaldando la capacidad predictiva de la red.

- El análisis de optimización para la destilación reactiva con pared divisora se realizó en función del banco de datos utilizados para la validación externa de la RNA, en base a esta se identificó que la mayor composición molar del AF conseguida fue de 0.822, para su obtención se requirió una composición del MF y MeOH de 0.85 y 0.15, una presión de alimentación y funcionamiento de 5 atm, temperaturas de alimentación de 385, 389 y 347 K además de una pérdida de calor en los condensadores laterales de -7657 y -1074 kW, en función de los resultados de Rating se conoce que la columna R-DWC debe modificar el diámetro y la altura de cada sección a 2.15 m y 1,5 m respectivamente para operar a esas condiciones y facilitar la producción del AF.

RECOMEDACIONES

- Debido que el flujo de condensado que sale de la R-DWC contiene fracciones considerables de AF y H₂O se debería implementar en el proceso una columna de destilación que permita separar la mezcla azeotrópica generada entre estos compuestos, posibilitando la recuperación del agua y la obtención de AF con una mayor pureza.
- Para evitar los errores que se presentan al momento de crear un nuevo compuesto químico en el simulador se puede realizar su importación desde bibliotecas en línea y complementar la información faltante con la base de datos de otros simuladores que si incluyan al componente.
- Realizar un análisis de sensibilidad sobre las variables operativas del reactor CSTR, con el propósito de aumentar el número de entradas y salidas para cada experimentación lo que permitirá incrementar la base de datos y fortalecer la capacidad predictiva de la red.
- Revisar si los datos atípicos registrados en las predicciones de la RNA durante el entrenamiento y validación no se deban a una mala digitación de las condiciones operativas de la columna durante la experimentación.
- La red neuronal artificial diseñada puede ser utilizada como base para la creación de una aplicación didáctica que posibilite a los estudiantes comprender de una manera práctica y experimental el funcionamiento de una columna R-DWC dentro de un proceso químico a escala industrial.

BIBLIOGRAFÍA

AGRAWAL, V., SHARMA, S., RANGAIAH, G.P. & PATLE, D.S., 2021. Plantwide control and process safety of formic acid process having a reactive dividing-wall column and three material recycles. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 147. ISSN 00981354. DOI 10.1016/j.compchemeng.2021.107248.

ALI, Z. BHASKAR, S.B., 2016. Basic statistical tools in research and data analysis. *Indian Journal of Anaesthesia*, vol. 60, no. 9, pp. 662-669. ISSN 00195049. DOI 10.4103/0019-5049.190623.

ÁLVAREZ, A., BANSODE, A., URAKAWA, A., BAVYKINA, A. V., WEZENDONK, T.A., MAKKEE, M., GASCON, J. y KAPTEIJN, F., 2017. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 14, pp. 9804-9838. ISSN 15206890. DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00816.

ANDREASEN, A., 2022. Evaluation of an Open-source Chemical Process Simulator Using a Plant-wide Oil and Gas Separation Plant Flowsheet Model as Basis. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 66, no. 3, pp. 503-511. ISSN 15873765. DOI 10.3311/PPch.19678.

ARAÚJO, A., PEREIRA, F. y BRITO, R., 2021. Controllability comparison for extractive dividing-wall columns: ANN-based intelligent control system versus conventional control system. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 160, pp. 108271. ISSN 0255-2701. DOI 10.1016/J.CEP.2020.108271.

ASPRION, N., BENFER, R., BLAGÖV, S., BOTTCHER, R., BORTZ, M., WELKE, R., BURGER, J., VON HARBOU, E., KÜFER, K.H. y HASSE, H., 2014. INES - Interface between experiments and simulation. *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 33, pp. 1159-1164. ISSN 15707946. DOI 10.1016/B978-0-444-63455-9.50028-3.

BETIKU, E., OKUNSOLAWO, S.S., AJALA, S.O. y ODEDELE, O.S., 2015. Performance evaluation of artificial neural network coupled with generic algorithm and response surface methodology in modeling and optimization of biodiesel production process parameters from shea

tree (*Vitellaria paradoxa*) nut butter. *Renewable Energy* [en línea], vol. 76, pp. 408-417. ISSN 18790682. DOI 10.1016/j.renene.2014.11.049. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.049>.

BULUSHEV, D.A. y ROSS, J.R.H., 2018. Towards Sustainable Production of Formic Acid. *ChemSusChem*, vol. 11, no. 5, pp. 821-836. ISSN 1864564X. DOI 10.1002/cssc.201702075.

CAPELLINO, S. y CASSANI, N., 2021. Producción del Ácido Fórmico. *Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa María* [en línea], pp. 1-11. Disponible en: [https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/5854/Produccion de acido formico_Capellino_Cassani_V27.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/5854/Produccion_de_acido_formico_Capellino_Cassani_V27.pdf?sequence=1&isAllowed=y).

CHEMSEP, 2020. ChemSep: Programa - Resumen. [en línea]. [Consulta: 10 octubre 2022]. Disponible en: <http://www.chemsep.org/>.

CHEN, X., LIU, Y. y WU, J., 2020. Sustainable production of formic acid from biomass and carbon dioxide. *Molecular Catalysis* [en línea], vol. 483, no. November, pp. 110716. ISSN 24688231. DOI 10.1016/j.mcat.2019.110716. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110716>.

CHUA, W.X., DA CUNHA, S., RANGAIAH, G.P. y HIDAJAT, K., 2019. Design and optimization of Kemira-Leonard process for formic acid production. *Chemical Engineering Science: X* [en línea], vol. 2, pp. 100021. ISSN 25901400. DOI 10.1016/j.cesx.2019.100021. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100021>.

DÁVILA, W., 2020. SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN DE UN SISTEMA DE DESTILACIÓN PARA LA SEPARACIÓN DE AZEÓTROPAS DE CO₂-ETANO EN PROCESOS MEJORADOS DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO Trabajo. *Escuela Superior Politécnica de Chimborazo ESPOCH* [en línea], Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/16711/1/96T00213.pdf>.

DEMESA, A.G., LAARI, A., TURUNEN, I. y SILLANPÄÄ, M., 2015. Alkaline Partial Wet Oxidation of Lignin for the Production of Carboxylic Acids. *Chemical Engineering and Technology*, vol. 38, no. 12, pp. 2270-2278. ISSN 15214125. DOI 10.1002/ceat.201400660.

DING, S., LI, H., SU, C., YU, J. y JIN, F., 2013. Evolutionary artificial neural networks: A review. *Artificial Intelligence Review*, vol. 39, no. 3, pp. 251-260. ISSN 02692821. DOI 10.1007/s10462-011-9270-6.

DWSIM, 2015. DWSIM Chemical Process Simulator. [en línea]. [Consulta: 9 octubre 2022]. Disponible en: <https://dwsim.fossee.in/>.

ESONYE, C., ONUKWULI, O.D. y OFOEFULE, A.U., 2019. Optimization of methyl ester production from Prunus Amygdalus seed oil using response surface methodology and Artificial Neural Networks. *Renewable Energy*, vol. 130, pp. 61-72. ISSN 18790682. DOI 10.1016/j.renene.2018.06.036.

FAHMI, A.B., SUGIHARTO, A. y FATONI, R., 2021. Optimization Condition Operation of Distillation to produce 2-EHA using ChemSep Version 8.23. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1858, no. 1. ISSN 17426596. DOI 10.1088/1742-6596/1858/1/012045.

FANG, Z., MURAYAMA, H., ZHAO, Q., LIU, B., JIANG, F., XU, Y., TOKUNAGA, M. y LIU, X., 2019. Selective mild oxidation of methane to methanol or formic acid on Fe-MOR catalysts. *Catalysis Science and Technology*, vol. 9, no. 24, pp. 6946-6956. ISSN 20444761. DOI 10.1039/c9cy01640f.

FOGLER, H.S., 2008. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Cuarta. Ciudad de México: Pearson Education. ISBN 9789702611981.

GE, X., WANG, B., YANG, X., PAN, Y., LIU, Botan y LIU, Botong, 2021. Fault detection and diagnosis for reactive distillation based on convolutional neural network. *Computers and Chemical Engineering* [en línea], vol. 145, no. xxxx, pp. 107172. ISSN 00981354. DOI 10.1016/j.compchemeng.2020.107172. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107172>.

GROMOV, N. V., MEDVEDEVA, T.B., RODIKOVA, Y.A., BABUSHKIN, D.E., PANCHENKO, V.N., TIMOFEEVA, M.N., ZHIZHINA, E.G., TARAN, O.P. y PARMON, V.N., 2020. One-pot synthesis of formic acid: Via hydrolysis-oxidation of potato starch in the presence of cesium salts of heteropoly acid catalysts. *RSC Advances*, vol. 10, no. 48, pp. 28856-28864. ISSN 20462069. DOI 10.1039/d0ra05501h.

HAYNES, A., 2013. *Carbonylation Reactions* [en línea]. S.l.: Elsevier Ltd. ISBN 9780080965291. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00601-X>.

HUANG, H.-P., LEE, M.-J., LEE, H.-Y. y CHEN, J.-H., 2012. Formic acid manufacturing system and method of manufacturing formic acid. , vol. 1, no. 19.

HUDSON, M., DEMUTH, H. y HOWARD, D., 2010. *Neural Network Toolbox™ 7 User 's Guide*. S.l.: s.n. ISBN 0971732108.

IGGLAND, M. y MAZZOTTI, M., 2015. Introduction to Chemical Engineering : Flash Distillation. *Institute of Process Engineering*, pp. 1-72.

INYANG, V. y LOKHAT, D., 2022. Propionic acid recovery from dilute aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM) technique: optimization using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) experimental design. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* [en línea], vol. 57, no. 2, pp. 284-300. ISSN 15205754. DOI 10.1080/01496395.2021.1890774. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1890774>.

JOGUNOLA, O., SALMI, T., WAÄRNÄ, J., MIKKOLA, J.P. y TIRRONEN, E., 2011. Kinetics of methyl formate hydrolysis in the absence and presence of a complexing agent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 1, pp. 267-276. ISSN 08885885. DOI 10.1021/ie101045k.

JUKKA, H., ANTTI, V., PEKKA, J. y ILKKA, P., 2016. Formic Acid. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, vol. 59, no. 11, pp. 1-23. ISSN 00188190. DOI 10.4324/9780429447341-40.

JUN, Y., GUODONG, Y. y FANGMING, J., 2016. Low-Temperature and Highly Efficient Conversion of Saccharides into Formic Acid under Hydrothermal. *AIChE Journal* [en línea], vol. 59, no. 4, pp. 215-228. ISSN 12350621. DOI 10.1002/aic. Disponible en: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.15287>.

KAISER, D., BECKMANN, L., WALTER, J. y BERTAU, M., 2021. Conversion of green methanol to methyl formate. *Catalysts*, vol. 11, no. 7. ISSN 20734344. DOI

10.3390/catal11070869.

KIM, D. y HAN, J., 2020. Comprehensive analysis of two catalytic processes to produce formic acid from carbon dioxide. *Applied Energy* [en línea], vol. 264, no. February, pp. 114711. ISSN 03062619. DOI 10.1016/j.apenergy.2020.114711. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114711>.

KUPIAINEN, L., DOOLEY, S. y LEAHY, J.J., 2015. Non-Stoichiometric Formation of Formic and Levulinic Acids from the Hydrolysis of Biomass Derived Hexose Carbohydrates. *RSC Advances* [en línea], DOI 10.1039/C5RA25172A. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C5RA25172A>.

LAITINEN, A.T., PARSANA, V.M., JAUHAINEN, O., HUOTARI, M., BROEKE, L.J.P. Van Den, JONG, W. De, VLUGT, T.J.H. y RAMDIN, M., 2021. Liquid – Liquid Extraction of Formic Acid with 2 - Methyltetrahydrofuran: Experiments, Process Modeling, and Economics. , DOI 10.1021/acs.iecr.1c00159.

LEE, H., NOVITA, F.J. y LEE, M., 2017. Energy Efficient Design of Ethyl Levulinate Reactive Distillation Process via Thermally Coupled with External Heat-Integrated Arrangement. ,

LEE, H.Y., NOVITA, F.J. y LEE, M., 2018. Plantwide design for high-purity formic acid reactive distillation process with dividing wall column and external heat integration arrangements. *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 4, pp. 926-940. ISSN 02561115. DOI 10.1007/s11814-017-0342-4.

LI, H., ZHANG, Z. y LIU, Z., 2017. Application of artificial neural networks for catalysis: A review. *Catalysts*, vol. 7, no. 10. ISSN 20734344. DOI 10.3390/catal7100306.

LIN, Y.T., YANG, J. y MOU, C.Y., 2021. Highly Selective Conversion of Glycerol to Formic Acid over a Synergistic Au/Phosphotungstic Acid Catalyst under Nanoconfinement. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 9, no. 9, pp. 3571-3579. ISSN 21680485. DOI 10.1021/acssuschemeng.0c09057.

LU, T., HOU, Y., WU, W., NIU, M. y WANG, Y., 2018. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O₂. *Fuel Processing Technology* [en línea], vol. 171, no. August 2017, pp. 133-139. ISSN 0378-3820. DOI 10.1016/j.fuproc.2017.11.010. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.010>.

MARDINI, N. y BICER, Y., 2021. ScienceDirect Direct synthesis of formic acid as hydrogen carrier from CO₂ for cleaner power generation through direct formic acid fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 46, no. 24, pp. 13050-13060. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2021.01.124. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.124>.

MATLAB, 2010. Resuelva el problema de ajuste utilizando redes feed-forward de dos capas - MATLAB - MathWorks América Latina. *MathWorks* [en línea]. [Consulta: 11 octubre 2022]. Disponible en: <https://la.mathworks.com/help/deeplearning/ref/neuralnetfitting-app.html>.

NOVITA, F.J., LEE, H.Y. y LEE, M., 2015. Self-heat recuperative dividing wall column for enhancing the energy efficiency of the reactive distillation process in the formic acid production process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [en línea], vol. 97, pp. 144-152. ISSN 02552701. DOI 10.1016/j.cep.2015.09.007. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.09.007>.

PATLE, D.S., GADHAMSETTI, A.P., SHARMA, S., AGRAWAL, V. y RANGAIAH, G.P., 2018. Plantwide Control of the Formic Acid Production Process Using an Integrated Framework of Simulation and Heuristics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 40, pp. 13478-13489. ISSN 15205045. DOI 10.1021/acs.iecr.8b02654.

PÉREZ-FORTES, M., SCHÖNEBERGER, J.C., BOULAMANTI, A., HARRISON, G. y TZIMAS, E., 2016. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16444-16462. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.05.199.

RUMAYOR, M., DOMINGUEZ, A., ID, -Ramos y ID, A.I., 2018. *Formic Acid Manufacture: Carbon Dioxide Utilization Alternatives* [en línea]. S.l.: s.n. Disponible en: www.mdpi.com/journal/applsci.

SCALFANI, V., 2019. MATLAB Overview - MathWorks MATLAB - Research Guides at University of Alabama. *University Libraries* [en línea]. [Consulta: 11 octubre 2022]. Disponible en: <https://guides.lib.ua.edu/matlab>.

SEGURA, C., GRANDÓN, H., ROMERO, R. y MÜLLER, N., 2016. Selective Production of

Formic Acid by Wet Oxidation of Aqueous- Phase Bio-oil. [en línea], DOI 10.1021/acs.energyfuels.6b01345. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C5RA25172A>.

SHARMA, S., PATLE, D.S., GADHAMSETTI, A.P., PANDIT, S., MANCA, D. y G S, N., 2018. Intensification and performance assessment of the formic acid production process through a dividing wall reactive distillation column with vapor recompression. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 123, no. July 2017, pp. 204-213. ISSN 02552701. DOI 10.1016/j.cep.2017.11.016.

SHYAMALAGOWRI, M. y RAJJAESWARI, R., 2013. Modeling and Simulation of Non Linear Process Control Reactor - Continuous Stirred Tank. *International Journal of Advances in Engineering and Technology* [en línea], vol. 6, no. 4, pp. 1813-1818. Disponible en: http://www.e-ijaet.org/media/42116-IJAET0916960_v6_iss4_1813to1818.pdf.

TAIWO, A.E. y BETIKU, E., 2015. Modeling and optimization of bioethanol production from breadfruit starch hydrolyzate vis-à-vis response surface methodology and artificial neural network. *Renewable Energy* [en línea], vol. 74, pp. 87-94. ISSN 09601481. DOI 10.1016/j.renene.2014.07.054. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.054>.

TANGSRIWONG, K., LAPCHIT, P., KITTIJUNJIT, T., KLAMRASSAMEE, T., SUKJAI, Y. y LAOONUAL, Y., 2020. Modeling of chemical processes using commercial and open-source software: A comparison between Aspen plus and DWSIM. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 463, no. 1-11. ISSN 17551315. DOI 10.1088/1755-1315/463/1/012057.

TARAN, O.P., YASHNIK, S.A., BOLTENKOV, V. V., PARKHOMCHUK, E. V., SASHKINA, K.A., AYUSHEEV, A.B., BABUSHKIN, D.E. y PARMON, V.N., 2019. Formic Acid Production Via Methane Peroxide Oxidation Over Oxalic Acid Activated Fe-MFI Catalysts. *Topics in Catalysis*, vol. 62, no. 5-6, pp. 491-507. ISSN 10225528. DOI 10.1007/s11244-019-01151-8.

YAZDIZADEH, M., JAFARI NASR, M.R. y SAFEKORDI, A., 2016. A new catalyst for the production of furfural from bagasse. *RSC Advances* [en línea], vol. 6, no. 61, pp. 55778-55785. ISSN 20462069. DOI 10.1039/c6ra10499a. Disponible en:

<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA10499A>.

YOGESWARI, M.K., DHARMALINGAM, K. y MULLAI, P., 2019. Implementation of artificial neural network model for continuous hydrogen production using confectionery wastewater. *Journal of Environmental Management* [en línea], vol. 252, no. October, pp. 109684. ISSN 10958630. DOI 10.1016/j.jenvman.2019.109684. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109684>.

ZHANG, Z. y ZHAO, J., 2017. A deep belief network based fault diagnosis model for complex chemical processes. *Computers and Chemical Engineering* [en línea], vol. 107, pp. 395-407. ISSN 00981354. DOI 10.1016/j.compchemeng.2017.02.041. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.041>.

ANEXOS

ANEXO A: BASE DE DATOS CREADA PARA EL ADIESTRAMIENTO DE LA RNA.

N° datos	Entradas								Salidas	
	1. [MF]	2. [MeOH]	4. Q del condensad or lateral izquierdo	5 Q del condensad or lateral derecho	Presión atm (columna, Flujos de alimentación)	T entrada			1 AF	2 MeOH
						T1 Feed (k)	T2 feed (k)	T3 Feed (k)		
1	0.52	0.48	-7852	-1079	7	438	351	393	0.5665	0.8975
2	0.34	0.66	-7835	-1136	4	430	384	335	0.3971	0.8913
3	0.54	0.46	-7726	-1125	6	416	433	342	0.5886	0.8783
4	0.54	0.46	-7869	-1087	4	373	337	402	0.5449	0.7842
5	0.94	0.06	-7561	-1060	3	350	383	415	0.704	0.6613
6	0.40	0.60	-7677	-1104	4	372	396	385	0.42	0.88
7	0.51	0.49	-7612	-1150	3.5	362	339	375	0.5018	0.8686
8	0.13	0.87	-7813	-1150	7	423	401	391	0.14	0.8916
9	0.65	0.35	-7512	-1144	4	384	423	372	0.6622	0.77
10	0.70	0.30	-7584	-1102	5	374	383	417	0.7256	0.8836
11	0.66	0.34	-7859	-1084	7	391	408	426	0.716	0.8977
12	0.48	0.52	-7529	-1083	5	425	413	425	0.5171	0.8908
13	0.50	0.50	-7750	-1105	3.5	383	387	376	0.492	0.87
14	0.34	0.66	-7724	-1107	4	423	358	431	0.3585	0.8914
15	0.77	0.23	-7654	-1066	5	338	335	431	0.7689	0.8682
16	0.47	0.53	-7506	-1075	6	363	368	351	0.659	0.8616
17	0.31	0.69	-7607	-1122	7	405	429	342	0.3386	0.8898
18	0.47	0.53	-7775	-1153	6	398	334	370	0.5101	0.8967
19	0.97	0.03	-7581	-1154	4	371	414	430	0.8187	0.7355
20	0.84	0.16	-7900	-1151	7	333	434	420	0.8725	0.8916
21	0.27	0.73	-7562	-1159	5	436	357	348	0.2931	0.8917
22	0.52	0.48	-7587	-1139	5	367	440	449	0.5601	0.784
23	0.40	0.60	-7777	-1152	6	447	446	437	0.5659	0.7878
24	0.58	0.42	-7590	-1077	6	365	331	392	0.6259	0.8963
25	0.44	0.56	-7585	-1108	4	380	333	371	0.6015	0.872
26	0.71	0.29	-7798	-1098	4	390	360	373	0.6766	0.8442
27	0.85	0.15	-7707	-1066	5	431	357	442	0.8206	0.8446
28	0.90	0.10	-7645	-1078	5	337	391	380	0.8438	0.8219
29	0.98	0.02	-7537	-1114	5	445	402	434	0.8814	0.7836
30	0.92	0.08	-7812	-1156	5	331	387	406	0.8459	0.8086
31	0.29	0.71	-7744	-1130	5	426	432	341	0.3159	0.7831
32	0.90	0.10	-7549	-1144	4	350	441	351	0.7707	0.6774
33	0.72	0.28	-7541	-1136	7	368	387	444	0.7773	0.8966
34	0.98	0.02	-7782	-1146	4	342	392	383	0.8698	0.7757
35	0.36	0.64	-7841	-1102	5	354	431	431	0.3905	0.7887

36	0.93	0.07	-7556	-1094	5	346	412	412	0.8602	0.8094
37	0.15	0.85	-7749	-1156	7	408	448	332	0.1639	0.7832
38	0.76	0.24	-7519	-1119	3	422	397	359	0.531	0.7593
39	0.52	0.48	-7791	-1150	6	393	336	385	0.8971	0.5633
40	0.87	0.13	-7835	-1062	5	448	417	348	0.8365	0.8311
41	0.97	0.03	-7639	-1074	6	411	345	355	0.7851	0.8717
42	0.36	0.64	-7896	-1061	6	431	401	391	0.392	0.8953
43	0.58	0.42	-7734	-1062	5	391	408	357	0.6159	0.8916
44	0.43	0.57	-7762	-1073	7	371	339	430	0.4686	0.8976
45	0.47	0.53	-7728	-1100	5	375	339	441	0.5038	0.894
46	0.91	0.09	-7614	-1066	4	435	394	437	0.7931	0.7668
47	0.26	0.74	-7677	-1076	6	445	355	376	0.2838	0.8928
48	0.45	0.55	-7690	-1149	5	366	353	347	0.4831	0.8945
49	0.59	0.41	-7730	-1138	7	403	389	369	0.643	0.895
50	0.25	0.75	-7576	-1077	6	424	383	336	0.2709	0.8905
51	0.94	0.06	-7826	-1106	6	437	346	426	0.8953	0.8339
52	0.74	0.26	-7653	-1104	3	361	339	417	0.6062	0.7579
53	0.33	0.67	-7603	-1077	5	438	339	408	0.699	0.8866
54	0.53	0.47	-7843	-1123	6	337	353	449	0.5727	0.8986
55	0.95	0.05	-7502	-1066	5	399	346	332	0.8684	0.7994
56	0.71	0.29	-7615	-1127	4	386	426	423	0.694	0.7626
57	0.48	0.52	-7522	-1086	4	424	443	372	0.5102	0.2088
58	0.82	0.18	-7807	-1101	6	353	404	446	0.8373	0.8811
59	0.97	0.03	-7655	-1071	5	434	423	439	0.8763	0.7884
60	0.72	0.28	-7770	-1061	4	412	422	384	0.6864	0.843
61	0.91	0.09	-7862	-1066	5	340	352	398	0.8108	0.8391
62	0.56	0.44	-7722	-1096	7	363	387	342	0.6091	0.8971
63	0.10	0.90	-7664	-1124	6	379	374	393	0.109	0.8924
64	0.15	0.85	-7694	-1069	5	384	420	432	0.163	0.8909
65	0.48	0.52	-7560	-1085	4	335	449	378	0.5069	0.7797
66	0.18	0.82	-7701	-1124	5	426	374	339	0.1956	0.8923
67	0.92	0.08	-7558	-1060	4	334	403	339	0.7944	0.7598
68	0.15	0.85	-7788	-1144	6	395	437	376	0.1638	0.7835
69	0.28	0.72	-7650	-1158	5	386	407	344	0.3039	0.8915
70	0.64	0.36	-7691	-1115	5	409	385	364	0.672	0.8898
71	0.44	0.56	-7811	-1088	7	331	447	387	0.4808	0.7909
72	0.82	0.18	-7747	-1066	6	359	347	349	0.8487	0.8651
73	0.97	0.03	-7544	-1139	4.5	425	332	338	0.8474	0.7626
74	0.55	0.45	-7651	-1149	5	433	354	340	0.5803	0.8785
75	0.16	0.84	-7642	-1082	5	342	434	340	0.1733	0.7534
76	0.12	0.88	-7564	-1119	3	397	336	370	0.1306	0.8921
77	0.24	0.76	-7527	-1109	6	449	378	368	0.262	0.8897
78	0.71	0.29	-7847	-1125	5	347	367	435	0.7225	0.8793
79	0.29	0.71	-7736	-1109	6	363	415	400	0.3159	0.8939
80	0.53	0.47	-7746	-1155	7	361	390	433	0.5099	0.8962

81	0.53	0.47	-7506	-1092	6	373	364	368	0.5758	0.8931
82	1.00	0.00	-7515	-1153	7	430	359	396	0.9348	0.82
83	0.55	0.45	-7789	-1078	7	436	372	332	0.5991	0.8964
84	0.17	0.83	-7659	-1111	5	433	423	330	0.185	0.89
85	0.47	0.53	-7612	-1154	4	387	383	419	0.4885	0.885
86	0.47	0.53	-7604	-1061	7	351	393	408	0.5414	0.8805
87	0.91	0.09	-7517	-1130	7	351	378	410	0.8875	0.8514
88	0.18	0.82	-7646	-1134	6	449	385	345	0.1964	0.8909
89	0.75	0.25	-7827	-1127	7	352	437	378	0.8041	0.8982
90	0.70	0.30	-7583	-1079	5	378	432	392	0.6853	0.7845
91	0.35	0.65	-7899	-1096	4.5	411	429	437	0.3782	0.7877
92	0.46	0.54	-7748	-1146	4.5	371	421	449	0.4886	0.8911
93	0.91	0.09	-7531	-1139	7	392	411	391	0.8915	0.8533
94	0.60	0.40	-7766	-1064	4	416	331	367	0.5961	0.8702
95	0.97	0.03	-7507	-1099	3	378	358	339	0.7147	0.644
96	0.11	0.89	-7785	-1155	4	406	431	419	0.7873	0.6334
97	0.68	0.32	-7648	-1148	4	405	340	419	0.6604	0.8549
98	0.59	0.41	-7636	-1105	5	363	330	419	0.6237	0.8917
99	0.56	0.44	-7609	-1137	6	383	423	434	0.6075	0.893
100	0.13	0.87	-7570	-1111	7	386	424	388	0.8957	0.8852
101	0.86	0.14	-7797	-1085	3	344	347	346	0.6536	0.6927
102	0.70	0.30	-7597	-1143	4	369	431	350	0.6883	0.7646
103	0.33	0.67	-7603	-1075	3	428	340	375	0.5889	0.7887
104	0.43	0.57	-7580	-1114	4	380	368	330	0.45	0.8875
105	0.58	0.42	-7694	-1081	5	349	366	385	0.6121	0.8921
106	0.55	0.45	-7669	-1095	7	427	403	427	0.587	0.8919
107	0.37	0.63	-7720	-1147	5	382	349	379	0.3993	0.8946
108	0.69	0.31	-7806	-1092	7	360	404	401	0.7453	0.8988
109	0.88	0.12	-7653	-1088	5	351	418	350	0.8364	0.8327
110	0.71	0.29	-7583	-1113	5	445	409	435	0.7357	0.8826
111	0.99	0.01	-7501	-1086	5	361	333	424	0.7357	0.8826
112	0.84	0.16	-7532	-1154	5	404	405	388	0.8237	0.8528
113	0.25	0.75	-7801	-1136	6	426	422	370	0.2727	0.8923
114	0.30	0.70	-7515	-1097	4.5	416	394	400	0.3237	0.8901
115	0.24	0.76	-7699	-1149	5	447	358	357	0.268	0.8932
116	0.11	0.89	-7703	-1082	7	408	442	414	0.1202	0.7816
117	0.16	0.84	-7549	-1120	6	350	444	438	0.1747	0.7792
118	0.26	0.74	-7783	-1098	4	421	395	429	0.2838	0.8929
119	0.81	0.19	-7730	-1108	5	399	393	449	0.6456	0.7263
120	0.44	0.56	-7513	-1108	6	450	439	348	0.4801	0.7793
121	0.23	0.77	-7573	-1142	5	394	347	356	0.2498	0.8919
122	0.54	0.46	-7609	-1079	5	331	416	386	0.5757	0.8921
123	0.76	0.24	-7841	-1115	7	450	359	431	0.8135	0.8988
124	0.76	0.24	-7814	-1065	7	422	389	402	0.8146	0.8981
125	0.60	0.40	-7762	-1147	5	343	380	359	0.6303	0.8913

126	0.12	0.88	-7851	-1132	6	354	420	336	0.1303	0.8939
127	0.62	0.38	-7637	-1118	4	380	348	377	0.6169	0.8684
128	0.39	0.61	-7635	-1117	6	439	412	355	0.4249	0.8918
129	0.90	0.10	-7757	-1133	5	396	436	436	0.8074	0.7218
130	0.39	0.61	-7683	-1139	6	401	343	344	0.4245	0.8946
131	0.62	0.38	-7703	-1065	6	416	335	387	0.6676	0.8964
132	0.58	0.42	-7527	-1110	4	380	427	444	0.6013	0.7768
133	0.48	0.52	-7540	-1137	4	399	433	333	0.5475	0.7782
134	0.31	0.69	-7772	-1122	3	341	343	334	0.3	0.8783
135	0.70	0.30	-7643	-1111	7	416	355	406	0.7581	0.897
136	0.77	0.23	-7730	-1074	6	429	354	384	0.8052	0.8905
137	0.51	0.49	-7523	-1124	3	333	348	339	0.4673	0.8428
138	0.69	0.31	-7746	-1121	6	359	359	348	0.7334	0.8959
139	0.13	0.87	-7550	-1073	6	390	420	397	0.1419	0.8876
140	0.55	0.45	-7839	-1134	5	363	372	438	0.5831	0.8937
141	0.38	0.62	-7822	-1111	7	395	403	376	0.4148	0.8943
142	0.47	0.53	-7789	-1084	7	370	370	377	0.5119	0.8974
143	0.82	0.18	-7830	-1104	5	376	405	437	0.6423	0.7182
144	0.58	0.42	-7775	-1139	6	331	331	437	0.624	0.8984
145	0.17	0.83	-7705	-1095	7	423	404	431	0.1857	0.8904
146	0.23	0.77	-7560	-1129	5	437	362	438	0.2499	0.8913
147	0.34	0.66	-7827	-1097	5	413	442	410	0.3698	0.7858
148	0.61	0.39	-7516	-1115	6	390	353	379	0.6576	0.8963
149	0.84	0.16	-7869	-1069	7	341	371	444	0.8706	0.8916
150	0.29	0.71	-7751	-1144	7	429	422	435	0.3167	0.8917
151	0.30	0.70	-7627	-1150	4	359	414	354	0.31	0.8905
152	0.38	0.62	-7772	-1132	5	430	334	353	0.4095	0.8954
153	0.45	0.55	-7870	-1132	3	439	334	384	0.4445	0.8755
154	0.15	0.85	-7878	-1150	6	362	420	336	0.1635	0.8944
155	0.76	0.24	-7772	-1140	5	402	416	443	0.7685	0.8732
156	0.22	0.78	-7525	-1141	5	423	444	396	0.2404	0.778
157	0.71	0.29	-7522	-1121	3	351	373	387	0.6011	0.779
158	0.27	0.73	-7845	-1084	4	410	403	387	0.2867	0.8928
159	0.43	0.57	-7734	-1074	7	431	330	367	0.4691	0.8957
160	0.74	0.26	-7758	-1129	3	393	424	423	0.7079	0.7552
161	0.30	0.70	-7609	-1127	3	433	339	397	0.3184	0.8915
162	0.55	0.45	-7533	-1156	4	357	376	446	0.5626	0.8793
163	0.95	0.05	-7823	-1076	6	439	331	447	0.898	0.8276
164	0.29	0.71	-7698	-1101	7	393	404	433	0.3175	0.8918
165	0.75	0.25	-7538	-1077	5	394	370	434	0.7661	0.8759
166	0.26	0.74	-7826	-1119	6	400	348	441	0.2841	0.8951
167	0.35	0.65	-7518	-1078	7	365	384	371	0.3828	0.8926
168	0.31	0.69	-7782	-1083	7	425	372	371	0.3393	0.8939
169	0.45	0.55	-7559	-1146	6	340	437	400	0.4915	0.7833
170	0.45	0.55	-7810	-1075	6	450	415	365	0.4905	0.8945

171	0.20	0.80	-7806	-1076	7	346	407	395	0.2188	0.8943
172	0.63	0.37	-7637	-1077	3	435	358	351	0.5499	0.806
173	0.65	0.35	-7540	-1104	4	441	368	355	0.6308	0.8661
174	0.65	0.35	-7529	-1136	6	331	426	332	0.701	0.8937
175	0.26	0.74	-7710	-1137	4	447	366	387	0.2827	0.8932
176	0.75	0.25	-7795	-1089	7	337	346	339	0.7959	0.8969
177	0.59	0.41	-7714	-1119	6	387	334	384	0.6383	0.8966
178	0.49	0.51	-7878	-1124	5	432	419	400	0.5259	0.8941
179	0.39	0.61	-7557	-1116	5	415	432	418	0.4232	0.8907
180	0.20	0.80	-7837	-1102	7	439	399	448	0.2177	0.8935
181	0.74	0.26	-7540	-1071	4	338	402	449	0.7043	0.8393
182	0.96	0.04	-7819	-1123	5	405	399	436	0.8669	0.7887
183	0.90	0.10	-7742	-1157	4	340	401	373	0.779	0.7635
184	0.10	0.90	-7660	-1137	5	416	362	392	0.1094	0.8908
185	0.53	0.47	-7679	-1117	3	334	416	436	0.5103	0.7575
186	0.98	0.02	-7838	-1063	4	369	411	380	0.8118	0.7202
187	0.16	0.84	-7604	-1129	5	390	364	333	0.1744	0.8912
188	0.63	0.37	-7545	-1137	5	339	450	352	0.6672	0.7845
189	0.74	0.26	-7874	-1142	7	411	439	388	0.7826	0.8007
190	0.82	0.18	-7733	-1155	5	415	378	414	0.8058	0.8553
191	0.42	0.58	-7688	-1159	4	450	383	388	0.4404	0.8882
192	0.22	0.78	-7853	-1152	6	419	349	389	0.2077	0.8946
193	0.19	0.81	-7867	-1144	6	381	439	372	0.208	0.7873
194	0.65	0.35	-7590	-1149	5	384	436	427	0.7011	0.7873
195	0.80	0.20	-7774	-1113	6	445	399	341	0.8302	0.886
196	0.49	0.51	-7550	-1092	5	444	361	402	0.5264	0.8922
197	0.36	0.64	-7641	-1129	4.5	396	424	373	0.39	0.7811
198	0.55	0.45	-7823	-1063	4	440	403	336	0.5579	0.8785
199	0.50	0.50	-7869	-1064	5	336	384	404	0.5317	0.8953
200	0.20	0.80	-7846	-1112	7	431	383	424	0.2184	0.8933
201	0.53	0.47	-7881	-1128	5	407	387	343	0.564	0.8941
202	0.29	0.71	-7541	-1142	3	344	425	441	0.3144	0.8913
203	0.97	0.03	-7591	-1086	6	428	373	382	0.9091	0.8199
204	0.71	0.29	-7569	-1069	7	421	378	358	0.7687	0.8957
205	0.25	0.75	-7694	-1103	3	399	349	448	0.2711	0.8936
206	0.90	0.10	-7849	-1106	5.5	379	338	447	0.8611	0.8385
207	0.22	0.78	-7804	-1079	6	350	367	396	0.2396	0.8963
208	0.69	0.31	-7845	-1140	7	423	425	337	0.7475	0.8973
209	0.93	0.07	-7695	-1151	3	366	363	390	0.6897	0.6593
210	0.86	0.14	-7778	-1073	7	447	439	417	0.8286	0.7825
211	0.30	0.70	-7767	-1112	7	387	382	343	0.3274	0.895
212	0.68	0.32	-7577	-1069	7	397	436	416	0.739	0.8937
213	0.91	0.09	-7657	-1094	6	350	362	347	0.8843	0.8496
214	0.65	0.35	-7607	-1139	6	391	339	397	0.6988	0.8954
215	0.16	0.84	-7742	-1061	5	341	430	398	0.1744	0.7838

216	0.83	0.17	-7586	-1151	6	448	435	417	0.8078	0.7762
217	1.00	0.00	-7782	-1074	7	426	397	418	0.9334	0.8206
218	0.86	0.14	-7786	-1149	4	416	337	345	0.7578	0.7833
219	0.98	0.02	-7775	-1113	4	401	415	409	0.8144	0.7243
220	0.77	0.23	-7892	-1092	3	334	434	423	0.6377	0.6702
221	0.51	0.49	-7533	-1115	4	341	351	434	0.5228	0.8823
222	0.83	0.17	-7626	-1073	7	433	342	399	0.8703	0.8935
223	0.46	0.54	-7887	-1129	5	343	415	385	0.4917	0.8955
224	0.33	0.67	-7757	-1130	7	446	374	402	0.3603	0.8937
225	0.61	0.39	-7753	-1114	7	389	430	432	0.664	0.895
226	0.26	0.74	-7670	-1068	4	415	449	420	0.284	0.7812
227	0.67	0.33	-7747	-1157	6	361	390	405	0.7156	0.896
228	0.67	0.33	-7636	-1077	5	413	349	405	0.6979	0.8867
229	0.82	0.18	-7640	-1141	3	399	398	333	0.6523	0.7254
230	0.22	0.78	-7768	-1077	6	417	392	444	0.24	0.8926
231	0.17	0.83	-7545	-1066	5	382	430	413	0.2401	0.889
232	0.15	0.85	-7804	-1150	4	333	331	371	0.2329	0.8956
233	0.24	0.76	-7504	-1111	6	387	342	419	0.2619	0.8908
234	0.54	0.46	-7520	-1108	4	421	388	366	0.5555	0.8804
235	0.91	0.09	-7618	-1159	7	331	392	335	0.8008 8	0.7127
236	0.76	0.24	-7763	-1107	3	426	342	365	0.6763	0.2722
237	0.11	0.89	-7558	-1110	6	446	442	434	0.1202	0.7773
238	0.38	0.62	-7625	-1086	6	428	423	429	0.4142	0.8912
239	0.57	0.43	-7855	-1145	5	333	372	364	0.6005	0.8931
240	0.13	0.87	-7711	-1159	6	357	446	435	0.142	0.7833
241	0.62	0.38	-7578	-1155	5	387	438	405	0.6591	0.7842
242	0.88	0.12	-7860	-1085	5	341	389	338	0.828	0.8271
243	0.60	0.40	-7746	-1139	3	449	345	345	0.5243	0.8135
244	0.41	0.59	-7861	-1064	4	336	418	343	0.4342	0.7877
245	0.38	0.62	-7591	-1147	3	442	412	385	0.4141	0.8911
246	0.56	0.44	-7829	-1149	5	359	343	443	0.5909	0.8937
247	0.89	0.11	-7731	-1078	6	407	383	395	0.8782	0.8694
248	0.38	0.62	-7688	-1152	4	395	436	416	0.4131	0.7828
249	0.62	0.38	-7583	-1065	3	441	387	446	0.5713	0.799
250	0.54	0.46	-7775	-1062	5	407	346	333	0.5742	0.8939
251	0.99	0.01	-7799	-1143	6	406	368	389	0.911	0.8055
252	0.74	0.26	-7602	-1157	3	338	357	417	0.6049	0.7577
253	0.11	0.89	-7535	-1128	6	406	352	432	0.1201	0.8894
254	0.15	0.85	-7644	-1127	6	407	442	341	0.1639	0.7793
255	0.87	0.13	-7795	-1100	4	373	420	357	0.87	0.8682
256	0.10	0.90	-7604	-1113	6	351	354	448	0.109	0.8924
257	0.75	0.25	-7769	-1103	3	374	376	347	0.6091	0.7524
258	0.64	0.36	-7862	-1124	3	394	376	331	0.6091	0.7524
259	0.60	0.40	-7756	-1115	5	395	432	351	0.5957	0.7877

260	0.34	0.66	-7877	-1117	7	378	337	415	0.367	0.8972
261	0.27	0.73	-7750	-1138	7	340	433	431	0.2946	0.8935
262	0.54	0.46	-7673	-1152	4	354	336	412	0.5485	0.8791
263	0.17	0.83	-7843	-1156	7	425	427	446	0.1857	0.8915
264	0.36	0.64	-7566	-1145	4	334	338	413	0.3789	0.8907
265	0.14	0.86	-7774	-1145	6	415	444	377	0.1535	0.7827
266	0.80	0.20	-7750	-1092	5	333	396	380	0.7909	0.8594
267	0.74	0.26	-7576	-1086	6	410	418	348	0.7845	0.8927
268	0.77	0.23	-7718	-1120	3	416	388	355	0.6246	0.7453
269	0.30	0.70	-7840	-1090	7	393	417	448	0.3284	0.8933
270	0.80	0.20	-7866	-1131	4	360	407	405	0.7319	0.8114
271	0.59	0.41	-7600	-1150	6	341	389	449	0.6383	0.8954
272	0.63	0.37	-7677	-1142	6	388	349	381	0.6797	0.8959
273	0.40	0.60	-7540	-1102	4	351	418	391	0.4285	0.7797
274	0.63	0.37	-7895	-1123	4	441	344	424	0.6174	0.8627
275	0.36	0.64	-7895	-1132	4.5	415	439	440	0.3898	0.7875
276	0.11	0.89	-7808	-1070	4	358	387	422	0.118	0.8949
277	0.58	0.42	-7560	-1098	6	375	383	386	0.6291	0.8943
278	0.77	0.23	-7622	-1099	4	354	408	332	0.7221	0.8289
279	0.90	0.10	-7660	-1095	7	407	386	440	0.9063	0.9754
280	0.18	0.82	-7675	-1117	5	383	337	334	0.1955	0.8931
281	0.63	0.37	-7845	-1105	5	393	385	438	0.6599	0.8899
282	0.51	0.49	-7723	-1087	4	368	400	410	0.5242	0.8828
283	0.55	0.45	-7626	-1115	4	394	361	355	0.5601	0.8789
284	0.35	0.65	-7625	-1139	7	401	419	430	0.3822	0.8909
285	0.91	0.09	-7678	-1078	6	399	450	340	0.8276	0.7397
286	0.90	0.10	-7795	-1130	5	440	439	371	0.8071	0.7222
287	0.64	0.36	-7845	-1155	4	438	437	380	0.6431	0.7768
288	0.75	0.25	-7810	-1097	4	342	438	359	0.7082	0.7503
289	0.90	0.10	-7512	-1138	5	441	373	391	0.8508	0.8268
290	0.52	0.48	-7869	-1119	5	393	442	334	0.5588	0.7897
291	0.29	0.71	-7702	-1119	7	343	355	338	0.3163	0.8954
292	0.23	0.77	-7802	-1153	7	333	418	349	0.2509	0.8943
293	0.88	0.12	-7841	-1127	5	358	344	353	0.8294	0.8284
294	0.39	0.61	-7510	-1063	5	422	430	392	0.4244	0.778
295	0.27	0.73	-7559	-1062	6	337	377	441	0.2941	0.8928
296	0.34	0.66	-7517	-1157	5	377	446	361	0.3703	0.7785
297	0.40	0.60	-7724	-1093	7	403	402	415	0.4366	0.8933
298	0.46	0.54	-7506	-1148	5	433	426	412	0.4993	0.7791
299	0.74	0.26	-7720	-1072	3	353	438	419	0.766	0.7937
300	0.54	0.46	-7531	-1093	5	428	334	431	0.5769	0.8922
301	0.76	0.24	-7658	-1083	7	404	336	395	0.8165	0.8966
302	0.93	0.07	-7680	-1092	5	407	341	400	0.8592	0.8095
303	0.16	0.84	-7665	-1136	6	437	394	366	0.1746	0.8913
304	0.53	0.47	-7581	-1090	7	435	344	335	0.5778	0.8946

305	0.73	0.27	-7720	-1073	5	414	336	399	0.7437	0.8783
306	0.28	0.72	-7591	-1061	7	435	356	330	0.3058	0.8915
307	0.2	0.8	-7660	-1069	5	370	377	377	0.217	0.8933
308	0.32	0.68	-7612	-1123	6	436	363	387	0.3488	0.8923
309	0.55	0.45	-7550	-1141	6	435	331	383	0.5962	0.8946
310	0.67	0.33	-7782	-1072	7	421	352	344	0.7261	0.8983
311	0.71	0.29	-7641	-1070	5	374	355	392	0.7113	0.868
312	0.85	0.15	-7657	-1074	5	385	359	347	0.822	0.8453
313	0.68	0.32	-7705	-1087	4	417	355	332	0.6597	0.8545
314	0.53	0.47	-7799	-1132	7	401	361	381	0.5775	0.8968
315	0.4	0.6	-7558	-1065	7	377	366	337	0.4365	0.8932
316	0.53	0.47	-7713	-1100	5	427	344	344	0.5649	0.8936
317	0.48	0.52	-7502	-1107	3	404	363	343	0.4953	0.8851
318	0.46	0.54	-7604	-1084	6	395	374	362	0.5004	0.8943
319	0.72	0.28	-7666	-1107	5	398	386	336	0.7401	0.8807
320	0.56	0.44	-7646	-1137	7	407	396	367	0.6104	0.8942
321	0.34	0.66	-7645	-1105	5	403	345	382	0.3599	0.891
322	0.37	0.63	-7529	-1061	5	428	369	355	0.4028	0.7783
323	0.65	0.35	-7630	-1092	5	436	334	333	0.6802	0.8883
324	0.51	0.49	-7888	-1105	7	434	385	382	0.5558	0.8969
325	0.32	0.68	-7697	-1075	3	415	364	338	0.3386	0.8915

Realizado por: Bayas, A.,2023.

**ANEXO B: VARIABLES USADAS EN EL CÓDIGO DE PROGRAMACIÓN DE LA RNA
EN MATLAB.**

VARIABLES DE LA RED NEURONAL ARTIFICIAL PROGRAMADA	
Variable	Descripción
XMF	Concentración del metil formiato inicial.
XMF_N	Concentración del metil formiato inicial que ha sido normalizada a fin de tener los valores dentro de un mismo rango para la posible mejora de la RNA.
XMeOH	Concentración del metanol alimentado.
XMeOH_N	Concentración del metanol alimentado que ha sido normalizada a fin de tener los valores dentro de un mismo rango para la posible mejora de la RNA
QR	Calor retirado por el condensador lateral derecho
QR_N	Calor retirado por el condensador lateral derecho normalizado
QL	Calor retirado por el condensador lateral izquierdo
QL_N	Calor retirado por el condensador lateral izquierdo normalizado
P	Presión del sistema del sistema de alimentación y funcionamiento de la R-DWC
P_N	Presión del sistema del sistema de alimentación y funcionamiento de la R-DWC (normalizada)
T1	Temperatura de la primera corriente de alimentación.
T1_N	Temperatura de la primera corriente de alimentación normalizada.
T2	Temperatura de la segunda corriente de alimentación.
T2_N	Temperatura de la segunda corriente de alimentación normalizada.
T3	Temperatura de la tercera corriente de alimentación.
T3_N	Temperatura de la tercera corriente de alimentación normalizada.
Entradas F	Nombre de la matriz que contiene las entradas para el diseño de la RNA
Entradas F_N	Nombre de la matriz que contiene las entradas normalizadas para el diseño de la RNA.
Salidas	Nombre de la matriz que contiene las concentraciones finales de AF y MeOH obtenidas de manera experimental, son utilizadas para evaluar la predicción de los resultados de la RNA.
XAF	Concentración experimental del AF producido en la R-DWC
XAF_N	Concentración experimental y normalizada del AF producido en la R-DWC
xMeOH	Concentración experimental y normalizada del MeOH residual en la R-DWC
xMeOH_N	Concentración experimental y normalizada del MeOH residual en la R-DWC
Salidas F_N	Salidas de la RNA normalizadas para facilitar el adiestramiento de la RED
x	Variable a la que se le asigna la matriz de entradas para el diseño y adiestramiento de RNA.
t	Variable a la que se le asigna la matriz de salidas para el diseño y adiestramiento de RNA.
trainFCN	Indica la función algorítmica utilizada para el adiestramiento de la red.
hiddenLayerSize	Designa el número de neuronas en la capa oculta que serán consideradas en la estructura de la red
PropPred	Matriz que contiene las concentraciones de AF y MeOH predichas por la red.
xAF_pred	Concentración AF predicha por la red.
xMeOH_pred	Concentración del MeOH predicho por la red.

Realizado por: Bayas, A., 2023.

ANEXO C: CÓDIGO PARA EL DISEÑO, ADIESTRAMIENTO Y VALIDACIÓN DE LA RNA EN MATLAB.

```
1 clc
2 clear
3 %Leer Tabla Desde la Hoja de Excel
4 Extraer=readtable('datas1.xlsx','Sheet','datos');
5
6 %Convertir la tabla a Matriz Numérica
7 Datos = table2array(Extraer);
8
9 %-----Variables de Entrada-----
10
11 %Neuronas de entrada
12 %Concentración del MF alimentado
13 XMF=Datos(1,:);
14 XMF_N=normalize(XMF(1,:), 'range');
15 %Concentración del MeOH inicial
16 XMeOH=Datos(2,:);
17 XMeOH_N=normalize(XMeOH(1,:), 'range');
18 %Calor retirado por el condensador lateral izquierdo
19 QL=Datos(3,:);
20 QL_N=normalize(QL(1,:), 'range');
21 %Calor retirado en el condensador lateral derecho
22 QR=Datos(4,:);
23 QR_N=normalize(QR(1,:), 'range');
24 %Presión del sistema
25 P=Datos(5,:);
26 P_N=normalize(P(1,:), 'range');
27 %Temperatura Feed 1
28 T1=Datos(6,:);
29 T1_N=normalize(T1(1,:), 'range');
30 %Temperatura Feed 2
31 T2=Datos(7,:);
32 T2_N=normalize(T2(1,:), 'range');
33 %Temperatura Feed 3
34 T3=Datos(8,:);
35 T3_N=normalize(T3(1,:), 'range');
36 %Entradas
37 EntradasF=[XMF;XMeOH;QR;QL;P;T1;T2;T3];
38 %Entradas normalizadas
39 EntradasFN=[XMF_N;XMeOH_N;QR_N;QL_N;P_N;T1_N;T2_N;T3_N];
40 %Parámetros de Salidas
41 Salidas=Datos(9:10,:);
42
43 %----- Variables de salida-----
44 %Concentración AF
45
46 XAF=Salidas(1,:);
47 XAF_N=normalize(Salidas(1,:), 'range');
48 XAF_max=max(Salidas(1,:));
49 XAF_min=min(Salidas(1,:));
50
```

```

51 %Concentración MeOH
52 XMeOH=Salidas(2,:);
53 XMeOH_N=normalize(Salidas(2,:), 'range');
54 XMeOH_max=max(Salidas(2,:));
55 XMeOH_min=min(Salidas(2,:));
56
57 %Salidas finales
58 SalidasF=[XAF;XMeOH];
59
60 %Salidas normalizadas
61 SalidasF_N=[XAF_N;XMeOH_N];
62
63 %----- Red Neuronal-----
64
65 % Script generated by Neural Fitting app
66 % Created 04-Jan-2023 17:31:11
67 x = EntradasF;
68 t = SalidasF;
69
70 % Choose a Training Function
71 % For a list of all training functions type: help nntrain
72 % 'trainlm' is usually fastest.
73 % 'trainbr' takes longer but may be better for challengi roblems.
74 % 'trainscg' uses less memory. Suitable in low memory situations.
75 trainFcn = 'trainlm'; % Levenberg-Marquardt backpropagation.
76
77 % Create a Fitting Network
78 hiddenLayerSize =30;
79 net = fitnet(hiddenLayerSize,trainFcn);
80
81 % Choose Input and Output Pre/Post-Processing Functions
82 % For a list of all processing functions type: help nnprocess
83 net.input.processFcns = {'removeconstantrows','mapminmax'};
84 net.output.processFcns = {'removeconstantrows','mapminmax'};
85
86 % Setup Division of Data for Training, Validation, Testing
87 % For a list of all data division functions type: help nndivision
88 net.divideFcn = 'dividerand'; % Divide data randomly
89 net.divideMode = 'sample'; % Divide up every sample
90 net.divideParam.trainRatio = 70/100;
91 net.divideParam.valRatio = 15/100;
92 net.divideParam.testRatio = 15/100;
93
94 % Choose a Performance Function
95 % For a list of all performance functions type: help nnperformance
96 net.performFcn = 'mse'; % Mean Squared Error
97
98 % Choose Plot Functions
99 % For a list of all plot functions type: help nnplot
100 net.plotFcns = {'plotperform','plottrainstate','ploterrhist', ...
101 'plotregression', 'plotfit'};
102
103 % Train the Network
104 [net,tr] = train(net,x,t);
105

```

```

106 % Test the Network
107 y = net(x);
108 e = gsubtract(t,y);
109 performance = perform(net,t,y)
110
111 % Recalculate Training, Validation and Test Performance
112 trainTargets = t .* tr.trainMask{1};
113 valTargets = t .* tr.valMask{1};
114 testTargets = t .* tr.testMask{1};
115 trainPerformance = perform(net,trainTargets,y)
116 valPerformance = perform(net,valTargets,y)
117 testPerformance = perform(net,testTargets,y)
118
119 % View the Network
120 view(net)
121
122 % Plots
123 % Uncomment these lines to enable various plots.
124 %figure, plotperform(tr)
125 %figure, plottrainstate(tr)
126 %figure, ploterrhist(e)
127 %figure, plotregression(t,y)
128 %figure, plotfit(net,x,t)
129
130 % Deployment
131 % Change the (false) values to (true) to enable the blocks.
132 % See the help for each generation function for more information.
133 if (false)
134     % Generate MATLAB function for neural network for application
135     % deployment in MATLAB scripts or with MATLAB Compiler
136     % tools, or simply to examine the calculations trained neural
137     % network performs.
138     genFunction(net,'myNeuralNetworkFunction');
139     y = myNeuralNetworkFunction(x);
140 end
141 if (false)
142     % Generate a matrix-only MATLAB function neural network code
143     % generation with MATLAB Coder tools.
144     genFunction(net,'myNeuralNetworkFunction','MatrixOnly','yes');
145     y = myNeuralNetworkFunction(x);
146 end
147 if (false)
148     % Generate a Simulink diagram for simulation deployment with.
149     % Simulink Coder tools.
150     gensim(net);
151 end
152 %-----Predicción de resultados-----
153 %Leer Tabla Desde la Hoja de Excel
154 Ex=readtable('datas1.xlsx','Sheet','Datos2');
155
156 %Convertir la tabla a Matriz Numérica
157 Dat= table2array(Ex);
158 %Concentración del MF Inicial
159 MF=Dat(1,:);
160 MF_N=normalize(MF(1,:), 'range');

```

```

161 %Concetración del MeOH inicial
162 MeOH=Dat (2, :);
163 MeOH_N=normalize (MeOH (1, :), 'range');
164 %Calor del condensador
165 Q_L=Dat (3, :);
166 Q_LN=normalize (Q_L (1, :), 'range');
167 %Calor del condensador lateral
168 Q_R=Dat (4, :);
169 Q_RN=normalize (Q_R (1, :), 'range');
170 %Presión del sistema
171 p=Dat (5, :);
172 pN=normalize (p (1, :), 'range');
173 %Temperatura Feed 1
174 T_1=Dat (6, :);
175 T_1N=normalize (T_1 (1, :), 'range');
176 %Temperatura Feed 2
177 T_2=Dat (7, :);
178 T_2N=normalize (T_2 (1, :), 'range');
179 %Temperatura Feed 3
180 T_3=Dat (8, :);
181 T_3N=normalize (T_3 (1, :), 'range');
182 %Entradas
183 Input=[MF;MeOH;Q_R;Q_L;p;T_1;T_2;T_3];
184 %Salidas obtenidas en DWSIM
185 Out=Dat (9:10, :);
186 %Entradas normalizadas
187 InputN=[MF_N;MeOH_N;Q_RN;Q_LN;pN;T_1N;T_2N;T_3N];
188 % -----
189 %PropPred=net (Input)';
190 PropPred=net (EntradasF);
191 %Validación externa de las propiedades predichas
192 Valpred=net (Input);
193 %-----Presentación de resultados entrenamiento-----
194
195 %Concetración del ácido fórmico
196 %XAF_pred = (PropPred(:,1).*(XAF_max-XAF_min))+XAF_min;
197 XAF_pred = PropPred (1, :);
198 %Concetración del Methanol
199 %XMeOH_pred = (PropPred(:,2).*(XMeOH_max-XMeOH_min))+XMeOH_min;
200 XMeOH_pred = PropPred (2, :);
201 %Resultados desnormalizados
202 Salidas_verdaderas=[XAF_pred;XMeOH_pred]';
203 %-----Presentación de resultados validación externa-----
204 xAF_pred=Valpred (1, :);
205 xMeOH_pred=Valpred (2, :);
206 %Matriz de las salidas validadas externamente
207 outval=[xAF_pred;xMeOH_pred]';
208 %-----Gráficas de los resultados de predicción-----
209 x=linspace (0, 300, 300);
210 %Gráfica comparativa fracción molar del AF predicha
211 subplot (2,1,1),plot (x, Salidas (1, :), 'k');
212 hold on
213 subplot (2,1,1),plot (x, XAF_pred, 'b--o');
214 %Estética de la gráfica que presenta las soluciones
215 xlabel ('Número de pruebas')

```

```

216 ylabel('Fracción molar del AF')
217 %Identificación de las curvas en la gráfica
218 legend('XAF real','XAF predicha');
219 title("Predicción de la fracción molar del AF en entrenamiento")
220 xlabel('Número de pruebas','fontsize',10,'color','k');
221 ylabel('Fracción molar del AF','fontsize',10,'color','k');
222
223 %Gráfica fracción molar del MeOH predicha---
224 subplot(2,1,2),plot(x,Salidas(2,:), 'k');
225 hold on
226 subplot(2,1,2),plot(x,XMeOH_pred, 'b--o');
227 %Estética de la gráfica que presenta las soluciones
228 xlabel('Número de pruebas')
229 ylabel('Fracción molar del MeOH')
230 %Identificación de las curvas en la gráfica
231 legend('XMeOH real','XMeOH predicha');
232 title("Predicción de la fracción molar del MeOH el entrenamiento")
233 xlabel('Número de pruebas','fontsize',10,'color','k');
234 ylabel('Fracción molar del MeOH','fontsize',10,'color','k');
235
236 %-----Gráfica fracción molar del AF en la validación externa----
237 figure()
238 X=linspace(0,25,25);
239
240 %Gráfica comparativa fraccion molar del AF predicha
241
242 subplot(2,1,1),plot(X,Out(1,:), 'k');
243 hold on
244 subplot(2,1,1),plot(X,xAF_pred, 'b--o');
245
246 %Estética de la gráfica que presenta las soluciones
247 xlabel('Número de pruebas')
248 ylabel('Fracción molar del AF')
249 %Identificación de las curvas en la gráfica
250 legend('XAF real','XAF predicha');
251 title("Predicción fracción molar del AF en validación externa")
252 xlabel('Número de pruebas','fontsize',10,'color','k');
253 ylabel('Fracción molar del AF','fontsize',10,'color','k');
254
255 %Gráfica frcción molar del MeoH predicha---
256 subplot(2,1,2),plot(X,Out(2,:), 'k');
257 hold on
258 subplot(2,1,2),plot(X,xMeOH_pred, 'b--o');
259 %Estética de la gráfica que presenta las soluciones
260 xlabel('Número de pruebas')
261 ylabel('Fracción molar del MeOH')
262 %Identificación de las curvas en la gráfica
263 legend('XMeOH real','XMeOH predicha');
264 title("Predicción fracción molar del MeOH en validación externa")
265 xlabel('Fracción molar del MeOH','fontsize',10,'color','k');
266 ylabel('Número de pruebas','fontsize',10,'color','k');

```

Realizado por: Bayas, A.,2023.

ANEXO D: ERRORES PORCENTUALES REGISTRADOS EN EL ADIESTRAMIENTO DE LA RNA.

Predicción N°	Salidas de la Red Neuronal Artificial					
	X AF (Experimental)	XAF (Predicho)	% Error	XMeOH (Experimental)	XMeOH (Predicho)	% Error
1	0.5840	0.6046	3.5172	0.8892	0.8915	0.2610
2	0.3772	0.4021	6.6010	0.9118	0.8945	1.8906
3	0.5746	0.5458	5.0020	0.8913	0.8567	3.8907
4	0.5692	0.5736	0.7595	0.7939	0.8400	5.8030
5	0.8416	0.7250	13.8563	0.6872	0.6816	0.8042
6	0.4004	0.4151	3.6781	0.8671	0.8657	0.1693
7	0.4999	0.5128	2.5700	0.8717	0.8578	1.5959
8	0.1396	0.1102	21.0616	0.9041	0.8396	7.1308
9	0.6645	0.6335	4.6610	0.7714	0.7777	0.8188
10	0.7206	0.6895	4.3184	0.8837	0.8794	0.4789
11	0.7277	0.7449	2.3729	0.8919	0.9065	1.6401
12	0.5003	0.5131	2.5734	0.8745	0.8782	0.4304
13	0.5129	0.5023	2.0716	0.8826	0.8533	3.3154
14	0.3686	0.3874	5.1091	0.9123	0.9003	1.3205
15	0.7717	0.8180	5.9964	0.8801	0.8689	1.2796
16	0.4902	0.6253	27.5698	0.8799	0.8538	2.9634
17	0.3833	0.4191	9.3321	0.8754	0.8715	0.4422
18	0.6171	0.5813	5.8034	0.7935	0.8044	1.3691
19	0.8167	0.8305	1.6810	0.7453	0.7533	1.0657
20	0.8620	0.8363	2.9772	0.8689	0.8456	2.6827
21	0.3043	0.2789	8.3690	0.8840	0.8994	1.7459
22	0.5618	0.5593	0.4499	0.7831	0.8186	4.5424
23	0.2913	0.5008	71.9109	0.8381	0.8363	0.2230
24	0.6504	0.6150	5.4417	0.8843	0.8832	0.1254
25	0.5882	0.5150	12.4473	0.8333	0.8909	6.9198
26	0.7056	0.6966	1.2836	0.8140	0.8018	1.5020
27	0.8148	0.8326	2.1844	0.8474	0.8170	3.5837
28	0.8406	0.8263	1.6993	0.8144	0.8312	2.0623
29	0.8727	0.8737	0.1160	0.7648	0.7881	3.0457
30	0.8705	0.8773	0.7782	0.8344	0.8025	3.8266
31	0.3048	0.3227	5.8654	0.8055	0.8123	0.8365
32	0.7902	0.8297	5.0047	0.6753	0.6997	3.6235
33	0.7468	0.7594	1.6791	0.9102	0.9254	1.6640
34	0.8668	0.8561	1.2295	0.8102	0.7683	5.1682
35	0.3862	0.4182	8.2896	0.7958	0.7886	0.9056
36	0.8104	0.8725	7.6560	0.6963	0.7854	12.8049

37	0.1537	0.1530	0.4864	0.7989	0.8258	3.3637
38	0.5442	0.5790	6.3914	0.7513	0.7343	2.2635
39	0.7390	0.6671	9.7314	0.7211	0.7942	10.1291
40	0.8225	0.8110	1.3993	0.8258	0.8202	0.6765
41	0.8237	0.8719	5.8479	0.8559	0.8589	0.3479
42	0.3980	0.3924	1.4182	0.9171	0.8988	1.9902
43	0.6619	0.6519	1.5062	0.9240	0.8619	6.7233
44	0.4236	0.4826	13.9164	0.8991	0.8871	1.3297
45	0.4830	0.5053	4.6200	0.9141	0.8952	2.0579
46	0.7988	0.7616	4.6630	0.7796	0.7503	3.7657
47	0.2811	0.3055	8.6615	0.8919	0.9044	1.4109
48	0.4817	0.4847	0.6376	0.9067	0.8769	3.2852
49	0.6378	0.6511	2.0963	0.8627	0.8812	2.1441
50	0.2518	0.2735	8.6137	0.9167	0.8738	4.6812
51	0.8898	0.9147	2.7900	0.8383	0.8418	0.4206
52	0.5996	0.5834	2.7080	0.7681	0.7142	7.0220
53	0.4532	0.6225	37.3757	0.8464	0.8381	0.9751
54	0.5937	0.5334	10.1569	0.9089	0.9230	1.5472
55	0.8581	0.8757	2.0508	0.7978	0.7842	1.7043
56	0.6867	0.7070	2.9573	0.7487	0.7633	1.9476
57	0.4901	0.5055	3.1301	0.2515	0.7802	210.1865
58	0.8209	0.7979	2.7999	0.8337	0.8863	6.3072
59	0.8615	0.9169	6.4362	0.7953	0.8431	6.0088
60	0.7112	0.7755	9.0385	0.8329	0.8283	0.5577
61	0.8098	0.8354	3.1620	0.8282	0.8125	1.9049
62	0.6115	0.6289	2.8557	0.9168	0.9028	1.5200
63	0.1434	0.1625	13.3009	0.8978	0.8823	1.7259
64	0.1652	0.1669	1.0102	0.8841	0.8672	1.9181
65	0.5328	0.4913	7.8030	0.7524	0.7617	1.2299
66	0.2128	0.2036	4.3016	0.8928	0.8895	0.3676
67	0.9000	0.7875	12.5006	0.6317	0.7915	25.3109
68	0.1902	0.1914	0.6449	0.7870	0.7939	0.8796
69	0.3179	0.2964	6.7766	0.8890	0.8914	0.2667
70	0.6386	0.6639	3.9593	0.9086	0.8861	2.4827
71	0.4851	0.4812	0.7955	0.8105	0.8589	5.9662
72	0.8177	0.8003	2.1323	0.8632	0.8861	2.6529
73	0.8458	0.8329	1.5208	0.7584	0.7858	3.6214
74	0.6475	0.5896	8.9494	0.9474	0.8945	5.5895
75	0.1616	0.1713	6.0250	0.7693	0.7810	1.5251
76	0.1257	0.1418	12.8036	0.8952	0.9079	1.4214
77	0.2764	0.2956	6.9514	0.8956	0.9078	1.3663
78	0.6987	0.7068	1.1469	0.8619	0.8561	0.6648
79	0.3314	0.2732	17.5789	0.8954	0.8661	3.2758
80	0.5279	0.5447	3.1812	0.8079	0.8985	11.2120
81	0.5720	0.6196	8.3082	0.8915	0.9003	0.9876

82	0.9230	0.9061	1.8322	0.8279	0.8012	3.2263
83	0.6014	0.6473	7.6208	0.9021	0.8803	2.4088
84	0.1865	0.1282	31.2549	0.8323	0.7996	3.9324
85	0.5365	0.4676	12.8458	0.8662	0.9124	5.3316
86	0.5319	0.5552	4.3872	0.8646	0.9089	5.1231
87	0.9036	0.8819	2.4101	0.8312	0.8608	3.5596
88	0.1760	0.1292	26.5811	0.8766	0.8874	1.2416
89	0.8028	0.7872	1.9397	0.8922	0.8890	0.3630
90	0.6758	0.7289	7.8607	0.8181	0.8068	1.3828
91	0.3695	0.3403	7.8873	0.7780	0.8103	4.1426
92	0.4987	0.5228	4.8161	0.9024	0.8796	2.5247
93	0.8844	0.8826	0.2101	0.8449	0.8390	0.7063
94	0.7160	0.6055	15.4382	0.7565	0.8249	9.0344
95	0.7080	0.5919	16.3923	0.6593	0.6237	5.4004
96	0.7611	0.6379	16.1922	0.6412	0.6957	8.4854
97	0.6687	0.6852	2.4672	0.8613	0.8573	0.4586
98	0.6173	0.6181	0.1170	0.9151	0.8986	1.8007
99	0.6156	0.5619	8.7299	0.8844	0.8952	1.2255
100	0.8031	0.7258	9.6222	0.8839	0.8342	5.6227
101	0.6587	0.6564	0.3402	0.6962	0.6450	7.3523
102	0.6651	0.6563	1.3120	0.7658	0.7666	0.1081
103	0.5875	0.5491	6.5254	0.8020	0.8389	4.6075
104	0.4685	0.4806	2.5828	0.8876	0.8891	0.1711
105	0.6258	0.6372	1.8346	0.8905	0.9001	1.0781
106	0.5945	0.5462	8.1223	0.9205	0.9462	2.7881
107	0.4352	0.4167	4.2491	0.8815	0.8784	0.3462
108	0.7423	0.7582	2.1451	0.9114	0.9254	1.5306
109	0.8493	0.7945	6.4516	0.8416	0.8288	1.5154
110	0.7007	0.7339	4.7392	0.7963	0.8593	7.8996
111	0.8773	0.8799	0.2906	0.7916	0.7863	0.6625
112	0.8312	0.8238	0.8842	0.8548	0.7857	8.0761
113	0.2711	0.2370	12.5954	0.8713	0.8506	2.3868
114	0.3595	0.3578	0.4638	0.9017	0.8696	3.5670
115	0.2408	0.2440	1.3312	0.9088	0.9255	1.8436
116	0.1085	0.1214	11.8672	0.8011	0.7881	1.6165
117	0.1736	0.2190	26.1919	0.8032	0.8445	5.1479
118	0.2875	0.2753	4.2666	0.8836	0.8800	0.4103
119	0.6341	0.6247	1.4824	0.7293	0.7284	0.1184
120	0.4744	0.5007	5.5449	0.7844	0.7946	1.3086
121	0.2180	0.2517	15.4715	0.8894	0.8886	0.0974
122	0.5814	0.5938	2.1320	0.8455	0.8704	2.9450
123	0.8138	0.8497	4.4071	0.8842	0.9153	3.5147
124	0.8306	0.7984	3.8711	0.9016	0.8962	0.5959
125	0.6177	0.6456	4.5241	0.8768	0.8710	0.6535
126	0.1121	0.1258	12.2869	0.8813	0.8677	1.5427

127	0.6143	0.6235	1.4851	0.8570	0.8473	1.1319
128	0.4370	0.4086	6.5152	0.8964	0.8721	2.7071
129	0.7848	0.8161	3.9857	0.7036	0.7585	7.8046
130	0.4292	0.4018	6.4018	0.9163	0.8748	4.5326
131	0.6649	0.6799	2.2638	0.8914	0.9083	1.9030
132	0.6330	0.6516	2.9453	0.7918	0.7675	3.0678
133	0.5453	0.5052	7.3676	0.7779	0.7729	0.6498
134	0.3059	0.2960	3.2217	0.8782	0.8813	0.3497
135	0.7625	0.7511	1.4936	0.9095	0.9108	0.1424
136	0.7837	0.7495	4.3699	0.8784	0.9094	3.5319
137	0.4671	0.5012	7.2888	0.7478	0.8712	16.5077
138	0.7037	0.7494	6.4834	0.9159	0.8856	3.3068
139	0.1817	0.2170	19.4105	0.8561	0.8880	3.7295
140	0.5858	0.5651	3.5336	0.9243	0.9026	2.3435
141	0.4202	0.3762	10.4687	0.8966	0.9051	0.9498
142	0.5067	0.5758	13.6506	0.8897	0.9099	2.2615
143	0.7192	0.8080	12.3439	0.7595	0.8211	8.1009
144	0.6502	0.6061	6.7732	0.8799	0.8777	0.2532
145	0.2518	0.1819	27.7717	0.8596	0.8940	4.0056
146	0.2363	0.2469	4.4918	0.9211	0.9200	0.1234
147	0.3684	0.4463	21.1676	0.7628	0.7497	1.7207
148	0.6401	0.6888	7.6087	0.9126	0.8859	2.9267
149	0.8676	0.8742	0.7564	0.8932	0.9059	1.4240
150	0.3180	0.2471	22.2954	0.8745	0.8714	0.3610
151	0.3229	0.3583	10.9504	0.8687	0.8608	0.9114
152	0.4035	0.4016	0.4825	0.9105	0.9111	0.0663
153	0.4392	0.4180	4.8354	0.8718	0.8381	3.8688
154	0.1811	0.1635	9.7137	0.8645	0.8913	3.0938
155	0.7479	0.7937	6.1275	0.8511	0.8356	1.8148
156	0.2387	0.2709	13.4904	0.7956	0.7481	5.9707
157	0.4949	0.5826	17.7317	0.7664	0.7760	1.2515
158	0.2934	0.2828	3.6168	0.8842	0.8773	0.7755
159	0.4899	0.4666	4.7570	0.8879	0.8931	0.5934
160	0.7173	0.6814	5.0101	0.7519	0.7396	1.6360
161	0.3283	0.3726	13.4938	0.8715	0.8691	0.2729
162	0.5658	0.5809	2.6702	0.8859	0.8766	1.0510
163	0.9117	0.9104	0.1462	0.8376	0.8297	0.9419
164	0.3439	0.3178	7.5865	0.8814	0.9270	5.1729
165	0.7731	0.7475	3.3051	0.8562	0.8724	1.8991
166	0.3221	0.2891	10.2632	0.8733	0.9044	3.5617
167	0.3865	0.7252	87.6407	0.9086	0.8967	1.3115
168	0.3256	0.3094	4.9579	0.8986	0.9084	1.0800
169	0.5067	0.4991	1.5000	0.7827	0.8454	8.0147
170	0.4577	0.4804	4.9510	0.8817	0.8517	3.4005
171	0.2217	0.2711	22.2919	0.8677	0.9150	5.4513

172	0.5494	0.5398	1.7543	0.7632	0.7185	5.8601
173	0.6252	0.6156	1.5328	0.8898	0.8541	4.0088
174	0.6757	0.6642	1.6949	0.8692	0.8598	1.0878
175	0.2937	0.3098	5.4899	0.9035	0.9086	0.5621
176	0.8006	0.7888	1.4719	0.8893	0.8722	1.9288
177	0.6803	0.6925	1.7936	0.8663	0.8634	0.3308
178	0.5300	0.6082	14.7616	0.8915	0.7900	11.3862
179	0.4413	0.3955	10.3798	0.8414	0.8222	2.2861
180	0.1986	0.1641	17.3842	0.9123	0.8848	3.0082
181	0.8402	0.7320	12.8817	0.7288	0.8265	13.4103
182	0.8458	0.8688	2.7157	0.7912	0.8018	1.3338
183	0.8035	0.7656	4.7113	0.7622	0.7546	1.0016
184	0.1015	0.1160	14.2120	0.8891	0.8953	0.6928
185	0.5505	0.4688	14.8412	0.7376	0.7868	6.6809
186	0.7959	0.8262	3.8146	0.8671	0.7474	13.8091
187	0.1640	0.1742	6.2214	0.8973	0.8755	2.4341
188	0.6627	0.6752	1.8813	0.7900	0.7775	1.5847
189	0.7782	0.8426	8.2676	0.8117	0.8256	1.7144
190	0.8131	0.7771	4.4304	0.8362	0.8607	2.9390
191	0.4646	0.4385	5.6305	0.8817	0.9207	4.4165
192	0.2163	0.2720	25.7629	0.8694	0.8812	1.3567
193	0.2048	0.2191	6.9946	0.8081	0.8245	2.0270
194	0.6750	0.6800	0.7543	0.7929	0.8073	1.8243
195	0.8362	0.8289	0.8676	0.8703	0.8980	3.1773
196	0.5122	0.5565	8.6552	0.9030	0.9106	0.8378
197	0.3766	0.3804	1.0021	0.8156	0.8075	0.9947
198	0.5767	0.5887	2.0803	0.8979	0.8785	2.1646
199	0.5359	0.5974	11.4782	0.8907	0.8946	0.4318
200	0.1951	0.1719	11.8824	0.9109	0.8820	3.1695
201	0.6029	0.5885	2.3937	0.8886	0.8865	0.2362
202	0.3172	0.3112	1.8870	0.8799	0.8174	7.0925
203	0.9100	0.9038	0.6860	0.8383	0.8371	0.1443
204	0.7670	0.7316	4.6130	0.8910	0.8905	0.0478
205	0.2464	0.2453	0.4546	0.8797	0.9146	3.9582
206	0.8495	0.8834	3.9904	0.8376	0.8552	2.0990
207	0.2477	0.2003	19.1276	0.9102	0.9202	1.0989
208	0.7433	0.7341	1.2434	0.8946	0.8929	0.1876
209	0.7141	0.6915	3.1648	0.6372	0.6541	2.6413
210	0.8461	0.8469	0.0865	0.7658	0.8173	6.7211
211	0.3454	0.2647	23.3787	0.8879	0.9187	3.4630
212	0.7321	0.7345	0.3386	0.9041	0.8123	10.1573
213	0.8818	0.8480	3.8329	0.8558	0.8837	3.2509
214	0.6930	0.7525	8.5977	0.8882	0.8335	6.1665
215	0.2517	0.0723	71.2611	0.8438	0.9000	6.6647
216	0.8190	0.8406	2.6371	0.8011	0.8071	0.7485

217	0.9093	0.9186	1.0208	0.8316	0.8773	5.5012
218	0.6889	0.7979	15.8208	0.4623	0.7198	55.7051
219	0.8161	0.8102	0.7225	0.7091	0.6984	1.5049
220	0.6314	0.6774	7.2912	0.6745	0.7109	5.3993
221	0.5271	0.4358	17.3193	0.8889	0.8805	0.9487
222	0.8507	0.8553	0.5517	0.8964	0.8821	1.5930
223	0.4554	0.4782	4.9994	0.9082	0.8651	4.7528
224	0.3599	0.3599	0.0215	0.8961	0.8881	0.8946
225	0.6753	0.6353	5.9310	0.8827	0.8974	1.6616
226	0.3925	0.3261	16.9210	0.8891	0.8412	5.3873
227	0.6970	0.7385	5.9636	0.8772	0.8553	2.4962
228	0.7037	0.7063	0.3760	0.8902	0.8879	0.2529
229	0.6564	0.6440	1.8920	0.7345	0.7585	3.2619
230	0.2480	0.2918	17.6512	0.9128	0.8793	3.6729
231	0.1988	0.1672	15.8782	0.9322	0.8636	7.3620
232	0.3833	0.2210	42.3323	0.8828	0.8843	0.1653
233	0.3532	0.2684	24.0004	0.8630	0.8796	1.9248
234	0.5543	0.5738	3.5281	0.8549	0.8726	2.0735
235	0.8144	0.8196	0.6416	0.7267	0.7607	4.6717
236	0.6959	0.6535	6.0854	0.3133	0.5471	74.6386
237	0.1450	0.1404	3.1447	0.7755	0.7697	0.7496
238	0.4137	0.3771	8.8543	0.8963	0.8722	2.6870
239	0.5943	0.6026	1.4028	0.8679	0.8827	1.7099
240	0.1499	0.1478	1.3655	0.7635	0.7764	1.6940
241	0.6545	0.6326	3.3357	0.7750	0.7964	2.7560
242	0.8492	0.8604	1.3252	0.8366	0.8411	0.5406
243	0.6276	0.5383	14.2385	0.3913	0.7802	99.3757
244	0.4418	0.4215	4.5944	0.7834	0.8268	5.5330
245	0.3938	0.3890	1.2268	0.8847	0.8464	4.3297
246	0.6542	0.5726	12.4736	0.8296	0.9042	8.9855
247	0.8874	0.8426	5.0452	0.8944	0.8715	2.5561
248	0.4393	0.4655	5.9632	0.7842	0.8024	2.3190
249	0.5204	0.5921	13.7798	0.8651	0.8305	4.0084
250	0.5678	0.5605	1.2874	0.8896	0.9167	3.0392
251	0.9511	0.8933	6.0751	0.7798	0.8123	4.1635
252	0.5930	0.6257	5.5183	0.7648	0.7999	4.5833
253	0.1407	0.1233	12.3844	0.8663	0.8875	2.4399
254	0.1726	0.1965	13.8270	0.7976	0.7878	1.2278
255	0.8319	0.7489	9.9762	0.8502	0.7820	8.0196
256	0.0752	0.0945	25.6060	0.8963	0.8969	0.0671
257	0.6231	0.6422	3.0649	0.7782	0.7349	5.5571
258	0.5740	0.5983	4.2422	0.7372	0.8183	11.0072
259	0.6379	0.6166	3.3483	0.8216	0.8070	1.7821
260	0.5205	0.4079	21.6472	0.6859	0.8630	25.8206
261	0.2894	0.2751	4.9352	0.8979	0.8502	5.3193

262	0.5558	0.5416	2.5573	0.8699	0.8681	0.2122	
263	0.8977	0.2582	71.2397	0.6921	0.8567	23.7887	
264	0.3773	0.3711	1.6534	0.9064	0.8615	4.9581	
265	0.1325	0.1972	48.7749	0.7605	0.7673	0.8989	
266	0.7602	0.7518	1.1037	0.8243	0.8626	4.6479	
267	0.8011	0.7517	6.1690	0.8606	0.8537	0.8025	
268	0.6550	0.6391	2.4342	0.6518	0.6967	6.8955	
269	0.3130	0.2948	5.8013	0.8835	0.8696	1.5740	
270	0.7459	0.7407	0.6909	0.7962	0.7728	2.9303	
271	0.6080	0.5786	4.8364	0.9705	0.9175	5.4585	
272	0.6980	0.7423	6.3474	0.8659	0.8215	5.1329	
273	0.4082	0.4141	1.4357	0.7803	0.8320	6.6182	
274	0.6034	0.6051	0.2792	0.8540	0.8238	3.5391	
275	0.4067	0.4251	4.5294	0.7986	0.7855	1.6415	
276	0.1280	0.1628	27.1626	0.8889	0.8945	0.6379	
277	0.6617	0.6427	2.8780	0.9051	0.9175	1.3710	
278	0.7160	0.7160	0.0033	0.8290	0.8193	1.1783	
279	0.9391	0.8771	6.6082	0.9542	0.9189	3.6977	
280	0.2186	0.1689	22.7646	0.8868	0.8771	1.0968	
281	0.6260	0.6695	6.9427	0.8630	0.8767	1.5851	
282	0.5113	0.5353	4.6980	0.8868	0.8695	1.9505	
283	0.5444	0.5565	2.2322	0.8779	0.8897	1.3412	
284	0.6123	0.4359	28.8004	0.8431	0.8923	5.8245	
285	0.9109	0.8440	7.3385	0.7217	0.7397	2.4855	
286	0.8049	0.8212	2.0276	0.7181	0.7322	1.9642	
287	0.6554	0.6301	3.8528	0.7868	0.7797	0.9051	
288	0.7002	0.6750	3.6024	0.7822	0.7531	3.7169	
289	0.8158	0.8393	2.8699	0.8744	0.8003	8.4748	
290	0.5556	0.5385	3.0753	0.7694	0.7940	3.1974	
291	0.3071	0.3596	17.0877	0.8957	0.8971	0.1614	
292	0.2774	0.2251	18.8550	0.9154	0.9076	0.8450	
293	0.7597	0.8116	6.8272	0.7708	0.7503	2.6508	
294	0.4337	0.4190	3.3891	0.7481	0.8515	13.8143	
295	0.2991	0.2943	1.5925	0.8795	0.8801	0.0720	
296	0.3699	0.3645	1.4775	0.7867	0.7912	0.5681	
297	0.4266	0.4277	0.2361	0.9124	0.9242	1.2901	
298	0.4963	0.4980	0.3368	0.7841	0.8083	3.0790	
299	0.7565	0.7392	2.2837	0.7810	0.7717	1.1858	
300	0.5692	0.5979	5.0326	0.8277	0.9133	10.3469	
Error porcentual promedio (%)			7.9189	Error porcentual promedio (%)			4.6344

Realizado por: Bayas, A., 2023.

ANEXO E: ERRORES PORCENTUALES REGISTRADOS EN LA VALIDACIÓN EXTERNA DE LA RNA.

N° Predicción	Salidas de la Red Neuronal Artificial					
	XAF (Experimental)	XAF (Predicho)	Error (%)	XMeOH (Experimental)	XMeOH (Predicho)	Error (%)
1	0.8165	0.7699	5.7134	0.8966	0.8750	2.4138
2	0.8592	0.8277	3.6684	0.8095	0.8084	0.1411
3	0.1746	0.1856	6.2823	0.8913	0.8933	0.2198
4	0.5778	0.5876	1.6948	0.8946	0.8930	0.1842
5	0.7437	0.7602	2.2208	0.8783	0.8556	2.5791
6	0.3058	0.4316	41.1283	0.8915	0.9484	6.3852
7	0.217	0.2320	6.9040	0.8933	0.8986	0.5910
8	0.3488	0.3614	3.6067	0.8923	0.9124	2.2557
9	0.5962	0.6246	4.7579	0.8946	0.8406	6.0416
10	0.7261	0.7200	0.8381	0.8983	0.9032	0.5484
11	0.7309	0.7291	0.2529	0.8821	0.8464	4.0467
12	0.822	0.8043	2.1485	0.8453	0.8281	2.0352
13	0.6597	0.6629	0.4804	0.8545	0.8072	5.5335
14	0.5775	0.6081	5.2918	0.8968	0.8583	4.2895
15	0.4365	0.5341	22.3542	0.8932	0.9259	3.6647
16	0.5649	0.5921	4.8144	0.8936	0.8909	0.3038
17	0.4953	0.5396	8.9426	0.8851	0.8170	7.6995
18	0.5004	0.5306	6.0322	0.8943	0.9178	2.6259
19	0.7401	0.6967	5.8630	0.8807	0.8787	0.2275
20	0.6104	0.6229	2.0510	0.8942	0.8999	0.6351
21	0.3678	0.4020	9.2909	0.8936	0.9045	1.2215
22	0.4028	0.4995	24.0163	0.7783	0.8598	10.4763
23	0.6802	0.6974	2.5274	0.8883	0.8443	4.9509
24	0.5558	0.5599	0.7398	0.8969	0.9152	2.0425
25	0.3386	0.3824	12.9246	0.8915	0.8293	6.9817
	Error Porcentual promedio (%)		7.3818	Error Porcentual promedio (%)		3.1238

Realizado por: Bayas, A., 2023.



esPOCH

**Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL**

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 20/03/2023

INFORMACIÓN DEL AUTOR
Nombres – Apellidos: Luis Alexander Bayas Garcés
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniero Químico
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Rafael Inty Salto Hidalgo

0639-DBRA-UPT-2023