



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.  
Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

“MODELADO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE  
HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO ACUOSO DE  
GLICEROL UTILIZANDO REDES NEURONALES  
ARTIFICIALES”

Tesis que presenta

ING. YASIEL SCULL GUERRA

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2022

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.*  
*POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE*



**DECLARACIÓN DE PROPIEDAD**

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: \_\_\_\_\_

Ing. Yasiel Scull Guerra

Mérida, Yucatán, México, a 28 de febrero de 2022

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Yasiel Scull Guerra titulado “**Modelado del proceso de obtención de hidrógeno mediante reformado acuoso de glicerol utilizando redes neuronales artificiales**”, fue realizado en la Unidad Energía Renovable, Laboratorio de síntesis del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C bajo la dirección de la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro y codirector de tesis Dr. Manuel Israel Flotas Bañuelos perteneciente a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Atentamente



---

Dra. Cecilia Hernández Zepeda

Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, 2022

## AGRADECIMIENTOS

- ✓ Quisiera agradecer al CONACYT por otorgarme la beca No. 1014332 para la realización de mis estudios de Maestría en Ciencias en Energías Renovables.
- ✓ Al CONACYT por el apoyo recibido a través del Proyecto Consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE) No. 254667 de la Convocatoria CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética 2014-01 para el financiamiento de los materiales necesarios para el trabajo de investigación.
- ✓ Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado rodeado de un personal académico de excelencia y unas instalaciones magníficas.
- ✓ Al laboratorio de Síntesis de la Unidad Energía Renovable por permitirme utilizar todos los equipos y recursos necesarios para la realización de mi investigación.
- ✓ A los directores de esta tesis, la Dra. Daniella Pacheco Catalán y el Dr. Manuel Israel Flota Bañuelos, a mis asesores, el Dr. Juan Carlos Chavarría y el Dr. Bassam Alí, por su paciencia enorme, su ayuda incondicional y todo el tiempo brindado.
- ✓ A todo el personal técnico académico en especial al Ing. Alfredo Ávila por haberme apoyado en las actividades del laboratorio y al MSc. Santiago Duarte Arando por su apoyo en el manejo del analizador de gases.
- ✓ A mis compañeros del Posgrado en Energía Renovable por estar siempre presentes y listos para ayudar.
- ✓ A mi familia por ser los principales promotores de mis sueños, por confiar y creer en mis expectativas, por enseñarme los valores y principios que forjaron quien soy hoy.

## **DEDICATORIA**

*A mi madre, que a pesar de todos los obstáculos siempre me ha guiado por el camino correcto para ser mejor cada día.*

## ÍNDICE

LISTADO DE TABLAS .....	ii
LISTADO DE FIGURAS .....	iii
LISTADO DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	iv
RESUMEN .....	vi
ABSTRACT .....	vii
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVO GENERAL .....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
HIPÓTESIS.....	3
CAPÍTULO 1 .....	4
ANTECEDENTES .....	4
1.1 Reactores químicos. Reactor tubular continuo de lecho fijo .....	9
1.2 Glicerol.....	10
1.3 Hidrógeno como vector energético.....	12
1.4 Reacción de intercambio agua-gas (“Water-Gas Shift”) .....	12
1.5 Reformado en fase acuosa .....	13
CAPÍTULO 2 .....	16
REDES NEURONALES ARTIFICIALES .....	16
2.1 Fundamentos de redes neuronales artificiales .....	16
2.2 Descripción de la red neuronal.....	18
2.3 Arquitectura de una red neuronal .....	21
2.4 Proceso de aprendizaje de una red neuronal artificial .....	23
2.5 Algoritmos de aprendizaje “Back-propagation” .....	23
2.6 Matlab® aplicado a RNAs .....	25
CAPÍTULO 3 .....	27
MATERIALES Y MÉTODOS .....	27
3.1 Equipo experimental.....	27
3.2 Funcionamiento de la unidad Microactivity Reference.....	28
3.3 Analizador portátil de Biogás y Syngas .....	31
3.4 Catalizador y reactivos para el APR .....	32
3.5 Desarrollo de las reacciones químicas .....	33
3.6 Desarrollo del modelo de RNAs .....	35
3.7 Elaboración de la base de datos .....	36

3.8	Desarrollo y evaluación del modelo RNA .....	39
3.9	Comparación estadística .....	40
CAPÍTULO 4 .....		42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		42
4.1	Actividad experimental .....	42
4.2	Determinación del modelo de RNA óptimo.....	45
4.3	Validación del modelo de redes neuronales artificiales para el modelado del proceso de reformado en fase acuosa de glicerol.....	52
CONCLUSIONES .....		62
PERSPECTIVAS.....		64
BIBLIOGRAFÍA .....		65

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1	Comparación del uso de modelos de RNAs en diferentes trabajos de investigación. ..	8
Tabla 2.1	Algoritmos de entrenamiento “Back-propagation” .....	25
Tabla 3.1	Parámetros de operación para cada reacción.....	34
Tabla 3.2	Variables de entrada y salida empleados en el modelado .....	38
Tabla 4.1	Evaluación de diversas arquitecturas aplicando el algoritmo Levenberg Marquardt.	48
Tabla 4.2	Pesos del modelo-óptimo de RNA desarrollado.....	51
Tabla 4.3	Bias obtenidos del modelo óptimo de RNA desarrollado.....	52
Tabla 4.4	Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 270°C .....	54
Tabla 4.5	Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 266 °C .....	55
Tabla 4.6	Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 262 °C .....	56
Tabla 4.7	Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 258 °C .....	57
Tabla 4.8	Datos experimentales no utilizados en la fase de entrenamiento y datos simulados por el modelo RNA a T= 262 °C .....	58

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1	Fórmula estructural del glicerol o 1,2,3 propanotriol [23].....	11
Figura 2.1	Estructura de neurona biológica [37]. .....	18
Figura 2.2	Modelo simplificado de una RNA [63]. .....	19
Figura 2.3	RNA básica con R entradas [39].....	20
Figura 2.4	Algunas funciones de activación [41].....	21
figura 2.5	Arquitectura de una red neuronal: a) red monocapa, “feedforward” y completamente conectada, b) red multicapa, “feedback” y parcialmente conectada.....	22
Figura 2.6	Estructura de un algoritmo “Back-propagation” [43].....	24
Figura 3.1	Interfaz del sistema de reacción automatizado Microactivity Reference .....	27
Figura 3.2	Reactor catalítico tubular de lecho fijo y flujo continuo.....	28
Figura 3.3	Microactivity Reference [64] .....	29
Figura 3.4	Bomba de tipo jeringa serie D Teledyne ISCO .....	30
Figura 3.5	Analizador portátil ETG.....	32
Figura 3.6	Preparación del catalizador .....	33
Figura 3.7	Metodología para la obtención del modelo de RNAs. ....	37
Figura 3.8	Procedimiento para la obtención de la arquitectura de la red neuronal óptima .....	39
Figura 4.1	Rendimiento de hidrógeno en función del tiempo de estabilización para las 4 reacciones.....	42
Figura 4.2	Rendimiento de los gases producidos a 270 °C y 62 bar.....	43
Figura 4.3	Rendimiento de los gases producidos a 266 °C y 60,5 bar.....	44
Figura 4.4	Rendimiento de los gases producidos a 262 °C y 59 bar.....	44
Figura 4.5	Rendimiento de los gases producidos a 258 °C y 57,5 bar.....	45
Figura 4.6	Comportamiento Error Cuadrático Medio.....	46
Figura 4.7	Comportamiento Coeficiente de determinación .....	46
Figura 4.8	Comportamiento Error Porcentual Medio Absoluto .....	47
Figura 4.9	Arquitectura óptima para el modelado del proceso de reformado en fase acuosa de glicerol.....	49
Figura 4.10	Mejor Ajuste lineal para datos experimentales y datos simulados por la RNA .....	50
Figura 4.11	Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 270 °C .....	54
Figura 4.12	Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 266 °C .....	55
Figura 4.13	Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 262 °C.....	56
Figura 4.14	Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 258 °C.....	57



Figura 4.15 Comparación de datos experimentales no utilizados en la fase de entrenamiento y datos simulados por el modelo RNA a T= 262 °C..... 59

### LISTADO DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AC.....	Carbón activado
APR.....	Reformado en fase acuosa
BP.....	“Back-propagation of error”
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> .....	Glicerol
°C.....	Grados Celsius
CO <sub>2</sub> .....	Dióxido de carbono
CO.....	Monóxido de Carbono
CH <sub>4</sub> .....	Metano
EP.....	Elemento procesador
f.....	Función de transferencia
H <sub>2</sub> .....	Hidrógeno
l.....	Número de iteraciones
Ir.....	Iridio
Matlab®.....	Mathworks
MAPE.....	Error medio porcentual
MLPNN.....	Modelo de red neuronal de perceptrón de múltiples capas.
n.....	Entrada neta
N.....	Número de neuronas en la capa oculta
OH.....	Hidróxido
Pd.....	Paladio
Pt.....	Platino

RMSE..... Error cuadrático medio  
RNAs..... Redes neuronales artificiales  
Rh..... Radio  
Ru..... Rutenio  
R<sup>2</sup>..... Coeficiente de determinación  
t.....Tiempo  
T.....Temperatura  
UER..... Unidad Energía Renovable  
WHSV..... Velocidad especial en peso  
WGS..... Water Gas Shift  
w.....Peso

## RESUMEN

En el presente trabajo se utilizó un esquema basado en redes neuronales artificiales para modelar el comportamiento de las variables principales durante el proceso de estabilización de la reacción de reformado de glicerol en fase acuosa. En un sistema de reacción automatizado Microactivity Reference se realizaron 4 reacciones para conformar la base de datos experimental necesaria para el entrenamiento, validación y prueba de la red neuronal. Se entrenaron varias arquitecturas de tres capas utilizando la caja de herramientas destinada a redes neuronales del software Matlab®, versión 2017. Se escogieron como variables de entrada el tiempo y la temperatura mientras que las variables de salida fueron los rendimientos de los gases CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.

Para el proceso de optimización de la red neuronal se utilizó el algoritmo de aprendizaje de retro-propagación Levenberg-Marquardt junto con las funciones tangente hiperbólica sigmoidea y la función lineal. El mejor ajuste de regresión lineal se obtuvo usando 12 neuronas en la capa oculta con lo cual fue posible predecir los rendimientos de los gases del proceso con gran eficiencia ( $R^2=0,997$ ). Una buena precisión mostró el modelo con un Error Porcentual Medio Absoluto de 3,16 % y un Error Cuadrático Medio de 0,01842. Todas las salidas simuladas por el modelo de redes neuronales fueron analizadas estadísticamente y comparadas con los datos obtenidos en el laboratorio experimentalmente. Con los resultados obtenidos se puede utilizar el modelo desarrollado para la estimación de las salidas del reformado en fase acuosa de glicerol durante la fase de estabilización del catalizador a diferentes condiciones de operación.

## ABSTRACT

In the present work, a scheme based on artificial neural networks was used to model the behavior of the main variables during the stabilization process of the glycerol reforming reaction in the aqueous phase. In a Microactivity Reference automated reaction system, 4 reactions were carried out to form the experimental database necessary for the training, validation and testing of the neural network. Several three-layer architectures were trained using the toolbox for neural networks of the Matlab® software, version 2017. Time and temperature were chosen as input variables while the output variables were the yields of the gases CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. For the neural network optimization process, the Levenberg-Marquardt “Back-propagation” learning algorithm was used together with the Sigmoid Hyperbolic Tangent functions and the linear function. The best fit of linear regression was obtained using 12 neurons in the hidden layer, with which it was possible to predict the yields of the process gases with great efficiency ( $R^2 = 0,997$ ).

Good precision showed the model with an Absolute Mean Percentage Error of 3,16% and a Mean Square Error of 0,01842. All the outputs simulated by the neural network model were statistically analyzed and compared with the data obtained in the experimental laboratory. With the results obtained, the model developed can be used to estimate the outputs of the reforming in the aqueous phase of glycerol during the stabilization phase of the catalyst at different operating conditions.

## INTRODUCCIÓN

El acceso a la energía está directamente relacionado con la calidad de vida y para mejorar la calidad de vida en muchos países se requiere aumentar su consumo energético. La gran interrogante es cómo se puede lograr este incremento de energía sin poner en peligro la integridad del medio ambiente. La gran salida a esta problemática está en el uso de fuentes renovables de energía, ya que tienen gran diversidad, abundancia y un excelente potencial de aprovechamiento en todo el planeta. La energía solar fotovoltaica, la energía eólica y la energía hidráulica son algunas de las más explotadas mundialmente, las cuales se vienen implementando desde hace años y han evidenciado resultados más que favorables. Más allá del gran alcance que poseen existen algunos inconvenientes que no hacen de estas últimas totalmente fiables, principalmente su naturaleza intermitente.

Estandarizar la producción y uso de las energías renovables con el propósito de alcanzar su mayor eficiencia y eficacia es un tema de gran importancia en el entorno científico debido al impacto económico, social y ambiental que ello produce al desarrollo y sostenimiento de la humanidad.

Recientemente se han venido desarrollando nuevos vectores energéticos con un amplio espectro de aplicaciones y uno de ellos es el hidrógeno. Este se ha puesto muy de moda en las últimas décadas precisamente porque se puede producir energía de forma sustentable a partir de él. Su obtención puede ser mediante la electrólisis del agua o a partir de procesos biológicos o termoquímicos. Los principales procesos termoquímicos utilizados son el reformado auto térmico, reformado con oxidación parcial, reformado con agua en estado supercrítico, reformado con vapor, gasificación y reformado en fase acuosa (APR) [1].

Una vez obtenido puede ser tratado debidamente y aplicado a celdas de combustible para generar energía eléctrica con una alta eficiencia. En este sentido, la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables como la biomasa, tiene un efecto muy positivo sobre la situación ambiental, debido a la menor emisión de gases de efecto invernadero. Dentro de las materias primas disponibles provenientes de la biomasa, el glicerol es una alternativa interesante debido a su alto contenido en hidrógeno, no es tóxico, es de sencillo manejo y fácil almacenamiento [2].

El reformado en fase acuosa es una de las técnicas más prometedoras y mejor desarrolladas para producir hidrógeno y productos líquidos valiosos como el 1,3-propanodiol, la acetona y el metanol. La aplicación de esta técnica usando el glicerol como sustrato se ha venido utilizando para la obtención de hidrógeno desde hace ya varios años y ha desencadenado numerosos

estudios científicos para su perfeccionamiento, enfatizando principalmente en la cinética de la reacción y el diseño del catalizador.

Los modelos de redes neuronales artificiales (RNA) se consideran uno de los métodos matemáticos más poderosos para el reconocimiento de patrones y la simulación de fenómenos físicos con una elevada efectividad [3]. Estos constituyen una herramienta excepcional de optimización capaces de representar relaciones complejas no lineales entre las variables independientes y las respuestas de un sistema [4].

En el presente trabajo de investigación se desarrolla un modelo de redes neuronales artificiales para describir y evaluar el comportamiento de las principales variables de operación en el reformado acuoso de glicerol para la obtención de hidrógeno. Mediante este modelo se podrá evaluar el impacto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre el reformado y sus principales productos formados.

## **OBJETIVO GENERAL**

Modelar el proceso de obtención de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol utilizando un modelo de redes neuronales artificiales para evaluar el impacto del tiempo de reacción y la temperatura en el rendimiento de los productos formados.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Obtener la base de datos experimental necesaria para el entrenamiento, prueba y validación del modelo de redes neuronales artificiales.
2. Desarrollar una arquitectura de red neuronal capaz de describir la relación entre las variables de entrada y salida que afectan el sistema.
3. Realizar el análisis estadístico comparativo entre datos experimentales y resultados del modelo de RNAs para su validación.

## **HIPÓTESIS**

Es posible estimar el comportamiento de las variables que intervienen en el proceso de obtención de hidrógeno mediante reformado acuoso de glicerol utilizando redes neuronales artificiales.

## CAPÍTULO 1

### ANTECEDENTES

La temperatura media anual de la Tierra está aumentando y a este fenómeno se le conoce como calentamiento global. A raíz de esta problemática y el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles se ha provocado un incremento de las investigaciones científicas realizadas con el fin de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el metano ( $\text{CH}_4$ ). De estas investigaciones han nacido nuevas tecnologías y vectores energéticos tales como el hidrógeno.

El método más común que se utiliza para producir hidrógeno se conoce como reformado con vapor de gas natural. Este se considera un método establecido que se ha utilizado desde 1930 y se sabe que el principal factor ventajoso en esta amplia gama de producción es su bajo costo en comparación con la gasificación de carbón y biomasa, así como con la electrólisis del agua [5]. Sin embargo, este posee una gran desventaja debido a la gran cantidad de  $\text{CO}_2$  que resulta del mismo. No obstante, la producción de hidrógeno a partir de biomasa, residuos o productos como el glicerol se considera una de las producciones más eficientes y ambientalmente interesantes.

A partir del 2004 se produjo un desequilibrio en el precio del glicerol con la puesta en marcha de nuevas plantas de biodiesel, principalmente en Europa [6]. Aún así, teniendo en cuenta la producción a gran escala de biodiesel, se generó un exceso de glicerol en el mercado. El destino de este glicerol como subproducto de la producción de biodiesel generó preocupación debido a que no se sabía qué hacer con él. En este contexto la producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de compuestos oxigenados, como el glicerol, proporciona varias ventajas económicas y tecnológicas en comparación con la del reformado con vapor [7].

Diferentes estudios se han centrado en el desarrollo de catalizadores y la investigación experimental del reformado de glicerol para la producción de hidrógeno renovable.

En el 2016 se realizó un estudio en el cual se analizó la influencia de las variables de operación en la producción de productos químicos gaseosos y líquidos mediante reformado en fase acuosa de glicerol crudo. Sus autores J. Remón y col. [7] estudiaron la influencia de la temperatura en rangos de 200-240 °C, la presión (38-50 bar), la concentración de glicerol (10-50 % en peso) y la masa de catalizador / relación de flujo másico de glicerol ( $W/m$  glicerol = 10–40 g de catalizador min/g de glicerol) durante el reformado en fase acuosa de una solución de glicerol obtenida de la producción de biodiesel. Se comprobó que las condiciones operativas ejercieron una influencia



estadísticamente significativa en los resultados. El proceso resultó ser altamente personalizable para la valorización de glicerol crudo para la producción de productos líquidos o gaseosos. Se comprobó que la producción de gas se favorece a baja presión (39 bar), alta temperatura (238 ° C), alta relación P / m de glicerol (38 g de catalizador min / g de glicerol) y empleando una solución de glicerol al 15 % en peso.

Así mismo en 2017 Filippo Bossola y col. [8] investigaron el efecto promotor del manganeso (Mn) en un catalizador de Pt / C para el reformado de glicerol en fase acuosa. Se investigaron los rendimientos catalíticos en el reformado en fase acuosa de glicerol de un catalizador bimetalico de Pt-Mn soportado sobre carbón activado.

Espinosa Moreno y col. [9] desarrollaron un trabajo de investigación en el 2018 en el que prepararon catalizadores de iridio, iridio-níquel e iridio-cobre mediante impregnación en humedad incipiente y los evaluaron en el reformado de glicerol en fase acuosa utilizando  $\text{La}_2\text{O}_3$  (óxido de lantano) o  $\text{CeO}_2$  como soportes. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo alimentando una solución de glicerol (10% en peso) en agua, a 270 ° C y 58 bar. Todos los catalizadores de IrNi mostraron mayor actividad que Ir e IrCu, y en general, los catalizadores de  $\text{La}_2\text{O}_3$  mostraron un mejor rendimiento en comparación con los catalizadores de  $\text{CeO}_2$ . El rendimiento de producción de hidrógeno más alto se alcanzó con los catalizadores bimetalicos de IrNi.

En el 2018 también se estudiaron las influencias operativas también del catalizador coprecipitado de Ni / Al sobre el reformado en fase acuosa de glicerol. Sus autores L. García y col. [10] analizaron el comportamiento de la presión del sistema, temperatura de reacción, contenido de glicerol en la alimentación, velocidad de alimentación del líquido y relación peso del catalizador / caudal de glicerol) sobre los productos gaseosos y líquidos. La presión del sistema se varió de 28 a 40 bares absolutos, la temperatura de reacción se analizó de 495 a 510 K, el contenido de glicerol en la alimentación se estudió del 2 al 10% en peso, la velocidad de alimentación del líquido se cambió de 0,5 a 3,0 mL / min y la relación peso de catalizador / caudal de glicerol varió de 10 a 40 g de catalizador min / g de glicerol. Los principales productos gaseosos obtenidos fueron  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . El mayor rendimiento de  $\text{H}_2$  se obtuvo con una proporción de catalizador de 40 g min / g de glicerol, 34 bar, 500 K, 5% en peso de glicerol y 1 ml / min, dando como resultado un rendimiento a  $\text{H}_2$  (6,8%).

Para 2020 Aj Reynoso y col. [11] investigaron catalizadores de Pt / CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> altamente estables en el reformado de glicerol en fase acuosa. Se concluyó que la adición de platino (Pt) al aluminato de cobalto resultó en un efecto sinérgico que promovió la reducción tanto de las especies de Pt como de Co, así como la dispersión de cobalto, lo que incrementó la cantidad de sitios metálicos expuestos. La conversión a gas también estuvo por encima del 95% durante toda la operación y la adición de Pt al aluminato de cobalto redujo la selectividad al hidrógeno, debido a una mayor actividad de hidrogenación del CO. El examen de los catalizadores usados mostró una mejor estabilidad de textura de las muestras bimetálicas, así como una formación mucho menor de depósitos superficiales carbonosos. Se comprobó que la oxidación y lixiviación del cobalto sigue siendo el principal inconveniente de los catalizadores bimetálicos que se utilizan en APR.

Todas estas investigaciones y muchas más han marcado un paso de avance en el perfeccionamiento del reformado en fase acuosa de glicerol para la obtención del preciado hidrógeno. En paralelo se han realizado diversos trabajos relacionados con aspectos técnicos, simulación de procesos, modelización matemática y estudio de viabilidad para la producción de H<sub>2</sub> a partir de glicerol.

El modelado matemático representa un apoyo eficaz para diseñar y controlar procesos industriales. Es por ello que en las últimas décadas se ha prestado considerable atención al desarrollo de técnicas sofisticadas para explorar conjuntos de datos. Una de ellas son los modelos de redes neuronales artificiales (RNAs) los cuales han llegado para ser aplicados en múltiples escenarios de la industria. Su gran capacidad de responder como una excelente herramienta a la hora de analizar procesos no lineales resulta muy interesante de aplicar en el proceso que ocupa el presente trabajo de investigación. No se han reportado publicaciones que empleen modelos de RNAs para este tipo de reformado por lo que vale la pena desarrollarlo.

Aunque no se hayan usado en reformado en fase acuosa de glicerol, estos modelos han permitido solucionar problemáticas de investigación muy interesantes. Tal es el caso del estudio de Michail-Antisthenis Tsompanas y col. [12] en el 2019 donde se logró simular pilas de combustible microbianas con diferentes materiales de membrana y configuraciones de electrodo. El modelo arrojó un alto coeficiente de correlación ( $R^2=0,9966$ ) entre valores reales y salidas de la red por lo que quedó totalmente validado para este tipo de tarea.

En el 2017, Dipal Baruah y col. [13], en su trabajo “Modelado basado en redes neuronales artificiales de gasificación de biomasa en gasificadores de corriente descendente de lecho fijo” obtuvieron un valor de 0,9887 para  $R^2$ . Los resultados mostraron la posibilidad de utilizar el

modelo para predecir la composición porcentual de cuatro especies principales de gas producto ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ).

Estahbanati y col. [14] también en 2017 durante el estudio: “Valorización fotocatalítica de glicerol a hidrógeno: optimización de los parámetros por RNAs” obtuvieron 0,9913 como  $R^2$ . Se seleccionaron cuatro parámetros operativos clave (es decir, % de glicerol, carga de catalizador, % de Pt y pH) como variables independientes, y la cantidad de hidrógeno producido se consideró como la variable dependiente (respuesta). Se obtuvo un modelo de RNAs con gran precisión y confiabilidad, por lo tanto, se empleó para la optimización de la producción de  $\text{H}_2$ .

De igual manera Cavalcanti y col.[15], en 2019 desarrollaron un método de selección de catalizador para la producción de hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento de agua y gas utilizando RNAs. Los resultados mostraron el poder de las RNAs para predecir mejores catalizadores y condiciones para este importante proceso en el campo ambiental obteniendo un valor de coeficiente de determinación de 0,996.

También en el estudio “Producción de hidrógeno como combustible verde en un reactor de membrana de sílice: análisis experimental y modelado de redes neuronales artificiales”, Kamran Ghasemzadeh y col.[16] en el 2018, desarrollaron un modelo de redes neuronales artificiales para investigar el rendimiento del reactor de membrana de sílice durante la reacción de reformado con vapor de metanol. Los resultados del modelo desarrollado se validaron utilizando parte de los datos experimentales obtenidos con coeficiente de determinación 0,9996. Con respecto a los resultados de optimización del modelo de ANN, se seleccionó la temperatura de reacción como el parámetro operativo más eficaz en el reactor de membrana de sílice y en el reactor tradicional.

Por último y más reciente, apenas en el 2020, se puede citar el trabajo de Fares Almomani y col. [17] los cuales desarrollaron un modelo de RNAs para predecir la producción de biogás a partir de residuos agrícolas co-digeridos tratados químicamente con un  $R^2=0,9985$ . Se evaluó el efecto de la codigestión de residuos sólidos agrícolas, estiércol de vaca y la aplicación de pretratamiento químico con  $\text{NaHCO}_3$  sobre el desempeño del proceso de digestión anaeróbica. El modelo desarrollado se pudo utilizar para pronosticar la producción acumulada de metano en función de la temperatura de funcionamiento, la composición del sustrato y la dosis química, y además para fines de análisis de costos y escalado.

A continuación, se muestra en la Tabla 1.1 un resumen comparativo de todos los estudios de investigación citados anteriormente relacionados con la aplicación de modelos de redes

neuronales artificiales. El uso de estos para el modelado del proceso de obtención de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol es un estudio que puede permitir entender cuáles son las principales relaciones entre las variables implicadas en el proceso. Este trabajo de investigación puede aportar un paso de avance hacia futuras mejoras en la eficiencia de la obtención de hidrógeno mediante este proceso.

Tabla 1.1 Comparación del uso de modelos de RNAs en diferentes trabajos de investigación

Referencia	Arquitectura	Aplicación	Año	R <sup>2</sup>
Dipal Baruah y col. [13]	MLPNN 6-05-01	Predicción de la composición porcentual de los gases productos en la gasificación de biomasa.	2017	0,9887
Estahbanati y col. [14]	MLPNN 4-04-01	Optimización de la producción de H <sub>2</sub> en la valorización fotocatalítica de glicerol.	2017	0,9913
Ghasemzadeh y col.[16]	MLPNN 4-12-05	Optimización del rendimiento del reactor de membrana de sílice durante la reacción de reformado con vapor de metanol.	2018	0,9996
Tsompanas y col. [12]	MLPNN 4-10-01	Simulación de pilas de combustible microbianas de diferentes materiales.	2019	0,9966
Cavalcanti y col. [15]	MLPNN 11-04-01	Predicción de la composición de catalizador óptima para la reacción de WGS.	2019	0,996
Fares Almomani y col. [17]	MLPNN 4-04-01	Predicción de la producción de biogás a partir de residuos agrícolas co-digeridos.	2020	0,9985

## 1.1 Reactores químicos. Reactor tubular continuo de lecho fijo

Precisamente el lugar físico donde suceden las reacciones químicas es en un reactor químico el cual es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas, y está gobernado por un algoritmo de control [18]. Se puede decir que un reactor tiene como funciones principales las siguientes:

- ✓ Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada y proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.
- ✓ Permitir las condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga un lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

El catalizador por su parte puede estar en la misma fase que los reactantes o en una fase distinta, o bien puede estar ausente. En la industria química actual, la situación más común es la catálisis por sólidos donde los reactantes y productos forman parte de una corriente líquida o gaseosa, y el catalizador es un sólido. Este es el caso del reactor utilizado en el presente proyecto. Se trata de un reactor de tres fases, ya que los productos de reacción y algunos reactivos se encuentran en fase gas y líquida, por lo cual se tiene una fase líquida, una gaseosa y una sólida (el catalizador).

En este tipo de sistemas el sólido se emplea en forma de partículas que se disponen en un lecho a través del cual el fluido circula. El uso de reactores de lecho fijo es el más extendido donde las partículas están inmovilizadas, y por tanto en íntimo contacto con la mezcla reactante [19].

Los reactores continuos tienen un flujo estable de alimentación de los reactivos y un flujo estable de la salida de los productos. Para una posición fija a través del tiempo, no varía el grado de reacción y al variar la posición se tienen distintas composiciones. A raíz de estas características este tipo de reactor permite tener un buen control sobre la calidad de los productos lo cual los

hace muy prácticos. Los costos de instalación y construcción son altos debido a que se requiere un sistema de control pero sus costos de operación son generalmente muy bajos [20].

Los sistemas de reactores tubulares son personalizables y se pueden hacer de diferentes longitudes y diámetros. Su diseño puede ser para diferentes presiones y temperaturas y se acompaña de un horno dividido para calentar los recipientes. El aislamiento se coloca en cada extremo de forma que no se calienten a la misma temperatura que el núcleo del reactor. La longitud del calentador se divide normalmente en una, dos o tres zonas separadas de calefacción.

Para el funcionamiento óptimo del reactor y facilitar las condiciones de reacción se requieren otra serie de disposiciones:

- Sistema de alimentación de gas: facilita la entrega de flujo constante de gas a un reactor y se utiliza un controlador de flujo másico electrónico. Este instrumento compara el flujo real entregado con el punto de ajuste elegido por el usuario, y ajusta automáticamente una válvula de control integral para asegurar un flujo constante
- Bombas dosificadoras de líquido: Las bombas de pistón de alta presión se usan con mayor frecuencia para inyectar líquidos en un reactor que opera a presión en una modalidad de flujo continuo. Las velocidades de flujo para este tipo de bombas varían de 10 a 40 ml por minuto.
- Reguladores de presión de retorno: El reactor se mantiene a una presión constante mediante la instalación de reguladores de presión de retorno en la corriente de salida del reactor. Este tipo de regulador libera los productos sólo cuando la presión del reactor exceda un valor preestablecido por el operador.
- Separadores de gas/líquidos: En el recipiente separador, los líquidos se condensan y recogen en el fondo del recipiente. A los gases y vapores no condensados se les permite salir de la parte superior del recipiente y pasar al regulador de presión de retorno.
- Condensadores de enfriamiento: Con frecuencia es necesario enfriar los productos de la reacción. Para este propósito se encuentran disponibles los llamados condensadores de enfriamiento[21].

## 1.2 Glicerol

En el transcurso del proceso de producción de biodiesel, a través de la transesterificación de aceites vegetales con alcohol, como el metanol, se obtiene una mezcla de ésteres de ácidos

grasos junto con un subproducto que representa alrededor del 10% p/p del producto total: el glicerol [22].

El glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) el cual es denominado también 1,2,3-trihidroxipropano ó 1,2,3-propanotriol mostrado en la Figura 1.1 es un polialcohol, un alcohol que tiene tres grupos hidroxilos (-OH) y que es conocido como glicerina. Se trata de un compuesto líquido a temperatura ambiente, viscoso, incoloro, inodoro y ligeramente dulce. La presencia de los tres grupos hidroxilo le hace ser higroscópico, fácilmente soluble en agua y alcoholes, ligeramente soluble en disolventes orgánicos como éteres y dioxanos, e insoluble en hidrocarburos [23].

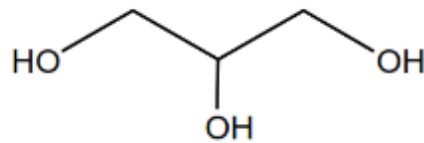


Figura 1.1 Fórmula estructural del glicerol o 1,2,3 propanotriol [23]

Su nombre que proviene del griego “Glykos” que significa dulce y es uno de los productos químicos más versátiles y valiosos conocidos. Se ha sugerido su utilización en Babilonia desde (2800 a. C.) como una forma de jabón, obtenida calentando grasa con ceniza y utilizada para lavar prendas de vestir. También fue empleada por parte de los fenicios (600 a. C.) una mezcla de sebo y cenizas de haya, como pomada para el pelo. Por otra parte, su utilidad en la higiene personal, es mencionado por primera vez por el físico Galeno (1300 d. C.), para lavar el cuerpo y posteriormente otro físico Priscianus (385 d. C.) hizo referencia al uso del jabón como champú.

Actualmente, el 70% de la producción mundial de glicerol se obtiene como subproducto en la formación de biodiesel, representando un 10 % m/m del biodiesel total producido [23]. Este subproducto tiene en su cartera más de 1500 posibles usos industriales: como ingrediente en diversas formulaciones farmacéuticas (excipiente, antiséptico, inhibidor de cambios enzimáticos, disolvente de compuestos, humectante), en fabricación de productos de cuidado personal y oral (jabones, cremas de piel y dentales, enjuagues bucales), en productos alimenticios (aditivo empleado de forma directa o derivado, tal como el mono-estearato de glicerol), en la producción de tabaco (plastificante, regulador de humedad), en elaboración de papel y telas (plastificante,

suavizante, humectante), en la industria química (fabricación de explosivos, anticongelantes, surfactantes, lubricantes, resinas alquídicas para tintas, pinturas y barnices, polioles de base poliéter para obtener poliuretano. Existen hoy en día un elevado número de investigaciones aplicadas a la utilización del glicerol proveniente de la industria del biodiesel, para la producción de una importante variedad de compuestos de elevado valor para la industria [22].

### **1.3 Hidrógeno como vector energético**

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, es el más ligero de la tabla periódica y en el futuro estará presente como una fuente de energía en muchos sectores, incluyendo el sector del transporte y la generación de electricidad. Este no se encuentra en estado libre sino ligado a otros elementos que se encuentran en miles de compuestos tales como agua, carbón, biomasa, gas natural entre otros. Debido a ello el hidrógeno constituye una fuente secundaria, la cual puede ser obtenida a través de varios procesos industriales mediante los que se separa en su estado puro de los compuestos a los que se encuentra ligado [24].

El hidrógeno obtenido a través de diferentes procesos, se conserva y almacena adecuadamente para su posterior transporte o uso. Luego, para la utilización del combustible y la energía que almacena, se debe realizar la combustión del  $H_2$  dando lugar a la formación del agua. Dicha combustión puede realizarse obteniendo energía mecánica, o en un dispositivo electroquímico conocido como pila de combustible, obteniendo directamente energía eléctrica [25].

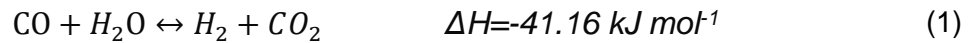
Más allá del gran uso energético del  $H_2$ , éste posee una diversa cantidad de aplicaciones en las industrias química, de alimentos, de materiales, electrónica, en refinerías, etc. Por ejemplo: la síntesis de amoníaco, hidrogenación y purificación de cortes en refinería, hidrogenación de aceites vegetales, hidrogenación de aceites no comestibles para saponificación, síntesis orgánica e inorgánica, procesamiento de metales (reducción, tratamientos superficiales, etc.), combustible aeroespacial, soldaduras de alta temperatura, producción de semiconductores, tratamiento de aguas entre otras [26]. Es por ello que es de vital importancia seguir investigando en el perfeccionamiento en la obtención del mismo.

### **1.4 Reacción de intercambio agua-gas (“Water-Gas Shift”)**

La reacción de intercambio gas-agua (WGS) se lleva a cabo industrialmente para la producción de hidrógeno a gran escala. Consiste en una reacción de equilibrio exotérmica en la cual se pone



en contacto monóxido de carbono con vapor de agua, de manera que se obtiene hidrógeno y dióxido de carbono, su ecuación química se define en la ecuación (1) . Actualmente, la reacción WGS ha adquirido gran interés en el campo de las celdas de combustible, pero también se presenta en el proceso de reformado acuoso de glicerol [27]. Se ha reportado que esta reacción se cataliza con una gran variedad de metales y óxidos metálicos como Fe, Au, Ru y Pt.



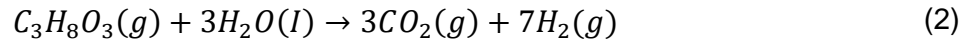
El papel principal del WGS en los procesos industriales es aumentar el nivel de hidrógeno en la alimentación para la producción de productos químicos a granel como metanol, amoníaco e hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer Tropsch (FT) [28]. Esta reacción se favorece termodinámicamente a bajas temperaturas y es cinéticamente favorecida a altas temperaturas.

### 1.5 Reformado en fase acuosa

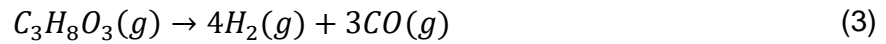
Dentro de los principales procesos mediante los que se puede obtener  $\text{H}_2$  a partir de glicerol está el reformado en fase acuosa [2]. Este fue desarrollado por primera vez por el profesor Dumesic y col. [29] en la universidad de Wisconsin en el 2002 y es un método excelente donde se puede producir hidrógeno valiéndose de soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados. El proceso ocurre en un reactor donde se lleva a cabo un solo paso en comparación con las tres o más fases de reacción que se necesitan para lograr la generación de  $\text{H}_2$  utilizando procesos convencionales donde se manejan combustibles fósiles de tipo no renovables [30].

Es realizado a temperaturas más bajas (entre 200-270 0C) y presiones más altas (15-60 bar) en comparación con el reformado en fase vapor el cual tiene lugar a temperaturas mayores a los 500 0C y presión de 1 atm, lo cual permite acoplar el reformado de glicerol con la reacción de Water-Gas-Shift favoreciendo la producción de  $\text{H}_2$  y el consumo de CO. Esto permite la obtención de un hidrógeno de alta pureza listo para ser utilizado posteriormente por ejemplo en celdas de combustible PEM (Proton Exchange Membrane). [6]

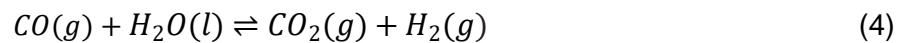
La reacción global del proceso de APR mostrada en la ecuación (2), no es más que una reacción trifásica con los reactivos líquidos, el catalizador sólido y los productos de reacción tanto líquidos como gases. [31].



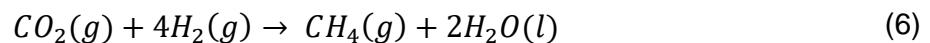
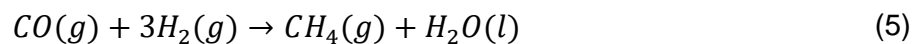
En primer lugar y a partir de la ecuación (2) ocurre la descomposición del glicerol como se muestra en la ecuación (3)



Seguidamente mediante la reacción de intercambio gas-agua se elimina el CO, obteniéndose CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> tal y como se observa en la ecuación (4). [32]



Las ecuaciones anteriores se corresponden con el escenario ideal para el reformado en fase acuosa, pero esto no obstaculiza la presencia de otras reacciones que pueden traer consigo la formación de alcanos como el CH<sub>4</sub> producto de la hidrogenación de CO y/o CO<sub>2</sub>. Estas no son deseadas ya que pueden provocar directamente una disminución en la producción de hidrógeno por lo que resultan una inconveniente que afecta el desempeño del reformado. Las reacciones secundarias de metanación que son indeseadas se muestran en las ecuaciones (5) y (6). [32]



Para la producción de hidrógeno mediante procesos de reformado resulta vital la presencia de un catalizador que reduzca la energía de activación y fomente la cinética del proceso químico.

Según Arandia [29] un catalizador eficaz para la producción de hidrógeno por APR debe exhibir una alta actividad para la escisión de enlaces C-C, O-H y C-H, así como una buena actividad en la conversión de CO a través del desplazamiento de agua-gas (WGS). Por otra parte, se busca

inhibición y poca actividad para el rompimiento de enlaces C-O, así como minimizar la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> para así evitar un consumo considerable de hidrógeno.

Algunas de las principales ventajas del proceso de APR son:

- ✓ Alta producción de hidrógeno, con un máximo teórico de 7 moles de H / mol de glicerol.
- ✓ Debido a que el proceso ocurre a temperaturas que hacen termodinámicamente favorable la reacción de desplazamiento agua-gas ( $T < 450$  °C), existe baja formación de CO.
- ✓ No es necesario vaporizar disminuyendo así la energía utilizada en el proceso.
- ✓ Los sustratos usados (compuestos oxigenados) no son inflamables ni tóxicos.
- ✓ Se puede producir H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en un proceso de baja temperatura y un solo paso [33]

## CAPÍTULO 2

### REDES NEURONALES ARTIFICIALES

Las redes neuronales artificiales (RNAs) son un concepto generado por Warren McCulloch y Walter Pitts en 1943 en el cual propusieron el desarrollo de un sistema constituido por elementos que se comportaran de forma similar a la neurona biológicas en sus funciones básicas [34]. Esta disciplina se ha desarrollado fuertemente en los últimos años disfrutando de novedosas aplicaciones en algunos campos como la visión artificial, demostración de teoremas y procesamiento de información expresada mediante lenguajes humanos. Las redes neuronales no son más que otra forma de emular ciertas características propias de los humanos, como la capacidad de memorizar y de asociar hechos. Si se examinan con atención aquellos problemas que no pueden expresarse a través de un algoritmo, se observará que todos ellos tienen una característica en común: la experiencia.

El hombre es capaz de resolver estas situaciones acudiendo a la experiencia acumulada. Así, parece claro que una forma de aproximarse al problema consista en la construcción de sistemas que sean capaces de reproducir esta característica humana. Las RNAs no son más que un modelo artificial y simplificado del cerebro humano, que es el ejemplo más perfecto del que disponemos para un sistema que es capaz de adquirir conocimiento a través de la experiencia.

#### 2.1 Fundamentos de redes neuronales artificiales

La similitud principal que tienen las RNAs con el cerebro humano se debe a que a través de un proceso de aprendizaje la red es capaz de adquirir conocimiento, el cual almacena en los denominados pesos sinápticos. Algunas de las ventajas de las RNAs que las distinguen de los métodos computacionales convencionales son:

- 1) La manera directa en la cual las RNAs adquieren información y conocimiento acerca del problema planteado mediante la fase de entrenamiento.
- 2) La capacidad para trabajar con datos tanto analógicos como discretos, lo que podría resultar complicado mediante otros medios.
- 3) Su capacidad de trabajar como una caja negra a la cual únicamente se le ingresa una base de datos compuesta por una serie de valores de entrada y salida, sin la necesidad de requerir información específica del comportamiento físico del sistema ni los detalles matemáticos.

- 4) La forma compacta en la cual la información y el conocimiento adquirido son almacenados durante el entrenamiento de la red, y la facilidad de acceso a ésta para su posterior uso.
- 5) La robustez que presenta, lo cual permite que, aunque fallen algunos elementos de procesamiento la red continúe trabajando.
- 6) Su tendencia a tener un comportamiento altamente no lineal, lo que le permite procesar información de fenómenos no lineales [35].

A pesar del gran poder y las múltiples tareas complejas en las que las RNAs pueden ser empleadas, estas también poseen desventajas. A continuación, se mencionan algunas

- 1) Complejidad de aprendizaje para grandes tareas, cuantas más cosas se necesiten que aprenda una red, más complicado será enseñarle.
- 2) Tiempo de aprendizaje elevado. Esto depende de dos factores: primero si se incrementa la cantidad de patrones a identificar o clasificar y segundo si se requiere mayor flexibilidad o capacidad de adaptación de la red neuronal para reconocer patrones que sean sumamente parecidos, se deberá invertir más tiempo en lograr que la red converja a valores de pesos que representen lo que se quiera enseñar.
- 3) No permite interpretar lo que se ha aprendido, la red por si sola proporciona una salida, un número, que no puede ser interpretado por ella misma, sino que se requiere de la intervención del programador y de la aplicación en si para encontrarle un significado a la salida proporcionada.
- 4) Elevada cantidad de datos para el entrenamiento, cuanto más flexible se requiera que sea la red neuronal, más información tendrá que enseñarle para que realice de forma adecuada la identificación [36].

El entrenamiento de la red neuronal depende mayormente del algoritmo utilizado, del número de capas ocultas, de la arquitectura de la red y del tipo de función de activación que se utilice para cada neurona.

## 2.2 Descripción de la red neuronal

Las RNAs se basan en las redes neuronales biológicas del cerebro humano. Están constituidas por elementos que se comportan de forma similar a la neurona biológica en sus funciones más comunes. Estos elementos están organizados de una forma parecida a la que presenta el cerebro humano. La neurona biológica es la célula fundamental del sistema nervioso y tiene la capacidad de responder a los estímulos generando un impulso nervioso que se transmite a otra neurona, a un músculo o a una glándula [37]. El objetivo principal de un modelo de RNA es imitar la sinapsis generada en las neuronas de los animales. En la Figura 2.1 se muestra la estructura general de una neurona biológica la cual está conformada por un sistema de entradas y salidas denominadas dendritas y axones [38].

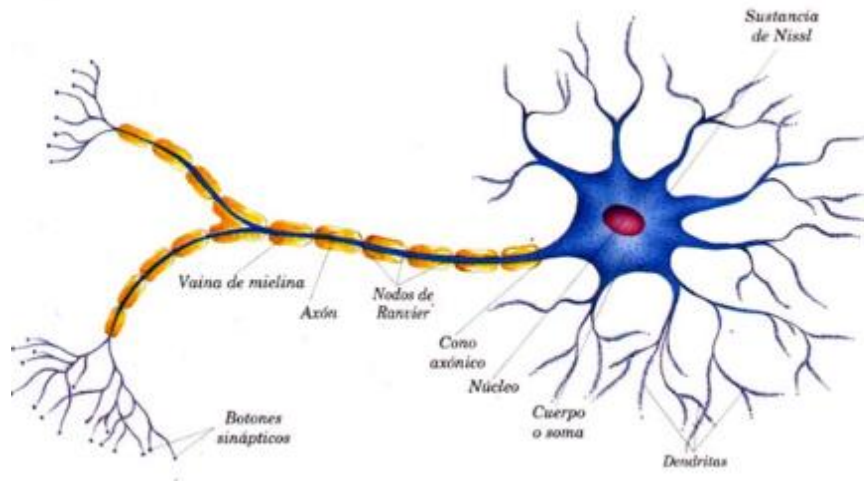


Figura 2.1 Estructura de neurona biológica [37]

Cada una de estas neuronas son unidades de procesamiento individuales que comunican y reciben señales desde y hacia otras neuronas. El impulso que llega a la sinapsis (interconexión entre dos neuronas) y el que sale no son iguales. Estas sinapsis modifican el pulso ya sea reforzándolo o debilitándolo. Todas las entradas que llegan a las dendritas son sumadas por el soma, si llegase a sobrepasarse el voltaje de esta señal por encima de un umbral se transmitirá un pulso a través del axón [38]. Estas dos características constituyen el fundamento del funcionamiento de la RNA. La Figura 2.2 muestra el modelo simplificado de ellas.

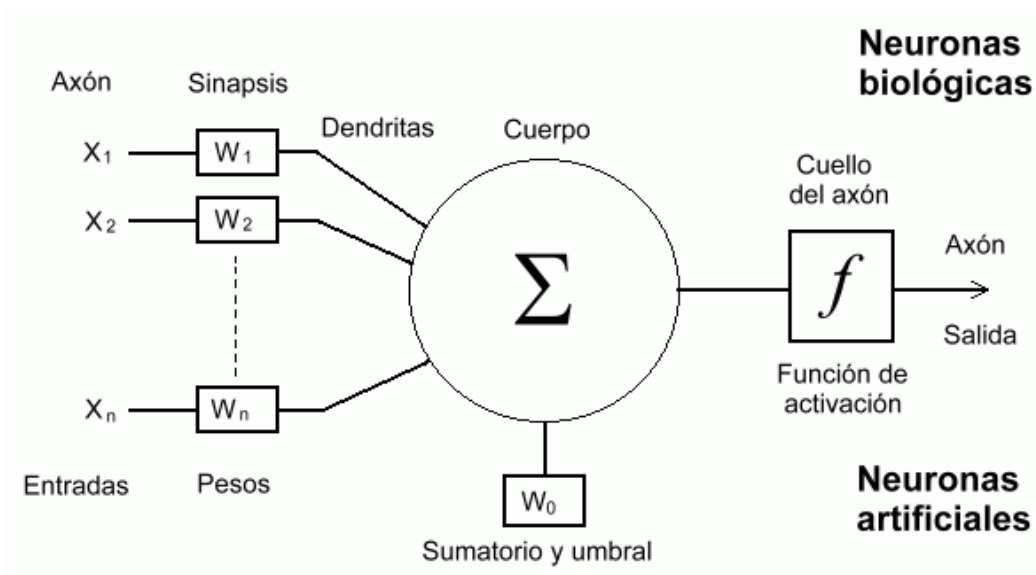


Figura 2.2 Modelo simplificado de una RNA [62]

La RNA es también conocida como el Elemento Procesador (EP). Este elemento al igual que la neurona biológica, posee entradas que pueden provenir del exterior o de neuronas adyacentes a ellas, que se combinan mediante una suma. Las sumas de todas esas entradas son modificadas por una función de transferencia y el valor de la salida se pasa directamente a la salida del EP [38]. La Figura 2.3 muestra el proceso descrito anteriormente de forma esquemática donde aparecen un grupo de elementos  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_R$  pertenecientes a un vector  $p$  de elementos de entrada.

Cada uno de estos elementos es multiplicado por un valor de ponderación asociado denominado peso ( $W$ ), antes de ser aplicado a la sumatoria, como se muestra en la ecuación (7). La sumatoria es únicamente el producto punto de  $W$  por el vector  $p$  [39].

$$Wp = p_1w_1 + p_2w_2 + \dots + p_Rw_R \quad (7)$$

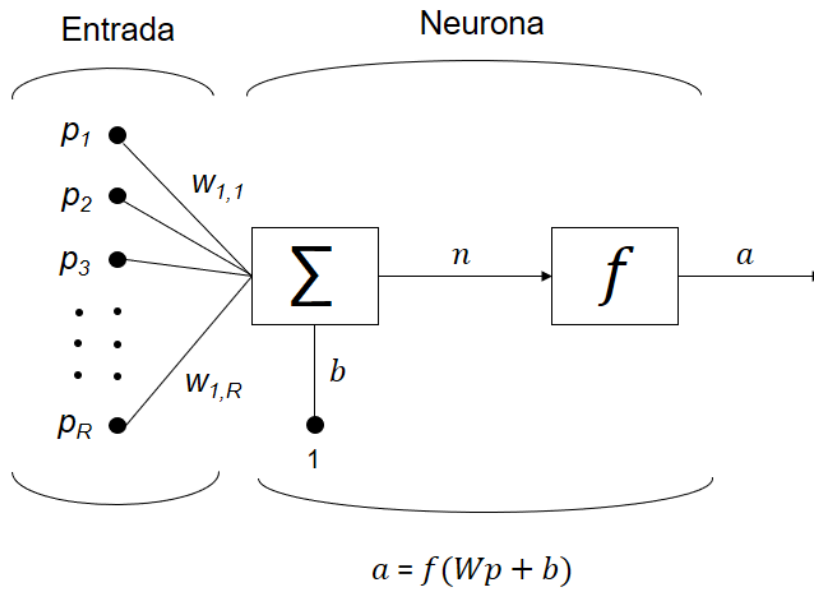


Figura 2.3 RNA básica con R entradas [39]

Es necesario normalmente agregar un valor de ajuste o bias  $b$ , en español sesgo, el cual es sumado junto con las entradas ponderadas para formar el vector  $n$  (entrada neta) mostrado en la ecuación (8)

$$n = Wp + b = Wp = p_1w_1 + p_2w_2 + \dots + p_Rw_R + b \quad (8)$$

Esta entrada neta es inyectada a una función de transferencia  $f$  para así luego obtener la salida  $a$  de la neurona mostrada en la ecuación (9). Cabe mencionar que dependiendo de la función de transferencia o activación habrá diferentes salidas [39].

$$a = f(n) = f(Wp + b) \quad (9)$$



La función de transferencia puede ser una función lineal o no lineal de  $n$  y es escogida dependiendo del problema que la neurona esté destinada a resolver. Su objetivo principal es limitar los valores de la salida de la neurona dependiendo de las entradas que recibe. Para un buen desempeño de la función de activación, ésta debe cumplir en primera instancia con que ella misma y su derivada sean de fácil análisis computacional y debe de tener una amplia parte lineal para lograr velocidad de entrenamiento y de convergencia en pocos ciclos. En la Figura 2.4 se muestran algunas de estas funciones de las cuales las sigmoideas (logarítmica y tangente hiperbólica) son las más utilizadas debido a su rápida convergencia y características de derivación. La logarítmica sigmoidea toma los valores de entrada netas y reduce las salidas en un rango de 0 a 1 mientras que la tangente hiperbólica cubre un mayor rango de -1 a 1.

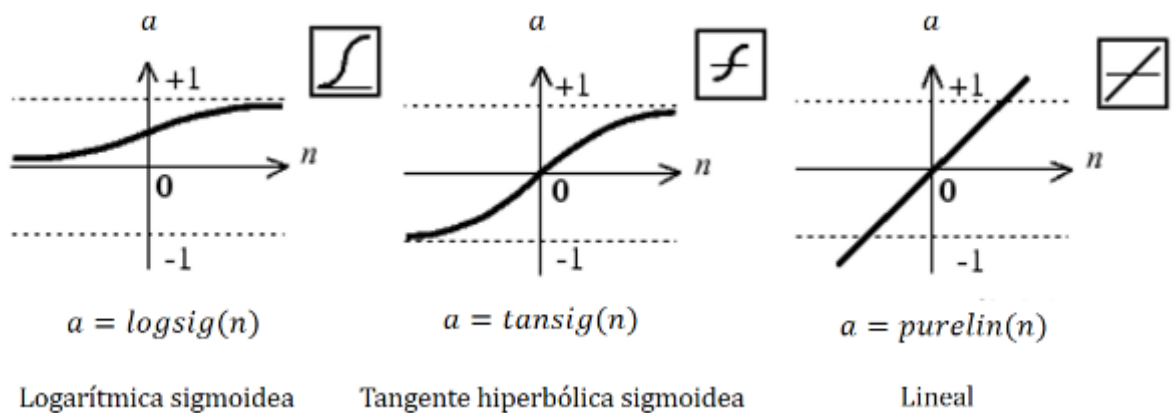


Figura 2.4 Algunas funciones de activación [40]

### 2.3 Arquitectura de una red neuronal

La organización y disposición de las neuronas en una red neuronal artificial se denomina topología y juega un papel fundamental en su funcionalidad y rendimiento. Las neuronas se conectan por medio de sinapsis y se agrupan en unidades estructurales que se denominan capas. El conjunto de una o más capas constituyen la red neuronal.

Existen tres tipos de capas: de entrada, de salida y las capas ocultas. La capa de entrada también conocida como sensorial se encarga de recibir la información o señales del exterior, mientras que la capa de salida se compone de neuronas que determinan la respuesta de la red. Por último, tenemos la capa oculta, donde tiene lugar el procesamiento de la información [41]. Los diferentes

tipos de arquitecturas neuronales pueden definirse atendiendo a varios elementos como el número de sus capas, el tipo de conexión existente entre sus neuronas y el grado de conectividad.

El número de capas que se puede tener permite clasificar a las redes neuronales en redes de capa única y redes de capas múltiples. Las de capa única o monocapa nos dice que solo hay una capa de neuronas mientras que las segundas, las multicapas, están formadas por varias capas. En cuanto al tipo de conexiones pueden ser del tipo “feedforward” (conexión hacia delante) donde la salida de una neurona en la  $i$ ésima capa de la red no puede ser usada como entrada a neuronas en capas de índice menor o igual. En segundo lugar, pueden tener conexión tipo “feedback” (conexión hacia atrás) donde la salida de una neurona en la  $i$ ésima capa de la red puede ser usada como entrada a neuronas en capas de índice menor o igual [42]. Según el grado de conectividad se pueden clasificar en parcialmente conectadas cuando no todas las neuronas están conectadas entre sí o completamente conectadas cuando sucede lo contrario.

Para visualizar estos conceptos en la Figura 2.5 a) y la Figura 2.5 b) se muestran dos redes neuronales con diferentes arquitecturas, una red neuronal del tipo monocapa, “feedforward” y completamente conectada y otra red neuronal del tipo multicapa, “feedback” y parcialmente conectada respectivamente donde  $X_1, X_2, X_3, X_4$  y  $X_5$  son las entradas,  $N_1, N_2$  y  $N_3$  son neuronas y  $y_1, y_2$  y  $y_3$  son salidas.

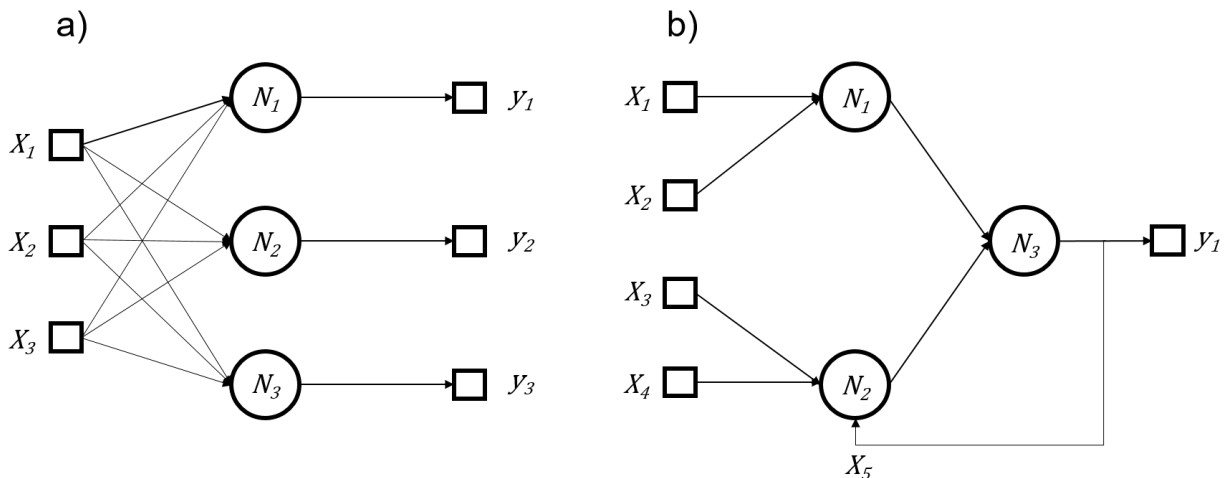


Figura 2.5 Arquitectura de una red neuronal: a) red monocapa, “feedforward” y completamente conectada, b) red multicapa, “feedback” y parcialmente conectada

## **2.4 Proceso de aprendizaje de una red neuronal artificial**

Los procesos empleados como base de aprendizaje se remontan al año 1949 cuando Hebb introdujo la primera regla con el suficiente potencial como para demostrar los posibles mecanismos que una red neuronal artificial puede utilizar para desarrollarse [42]. El proceso de aprendizaje consiste en la aplicación secuencial de diferentes conjuntos o vectores de entrada para que se ajusten los pesos de las interconexiones según un procedimiento determinado a seguir. Durante la sesión de aprendizaje los pesos convergen gradualmente hacia los valores que hacen que cada entrada produzca el valor de salida deseado. La finalización del período de aprendizaje se puede determinar por tres factores: mediante un número fijo de ciclos; cuando el error desciende por debajo de una cantidad preestablecida; y cuando las modificaciones de los pesos lleguen a ser irrelevantes [38]. Fue hacia 1982 que con algunos avances finalmente quedaron establecidas dos categorías de aprendizaje:

- **Aprendizaje supervisado**

Este necesita de un “maestro” u otra fuente que le pueda entregar la información a la RNA con la respuesta correcta para cada estímulo definido a la entrada. Uno de los más populares es el denominado “Back-propagation of error” (BP), que usa patrones que especifican directamente la salida deseada.

- **Aprendizaje no supervisado**

Requiere que la RNA por su parte seleccione alguna estructura a partir de los parámetros que se le presenta. No existe en este caso la presencia de un maestro y ésta debe por sí sola de tomar sus decisiones para generar las salidas correctas a partir generalmente, de una reiterada presentación de patrones de entrada.

## **2.5 Algoritmos de aprendizaje “Back-propagation”**

Atendiendo a los esquemas planteados anteriormente se han desarrollado a lo largo de estos años varios métodos de aprendizaje para las RNAs, siendo el de más popularidad el algoritmo de retro-propagación o “Back-propagation”, ya que es uno de los más poderosos en esta tarea.

Este algoritmo tiene como característica principal la representación interna del conocimiento que es capaz de organizar en la capa intermedia u oculta para obtener la correspondencia entre la entrada y la salida de la red.

En la Figura 2.6 se muestra la estructura de este tipo de algoritmo

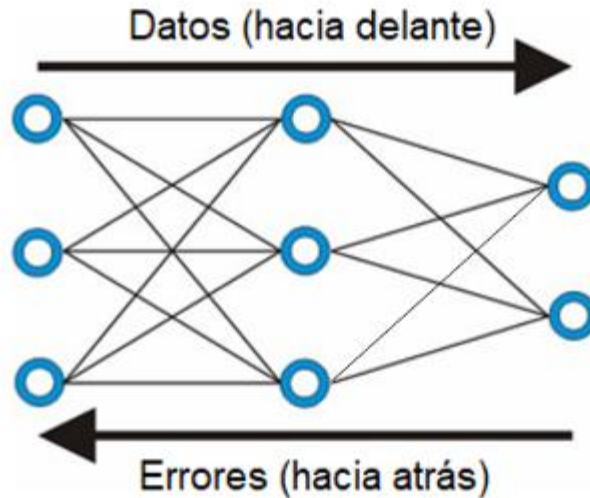


Figura 2.6 Estructura de un algoritmo "Back-propagation" [42]

El funcionamiento de este tipo de red puede plantearse como un aprendizaje de un conjunto ya definido de pares de entrada-salida dados empleando un ciclo bifásico de propagación-adaptación. Este seguirá una secuencia de dos fases. Se aplica un determinado patrón a la entrada en una primera fase como estímulo, el cual se propagará a través de la red hasta lograr obtener una salida. Después se realiza una comparación de la misma con las salidas que se desean obtener y se determina un valor de error para cada neurona de salida. Ya para la segunda fase son enviados hacia atrás los errores determinados partiendo de la capa de salida hacia todas las neuronas de la capa intermedia, lo cual posibilita obtener un porcentaje de error aproximado de la participación de la neurona intermedia, en la salida original.

Este proceso es repetitivo en todas las capas hasta que todas las neuronas de la red hayan recibido un error que será aportado en la concepción del error total final. Cuando ya se ha determinado dicho valor de error, se reacomodan los pesos de conexión de cada neurona, para que la siguiente vez que se le presente el mismo patrón, la salida esté más cercana a la deseada,

y producto de ello el error disminuya. [42]. Por otro lado, este algoritmo de aprendizaje maneja otros algoritmos de entrenamiento los cuales dependen del problema a resolver, del conjunto de datos y los otros parámetros que intervienen. En la Tabla 2.1 se muestran los algoritmos de entrenamiento “Back-propagation” más utilizados.

Tabla 2.1 Algoritmos de entrenamiento “Back-propagation”

<b>Algoritmo</b>	<b>Descripción</b>
LM	Levenberg-Marquardt [43]
GDX	Variable learning rate [44]
CGP	Polak-Ribiere conjugate gradient [45]
SCG	Scaled conjugate gradient [46]
BFG	BFGS Quasi-Newton [47]
CGB	Powell-Beale conjugate gradient [48]
CGF	Fletcher-Reeves conjugate gradient [49]
OSS	One step secant [50]
GDM	Batch gradient descent with momentum [51]
GD	Batch gradient descent [51]

## 2.6 Matlab® aplicado a RNAs

Millones de ingenieros y científicos utilizan y confían mundialmente en el software matemático Matlab® (MathWorks). Esta herramienta combina un entorno de escritorio perfeccionado para el análisis iterativo y los procesos de diseño con un lenguaje de programación que expresa las matemáticas de matrices y arreglos directamente. Sus cajas de herramientas o toolboxes se encuentran documentadas y son desarrollados de forma profesional sometiéndose a pruebas rigurosas para validar su efectividad y buen funcionamiento. Las aplicaciones que Matlab® nos ofrece permiten ver el funcionamiento de los diferentes algoritmos empleados en correspondencia con los datos.

Esta herramienta resulta conveniente a la hora de hacer analíticas de datos ya que:

- ✓ Se puede crear, modificar y analizar arquitecturas de RNAs mediante aplicaciones y herramientas de visualización.
- ✓ Preprocesar los datos y automatizar el etiquetado de validación. Simular y entrenar el comportamiento de RNAs variando numerosos parámetros de las mismas.
- ✓ Documentar el análisis de datos con gráficos.
- ✓ Generar datos de entrenamiento y pruebas basados en simulaciones a partir de modelos de sistemas físicos de Matlab® y Simulink®.

Matlab® y Neural Network Toolbox aportan funciones de línea de comandos y aplicaciones para crear, entrenar y simular redes neuronales artificiales. Dichas aplicaciones facilitan el desarrollo de redes neuronales para tareas tales como la clasificación, la regresión (incluida la regresión de series temporales) y el clustering (agrupamiento). Tras crear las redes con estas herramientas, es posible generar automáticamente código de Matlab® para capturar el trabajo y automatizar las tareas [39].

## CAPÍTULO 3

### MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención del modelo matemático que describe el comportamiento del proceso de reformado acuoso de glicerol se utiliza como herramienta las RNAs. Para ello en primer lugar es necesario contar con una base de datos experimental proveniente del reformado lo que posibilita en una etapa posterior el entrenamiento de la RNA. Los resultados experimentales obtenidos se utilizan como los parámetros de entrada y salida para el aprendizaje de la red neuronal, para así con la aplicación de determinados criterios estadísticos, cerciorar la precisión de los resultados y la exactitud del modelo matemático obtenido.

#### 3.1 Equipo experimental

La interfaz del equipo experimental empleado para la obtención de la base de datos se muestra en la Figura 3.1 . El sistema mostrado en dicha interfaz está disponible en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable dentro del Parque Científico Tecnológico de Yucatán. Se trata de una instalación a microescala Microactivity-Reference desarrollada y fabricada por la empresa

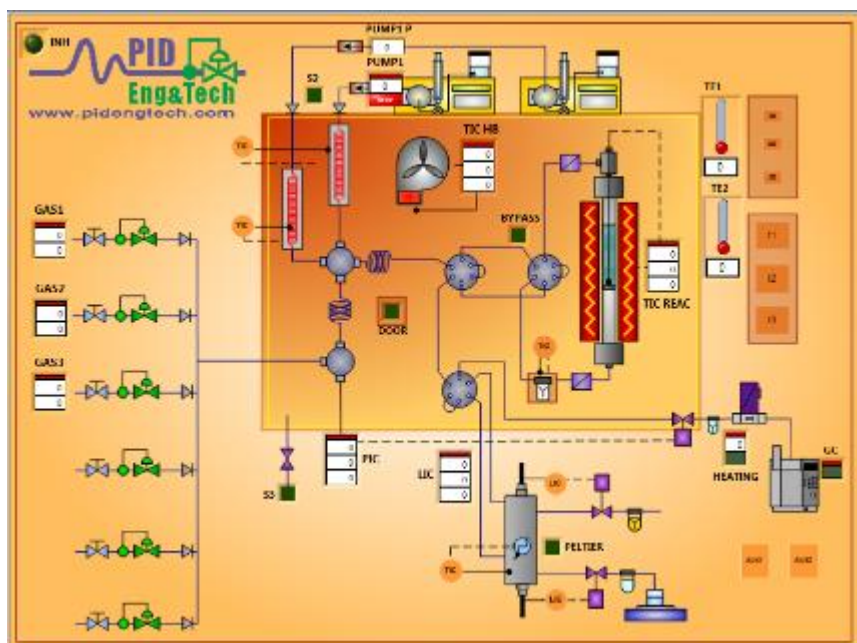


Figura 3.1 Interfaz del sistema de reacción automatizado Microactivity Reference

PID (Process Integral Development Eng&Tech S.L.). El componente principal de esta unidad se muestra en la Figura 3.2 y es un reactor tubular catalítico de lecho fijo para líquidos y gases.

Está fabricado en acero inoxidable 316 con alto contenido de níquel y configurado para ser operado en flujo descendente y su lecho está soportado sobre un filtro poroso. Sus dimensiones principales son: 30 cm de largo, diámetro interior de 9 mm, altura del lecho catalítico de 5 cm y cuenta con su debido control de presión y temperatura en el lecho catalítico.

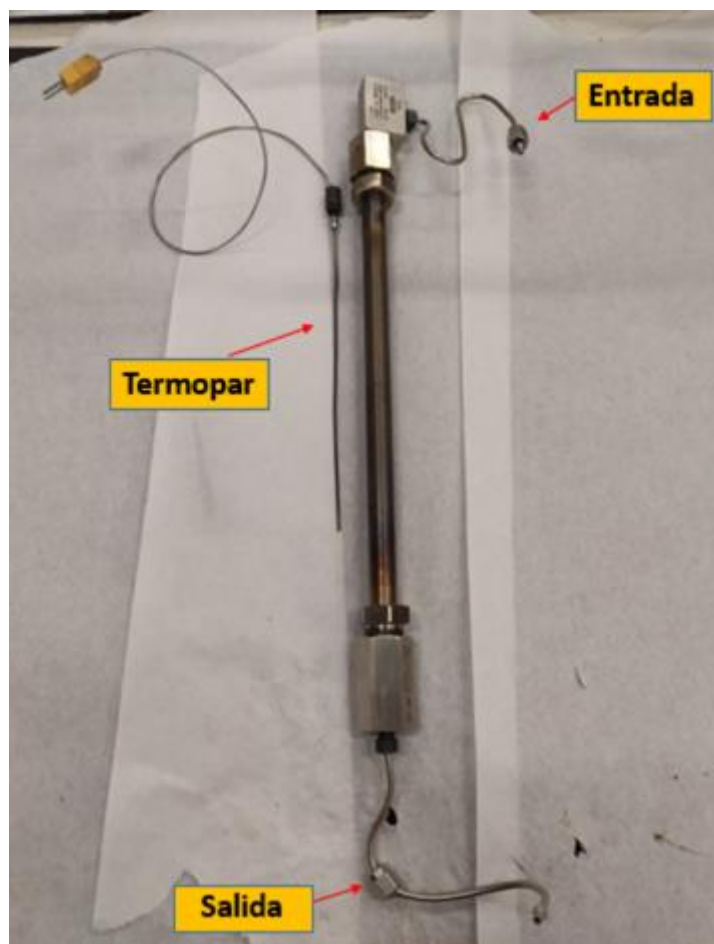


Figura 3.2 Reactor catalítico tubular de lecho fijo y flujo continuo

### 3.2 Funcionamiento de la unidad Microactivity Reference

El sistema de reacción automatizado Microactivity Reference mostrado desde otra perspectiva en la Figura 3.3 consiste en un reactor tubular de lecho fijo, el cual tiene el lecho catalítico colocado en el interior sobre una placa porosa. El flujo dentro del reactor es descendente, por lo



que la mezcla de reactivos es alimentada por la parte superior del reactor y los productos resultantes de la reacción se obtienen por la parte inferior.



Figura 3.3 Microactivity Reference [63]

Pasando por una válvula disponible de cierre de la línea, todas las corrientes de gas reactivo son alimentadas al reactor utilizando un sistema de controladores de flujo másico que proveen un flujo de gases conocido y debidamente controlado. Con el objetivo de evitar que los productos regresen a través de las líneas del sistema, dichos controladores tienen una protección que consiste en válvulas de retención.

Se dispone de una bomba tipo jeringa de la serie D con alta precisión de flujo bajo la marca Teledyne ISCO mostrada en la Figura 3.4. La bomba consta de un controlador que ofrece varios modos de funcionamiento:

- Flujo constante
- Presión constante
- Programación de caudal o presión
- Control externo

Este sistema de bomba y controlador de la serie D posibilita controlar de forma precisa el flujo de alimentación de glicerol acuoso.



Figura 3.4 Bomba de tipo jeringa serie D Teledyne ISCO

En el sistema de caja caliente son introducidos los flujos líquidos y gaseosos. Este incluye un calentador eléctrico de convección forzada que permite mantener el desarrollo del proceso a temperaturas de 160 °C pudiendo llegar a los 180 °C, para evitar posibles condensaciones. El evaporador de líquidos y el precalentador para los gases se encuentran bajo el flujo forzado del calentador, a temperaturas en el rango de 15 a 20 °C y de 10 a 15 °C por encima del resto de la caja caliente.

Cuando los gases son calentados y los líquidos se evaporan, estas corrientes se mezclan y fluyen a una válvula de 6 puertos la cual es operada por control neumático remoto a través de la computadora o mediante la pantalla táctil. El recorrido del flujo puede realizarse de dos variantes: ya sea hacia el reactor o bien encaminado hacia la salida de gas del sistema.

Cuando el flujo de reactivos se dirige al reactor, en primera instancia pasa por unos filtros sinterizados de 10  $\mu\text{m}$  de acero inoxidable 316. Estos se encuentran ubicados tanto a la salida como a la entrada del reactor. De esta forma se protege la disposición de las válvulas de posibles partículas de catalizador finamente separadas.

Después de pasar por la válvula de 6 puertos y ya encontrándose en la salida, los productos de reacción salen de la caja caliente al separador bifásico (líquido-gas). Este sistema permite la condensación de líquidos a temperaturas bajas. Los líquidos se acumulan dentro del condensador y se eliminan mediante el sistema de control de nivel en el separador proporcionando muestras de los líquidos de reacción en períodos de tiempo extremadamente cortos sin acumulación ni dilución en el tiempo.

El separador tiene en su parte superior la salida de los gases, que se reintroducen en la caja caliente y se dirigen al sistema de control de presión, consistente en una válvula reguladora micrométrica servo posicionada que registra la misma temperatura que la caja caliente y que proporciona un flujo continuo y constante de gases en la salida.

Una vez realizado el control de presión, el flujo de los gases de reacción se dirige fuera de la caja caliente para su posterior recolección y / o análisis mediante un analizador de gases.

### **3.3 Analizador portátil de Biogás y Syngas**

El analizador portátil de Biogás y Syngas ETG MCA100 Syn-P mostrado en la Figura 3.5 es una herramienta muy poderosa para la medición de gases de síntesis debido a su robustez, precisión, fiabilidad y excelente rendimiento. En el presente trabajo se ha utilizado para la medición de los gases de interés implicados en el reformado, los cuales son  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .

La medición de la concentración de hidrógeno con este equipo se hace altamente confiable gracias a la medición del sensor de hidrógeno basada en el principio de funcionamiento de un detector TCD (conductividad térmica).

Esta versión en específico está diseñada para monitorear la composición del gas en diferentes puntos y no requiere un análisis continuo. El analizador está montado dentro de un estuche rígido resistente a impactos, equipado con pantalla táctil de 5.7", capaz de registrar hasta 1000 análisis de datos. Tiene una autonomía de 6 horas y cuenta con un sistema único de diagnóstico remoto ETG vía Ethernet, que nos permite verificar la funcionalidad de la herramienta directamente desde nuestras oficinas, brindando asistencia en cualquier lugar que tenga una conexión a Internet.



Figura 3.5 Analizador portátil ETG

Además, posee una bomba de succión en su interior que puede ser accionada mediante software o no, un filtro en línea para la eliminación de polvo y brinda la oportunidad de guardar los datos en un directorio dentro del instrumento en un archivo csv ("Comma Separated Values"). Esta última ventaja permite acceder fácilmente a la base de datos creadas durante su operación. Para descargar dichos datos solo basta con insertar una tarjeta de memoria, seleccionar el registro correspondiente a la fecha que se efectuó el análisis y el sistema descargará automáticamente los datos en el pendrive.

### 3.4 Catalizador y reactivos para el APR

Se han estudiado varios materiales para la viabilidad de su uso como catalizadores en el reformado en fase acuosa. Davda [52] fue uno de los primeros en realizar un estudio sobre este tipo de reformado, donde junto a sus colaboradores, llevó a cabo un análisis de la cinética de la reacción del reformado en fase acuosa de etilenglicol sobre catalizadores de Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir soportados en sílice. Realizó una comparación atendiendo al rompimiento de enlaces C-C, el desplazamiento de agua-gas y la metanación, recabando información de los resultados obtenidos en los trabajos de Sinfelt [53], Vannice [54] y Grenoble [55] quienes realizaron investigaciones respecto a estas consideraciones cinéticas. Se concluyó de estas investigaciones que el Iridio es el segundo metal con menor tasa de metanación y el tercero con mayor actividad en el rompimiento de enlaces C-C, lo cual con la adición de un soporte adecuado puede contribuir a

resultados de rendimiento favorables en el APR. Espinosa Moreno [56] evaluó el desempeño de los catalizadores Ir, Iridio-Níquel e Ir-Cobre soportados en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Reportó en la investigación que los catalizadores soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3$  tuvieron un mayor rendimiento en la producción de hidrógeno. Es por ello que se utilizó como catalizador el Ir/ $\text{La}_2\text{O}_3$  el cual ha sido evaluado previamente dentro del grupo de trabajo. Para la colocación del catalizador en el reactor, fue necesario reducir previamente el tamaño de sus partículas, para lo cual se utilizó un pastillero. Se pesaron 200 mg de catalizador y se añadieron al pastillero, luego se sometió a 10 MPa en una prensa hidráulica durante 2 minutos.

Posteriormente se retiró la pastilla y se molió utilizando un mortero. A continuación, se tamizó para obtener un tamaño de partícula 40-60 mesh (0,400-0,250 mm). El proceso empleado se observa en la Figura 3.6.

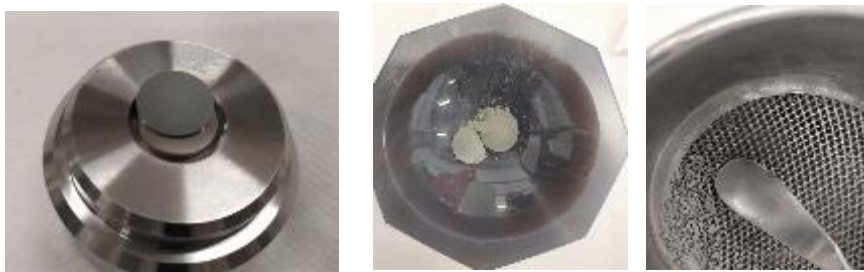


Figura 3.6 Preparación del catalizador

Por otra parte, para los experimentos se utilizó glicerina como reactivo químico suministrado por la empresa Sigma-Aldrich con una pureza de 99,5%. Se prepararon mezclas de 10 % en peso de glicerol en agua para cada reacción.

### 3.5 Desarrollo de las reacciones químicas

Se realizaron 4 reacciones de reformado en fase acuosa de glicerol en el sistema automatizado Microactivity Reference. Dichas reacciones se realizaron para cuatro distintos pares de presión y temperatura. Estos pares fueron escogidos mediante la simulación del proceso de reformado en un reactor estequiométrico garantizando la fase líquida del glicerol mayor o igual a un 90 % en cada caso, lo que resulta en un mayor contacto de los reactivos con el catalizador y mayor formación de hidrógeno. Además, se escogieron dichos pares diferentes de presión y temperatura

debido a que, si se variara la presión y se mantuviera constante la temperatura o viceversa, se modificarían las composiciones de equilibrio de fases. Por otra parte la velocidad espacial en peso (WHSV) se mantuvo constante y se calculó a partir de la masa del catalizador y el caudal de flujo másico utilizando la ecuación (10) [57]. En la Tabla 3.1 se muestran todos los parámetros de reacción utilizados con sus valores correspondientes.

Tabla 3.1 Parámetros de operación para cada reacción

Parámetros	Valor
Temperaturas	270 / 266 / 262 / 258 °C
Presiones	62 / 60,5 / 59 / 57,5 bar
WHSV	2,5
Concentración de sustrato	10 % en peso de glicerol
Flujo volumétrico	0,25 mL / min
Tiempo de reacción	5 horas
Masa del Catalizador	0,612 g

$$WHSV = \frac{\text{caudal de flujo másico}}{\text{masa del catalizador}} \quad (10)$$

Al comenzar los experimentos en primer lugar se realiza la activación del catalizador *in situ*. Para ello se inyecta gas H<sub>2</sub> al sistema con un flujo de 50 mL/min con rampas de 5 °C durante 90 minutos hasta llegar a los 500 °C [9]. Posteriormente se ajustan los controladores de temperatura y presión con los valores exactos para cada reacción y se comienza a inyectar un flujo de nitrógeno para expulsar cualquier resto de H<sub>2</sub> en las tuberías del sistema que pueda afectar las mediciones. En el momento en que se llega a las condiciones de operación se comienza con la alimentación constante de 0,25 mL/min de la mezcla acuosa de glicerol al 10 % y el flujo de N<sub>2</sub> se reduce a 10 mL/min. El tiempo escogido para la evaluación de las reacciones es de unas 5 horas.

Para establecer la conexión entre el sistema de reacción Microactivity-Reference y el analizador de gases para recolectar los datos del experimento se utilizó un sistema de mangueras y un filtro de partículas para eliminar cualquier impureza o humedad que pudiera provocar daño al equipo de medición de gases. Los productos de reacción una vez enfriados por la celda de Peltier se separan en gases no condensables y líquidos. El analizador recibe la corriente de gases salientes arrastrados hacia este por la corriente de gas  $N_2$  y captura los datos de concentración en porcentaje en volumen de  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2$ .

A partir del porcentaje de cada gas, se calcularon los rendimientos para cada uno de ellos, tomando en cuenta que el flujo volumétrico de  $N_2$  en la alimentación al reactor está reportado a condiciones normales de presión y temperatura (CNPT). Según Avogadro para una temperatura de  $0^\circ C$  (273 K) y una presión de 1 atmósfera el volumen que ocupa un mol de una sustancia gaseosa es siempre el mismo. Conociendo el flujo de  $N_2$  inyectado en el sistema el cual arrastra a la salida toda la mezcla de gases dentro del sistema se calculó el número de moles totales a la salida. Luego conociendo el porcentaje de gas de cada uno de los compuestos determinado por el analizador de gases se calcularon los rendimientos en cada intervalo de tiempo de reacción. El análisis de los comportamientos de cada una de las reacciones y los rendimientos de los gases formados por gramo de catalizador se calcularon tomando como tiempo inicial el momento en que se comenzó a detectar  $H_2$  en la corriente de gases de salida.

### **3.6 Desarrollo del modelo de RNAs**

Con el objetivo de crear un modelo matemático basado en redes neuronales artificiales que posibilite evaluar la relación del tiempo y la temperatura con el rendimiento del  $H_2$  y los otros gases formados en la reacción de reformado de glicerol en fase acuosa, se diseñó la metodología descrita en la Figura 3.7. Como bien se puede apreciar en dicha figura, la metodología para la creación del modelo computacional se compone de 3 etapas fundamentales:

- a) Creación de la base de datos experimental utilizando los resultados obtenidos durante la operación del sistema en el laboratorio.
- b) Desarrollo y evaluación de diversos modelos de RNAs para encontrar la mejor arquitectura.
- c) Comparación estadística entre los resultados obtenidos experimentalmente y los arrojados por el modelo optimizado de RNA.

### 3.7 Elaboración de la base de datos

Un componente fundamental para una ejecución exitosa de un modelo RNA es la base de datos, la cual es esencial para el correcto aprendizaje del mismo. Por lo tanto, es fundamental configurar un conjunto de datos adecuado para garantizar resultados precisos. Durante las 4 reacciones de APR realizadas en el laboratorio se generó una base de datos conformada por la temperatura, el tiempo y los rendimientos de los gases formados  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Con los datos de las concentraciones de estos gases registrados por el analizador se calcularon sus rendimientos.

Se escogieron las variables de operación temperatura y tiempo como variables de entrada para el modelo y como variables de salida los rendimientos. En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de estas variables de entrada y salida con sus valores máximos y mínimos y sus correspondientes unidades de medida. La base de datos experimental quedó constituida por un total de 3230 puntos de datos, lo cual fue más que suficiente para el entrenamiento, validación y prueba del modelo RNA.

Utilizando la herramienta de Microsoft Office Excel, se organizó toda la información obtenida durante el trabajo experimental en una tabla, agrupando las variables de entrada y salida en diferentes columnas. Luego los datos se dividieron aleatoriamente en dos partes, un 80 % destinado al entrenamiento y el 20 % restante para la validación y prueba [58][59]. El conjunto de datos de entrenamiento se utiliza en el proceso de ajuste de los parámetros del modelo (pesos y bias), donde dicho modelo se ejecuta con el conjunto de datos de entrenamiento y produce un resultado, este se compara luego con una respuesta objetiva, en función del resultado de la comparación se ajustan los parámetros nuevamente. El modelo ajustado se utiliza para predecir las respuestas de las observaciones en el segundo conjunto de datos denominado datos de validación, el cual proporciona una evaluación imparcial del ajuste del modelo en el conjunto de datos de entrenamiento. El conjunto de datos de validación se utiliza además para la regularización mediante la detención anticipada (detener el entrenamiento cuando aumenta el error en el conjunto de datos de validación, ya que esto es un signo de sobreajuste al conjunto de datos de entrenamiento. Por último, se utiliza un 10 % como conjunto de datos de prueba los cuales se utilizan para evaluar el modelo de RNA entrenado utilizando datos que no fueron utilizados durante el entrenamiento, es decir no fueron vistos por el modelo durante esta etapa.



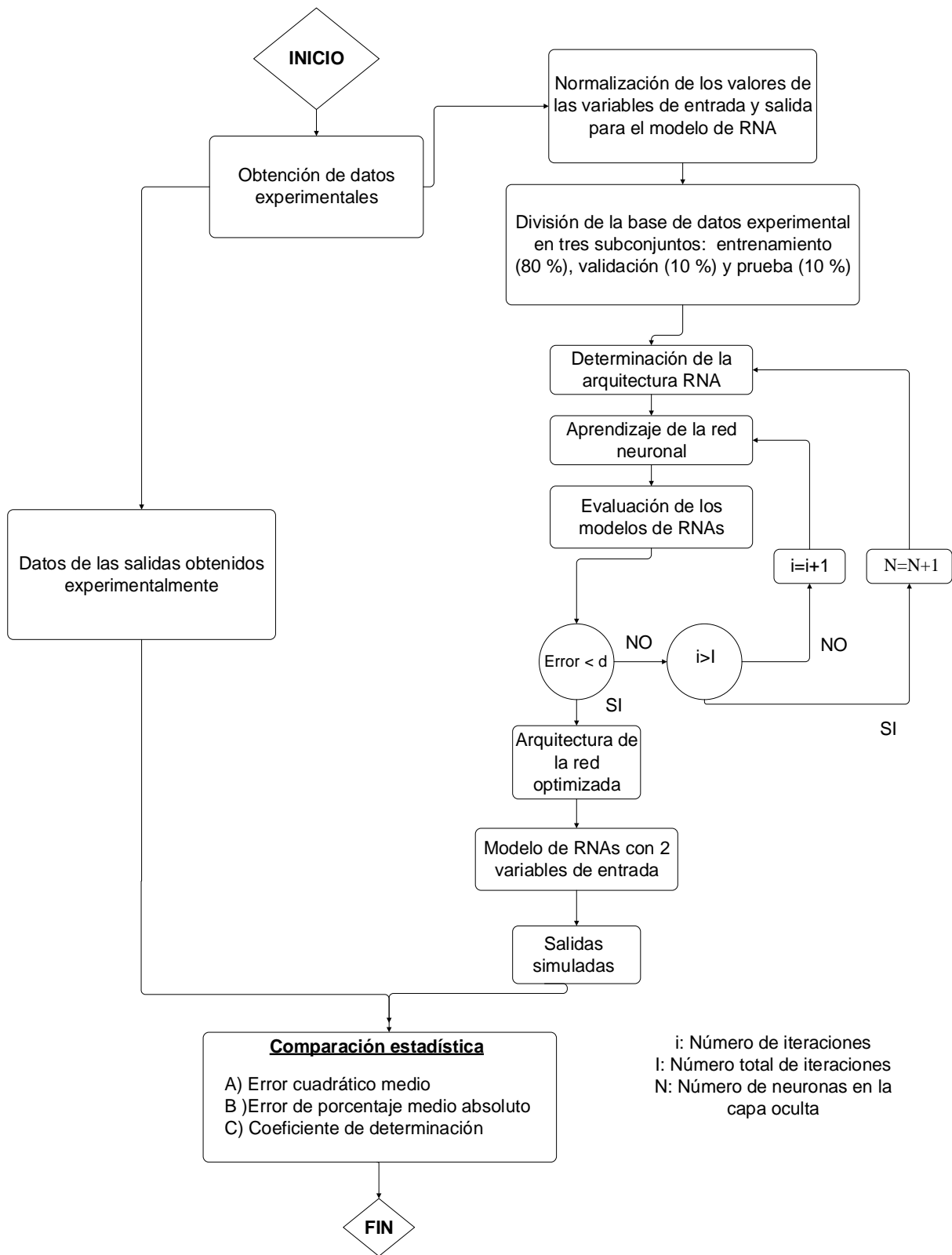


Figura 3.7 Metodología para la obtención del modelo de RNAs

Se propuso la función de activación sigmoidea tangente hiperbólica (tansig) para usarla en la capa oculta de la red neuronal ya que se trata de un proceso con un comportamiento no lineal y para la salida la función purelin. Al tener la función tansig en la capa oculta es necesario por sus especificaciones normalizar la base de datos a valores en el rango 0-1. De esta manera se escalan todos los datos empleados para el modelado a valores normalizados utilizando la ecuación (11).

$$Xi_{Norm} = 0,8 \times \left( \frac{Xi_{Real} - X_{mín}}{X_{máx} - X_{mín}} \right) + 0,1 \quad (11)$$

Tabla 3.2 Variables de entrada y salida empleados en el modelado

<b>Variabes</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Unidades de medida</b>
<b>Entradas</b>			
Temperatura	258	270	[°C]
Tiempo	0	300	[min]
<b>Salidas</b>			
Rendimiento CH <sub>4</sub>	0,58	2,22	[μmol·min <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> ]
Rendimiento CO	0,21	0,86	[μmol·min <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> ]
Rendimiento CO <sub>2</sub>	0	3,45	[μmol·min <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> ]
Rendimiento H <sub>2</sub>	0,07	39,02	[μmol·min <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> ]

### 3.8 Desarrollo y evaluación del modelo RNA

Con el objetivo de obtener el modelo óptimo capaz de describir la relación entre las variables independientes y dependientes del proceso de reformado se hicieron varios entrenamientos de la RNA. Para dichos entrenamientos se empleó una red caracterizada por una capa de entrada con dos variables (temperatura y tiempo), una capa oculta y una capa de salida con 4 variables correspondientes a los rendimientos de los gases a la salida del proceso. En la capa oculta se utilizó una función sigmoidea tangente hiperbólica representada por la ecuación (12) y en la capa de salida la función lineal representada por la ecuación (13).

En la Figura 3.8 se muestra el procedimiento para la obtención de la arquitectura de la red neuronal óptima.

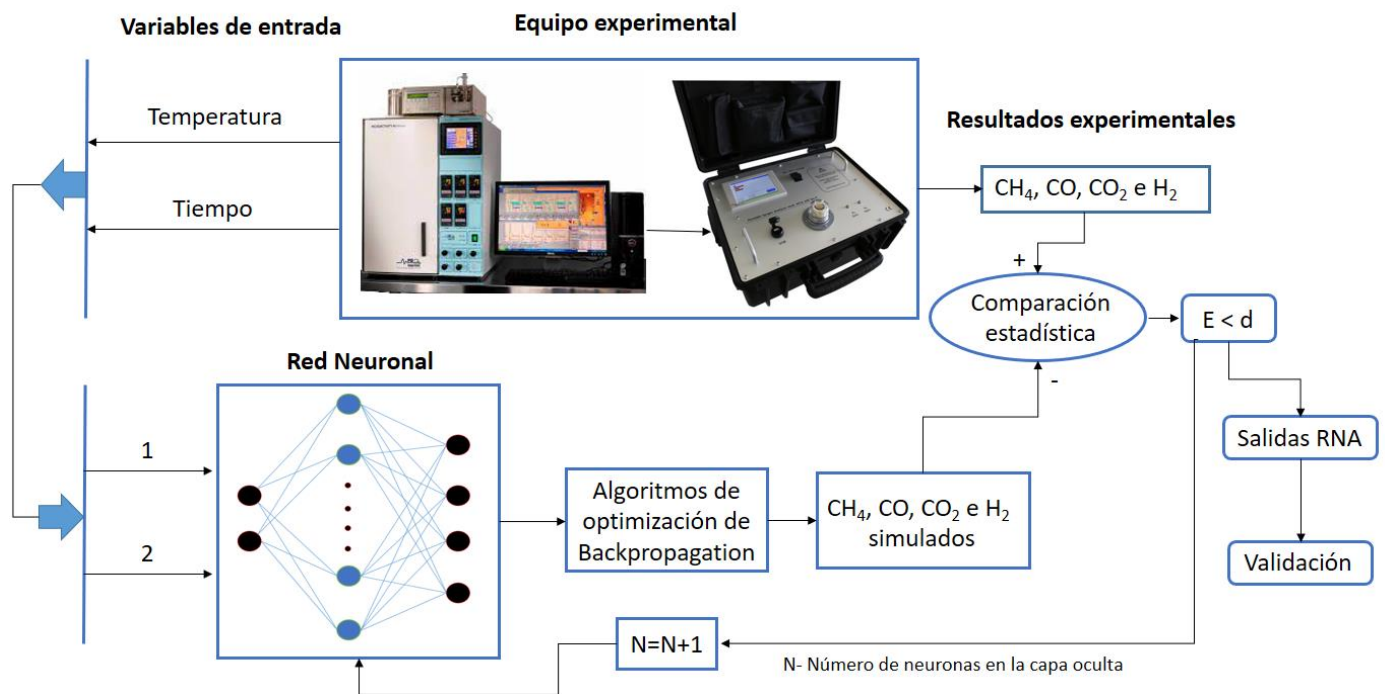


Figura 3.8 Procedimiento para la obtención de la arquitectura de la red neuronal óptima

Al inicio el entrenamiento comienza con una sola neurona en la capa oculta en la mayoría de los estudios y utilizando el algoritmo de “Back-propagation” se van obteniendo los pesos y bias que mejor se ajustan al modelo. Una vez finalizado el entrenamiento se realiza una comparación estadística entre los datos simulados por la red y los datos experimentales, de no cumplir los valores deseados se repite el proceso de aprendizaje, pero esta vez con otro número de neuronas

en la capa oculta. Este proceso se repite de forma iterativa hasta que se obtienen los valores de error deseados o se cumple el número máximo de iteraciones establecido. Estos parámetros son escogidos y pueden ser modificados con unas líneas de código en Matlab®. Para el presente estudio se utilizaron 2000 épocas y un error mínimo de 1e-06 como criterios de parada. Una época es una medida del número de veces que todos los vectores de entrenamiento se utilizan una vez para actualizar los pesos. Luego se validan los resultados de la RNA.

$$a = \frac{2}{1+e^{-2n}} - 1 \quad (12)$$

$$a = n \quad (13)$$

### 3.9 Comparación estadística

Después de finalizar el entrenamiento los resultados numéricos obtenidos del modelo de RNA se comparan con los datos experimentales. Este análisis se realiza mediante los siguientes parámetros de prueba estadística: Error Cuadrático Medio (RMSE), Error Porcentual Medio Absoluto (MAPE) y Coeficiente de Determinación ( $R^2$ ). Las ecuaciones correspondientes a estas herramientas estadísticas se muestran a continuación en (14), (15) y (16) respectivamente [60]

Donde  $P_{sim(i)}$  es el valor predicho por la red neuronal artificial,  $P_{exp(i)}$  es el valor experimental,  $P_{exp}$  es el promedio de los valores experimentales y  $n$  es el número total de datos analizados.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_{exp(i)} - P_{sim(i)})^2}{n}} \quad (14)$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}(i)} - P_{\text{sim}(i)}}{P_{\text{exp}(i)}} \right| \times 100 (\%) \quad (15)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P_{\text{exp}(i)} - P_{\text{sim}(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (P_{\text{exp}(i)} - P_{\text{exp}})^2} \quad (16)$$

El parámetro RMSE es una medida de uso muy frecuente que mide el error existente entre los valores predichos y los valores realmente observados en la experimentación. Por otra parte, el MAPE es el promedio calculado de errores porcentuales por el cual las predicciones estimadas de una determinada variable difieren de los valores reales. Por último,  $R^2$  representa la fuerza de la proporción lineal de variabilidad en un conjunto de datos, se ve frecuentemente como un número entre 0 y 1. Valores de  $R^2$  cerca de 1 indican que una línea de regresión se ajusta bien a los datos.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Actividad experimental

En la Figura 4.1 se muestran los desempeños de las 4 reacciones realizadas para el rendimiento de H<sub>2</sub> con respecto al tiempo. El mayor rendimiento que se obtuvo fue de 39,02  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{gcat}^{-1}$  para una temperatura de 266 °C y una presión de 60,5 bares. Este resultado es positivo debido a que en un trabajo previo del grupo de trabajo se reportó en el mismo catalizador (Ir/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pero a 270 °C y 58 bar, un rendimiento máximo de 21,21  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{gcat}^{-1}$  [9]. Es decir, un incremento relativamente pequeño de 2 bar de presión, permitió reducir la temperatura en 4 °C y alcanzar una mayor producción de hidrógeno por gramo de catalizador.

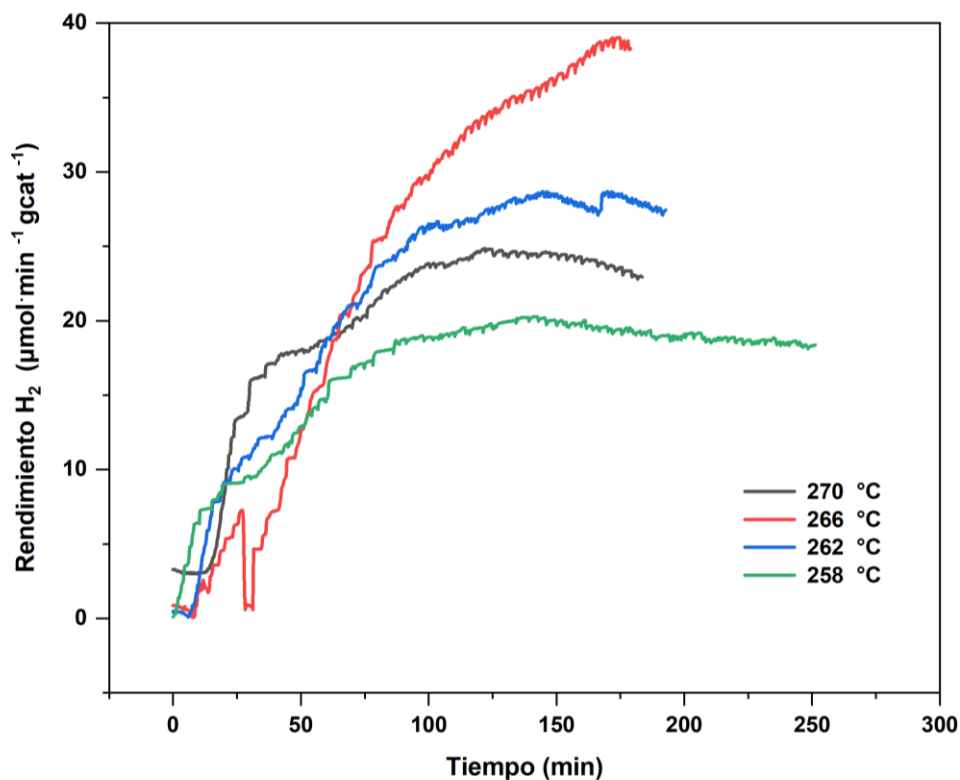


Figura 4.1 Rendimiento de hidrógeno en función del tiempo de estabilización para las 4 reacciones.

Durante todo el proceso de experimentación los gases con mayor producción después del H<sub>2</sub> fueron el metano y el dióxido de carbono con valores máximos de 2,22  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{gcat}^{-1}$  para 266 °C y 3,45  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{gcat}^{-1}$  para 258 °C respectivamente. Este resultado es bastante favorable, ya que el producto gaseoso principal fue el hidrógeno, reduciendo la formación de metano y del resto de los gases formados. Los valores de monóxido de carbono se mantuvieron casi en el mismo rango con un máximo de 0,86  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{gcat}^{-1}$  para 258 °C. En las figuras *Figura 4.2*, *Figura 4.3*, *Figura 4.4* y *Figura 4.5* se pueden observar de forma gráfica la mayor producción de H<sub>2</sub> sobre los otros gases presentes en el APR.

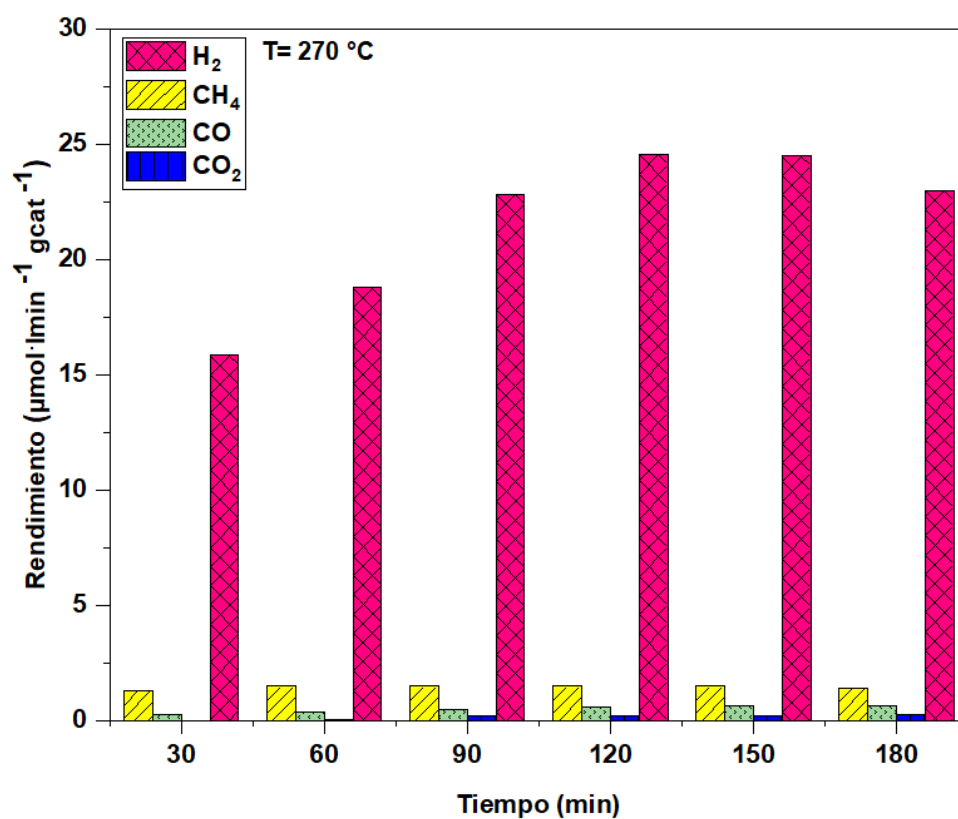


Figura 4.2 Rendimiento de los gases producidos a 270 °C y 62 bar

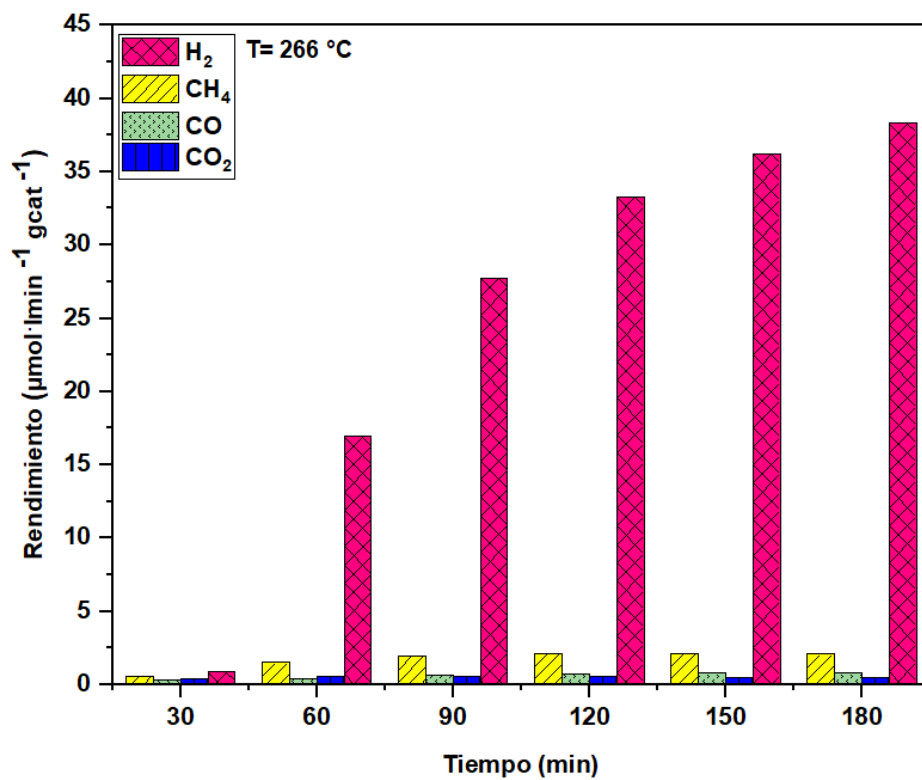


Figura 4.3 Rendimiento de los gases producidos a 266 °C y 60,5 bar

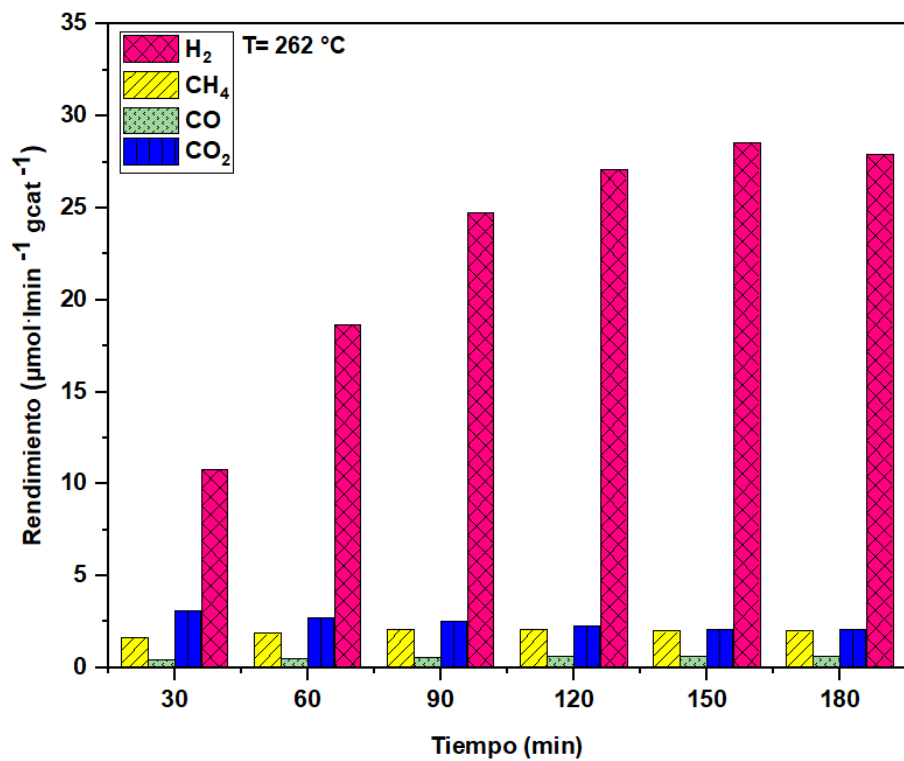


Figura 4.4 Rendimiento de los gases producidos a 262 °C y 59 bar



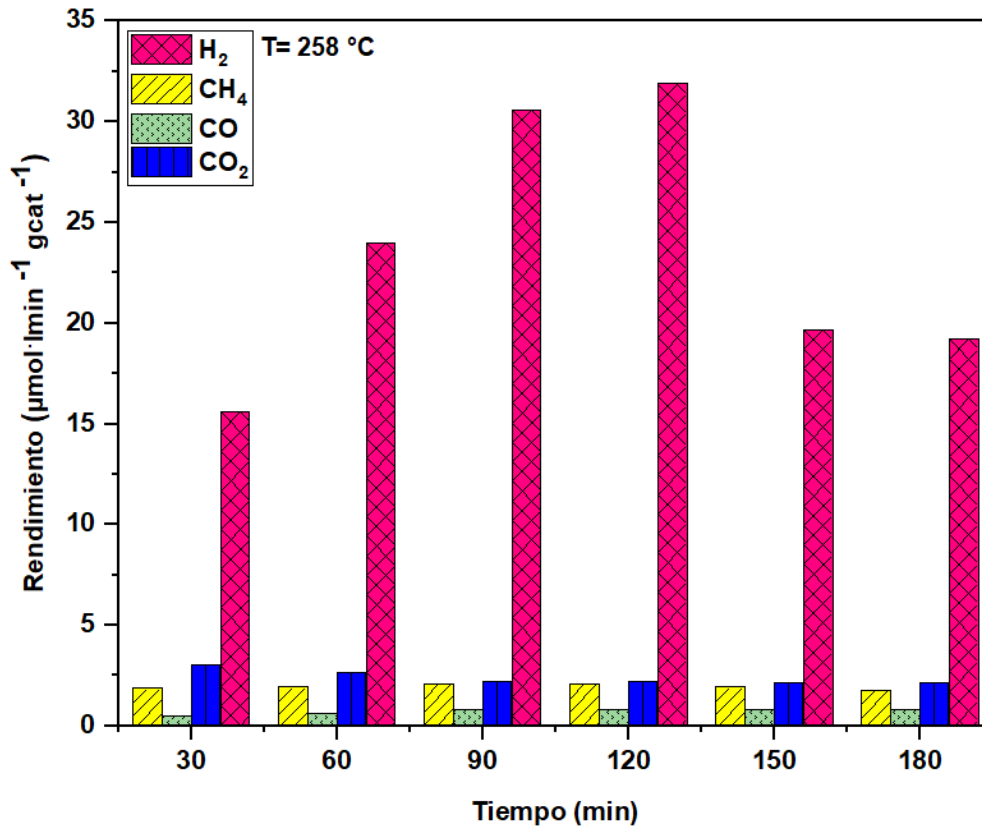


Figura 4.5 Rendimiento de los gases producidos a 258 °C y 57,5 bar

## 4.2 Determinación del modelo de RNA óptimo

Con la finalidad de hallar el modelo de redes neuronales óptimo para el modelado del proceso de reformado se desarrollaron diferentes arquitecturas variando el número de neuronas en la capa oculta. Se emplearon además los 10 algoritmos de “Back-propagation” presentados en la Tabla 2.1 y se compararon sus resultados de acuerdo al comportamiento para cada neurona adicionada a la capa oculta. Los entrenamientos se realizaron utilizando un máximo de 2000 iteraciones siguiendo la metodología de computación mostrada en la Figura 3.7. En las figuras Figura 4.6, Figura 4.7 y Figura 4.8 se muestran los valores obtenidos para RMSE,  $R^2$  y MAPE, respectivamente, para cada algoritmo durante los entrenamientos realizados con diferente número de neuronas en la capa oculta.

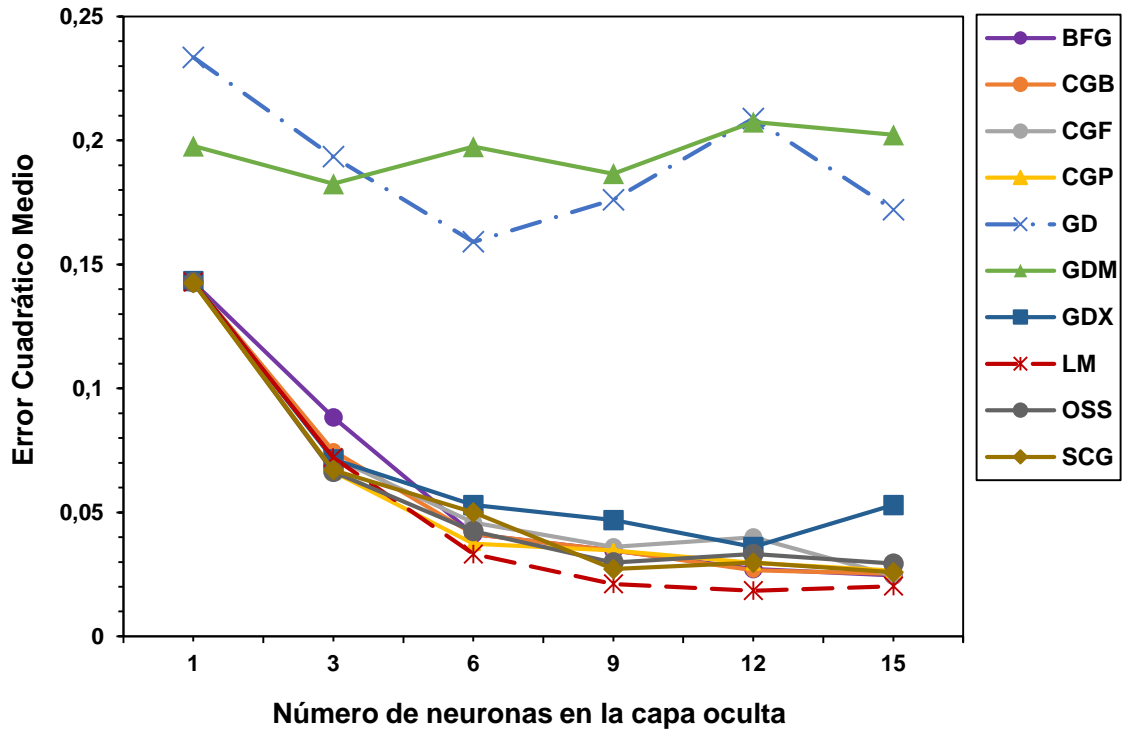


Figura 4.6 Comportamiento Error Cuadrático Medio

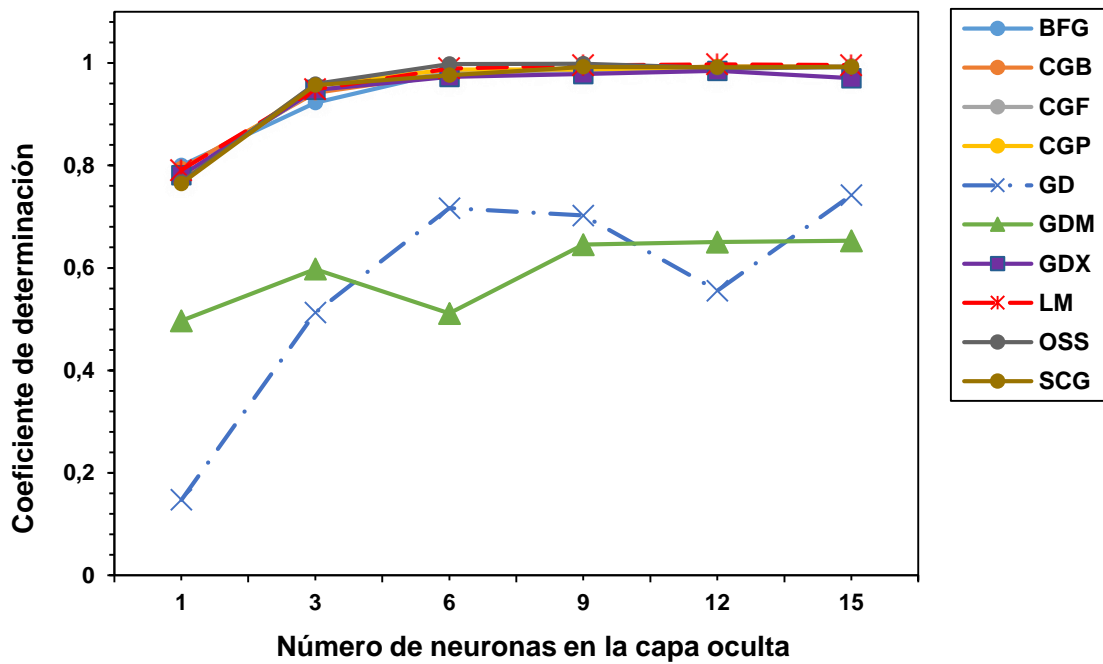


Figura 4.7 Comportamiento Coeficiente de determinación

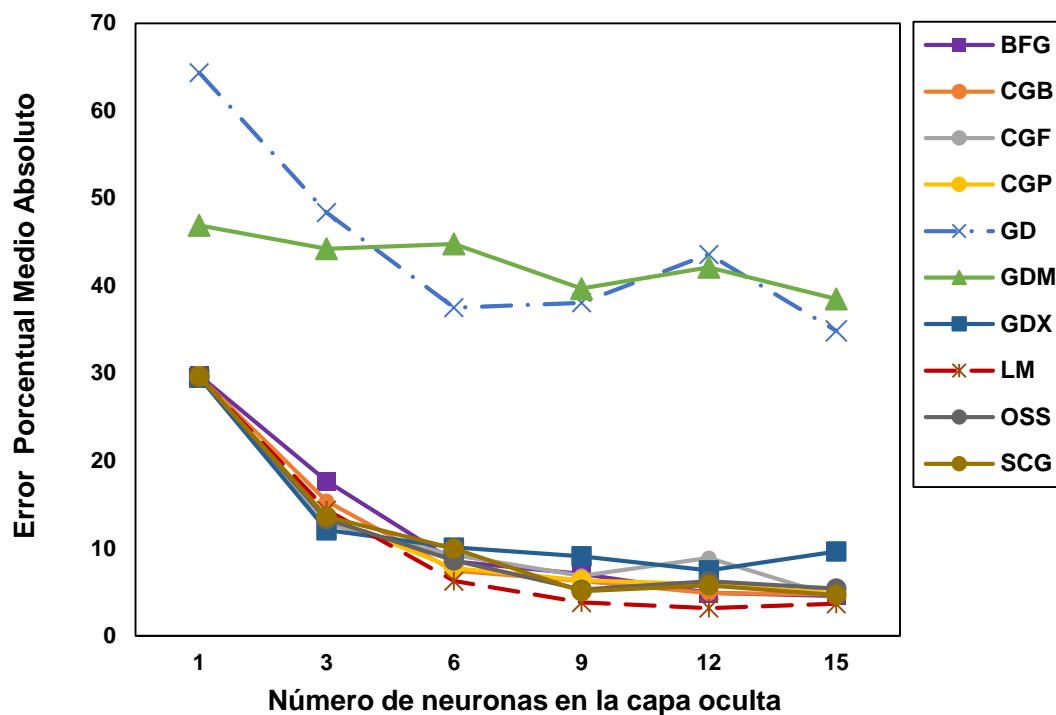


Figura 4.8 Comportamiento Error Porcentual Medio Absoluto

Como se puede notar en las tres imágenes anteriores, de todos los algoritmos puestos a prueba, los resultados más precisos y la mejor relación obtenida entre los valores experimentales y los arrojados por el modelo RNA se obtuvieron con el algoritmo Levenberg Marquardt (LM). Este algoritmo de retro-propagación utiliza la técnica de gradiente conjugado para reducir la suma de cuadrados en cada iteración. Está desarrollado para una rápida convergencia y la solución de problemas complejos no lineales [61]. Luego de las simulaciones realizadas utilizando este algoritmo, obteniéndose los valores de errores más pequeños y con coeficientes de correlación cercanos la unidad se eligió como el indicado para el modelado del proceso que ocupa este estudio.

A continuación, en la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de los tres indicadores estadísticos para el mejor algoritmo de retro-propagación empleado, LM. Su cálculo fue posible utilizando la información recopilada luego de cada entrenamiento variando el número de neuronas en la capa oculta.

Tabla 4.1 Evaluación de diversas arquitecturas aplicando el algoritmo Levenberg Marquardt

Arquitectura	Épocas	RMSE	R <sup>2</sup>	MAPE	Ecuación lineal
2-01-4	2000	0,14283	0,7909	29,579	$y = 0,63 x + 0,21$
2-03-4	2000	0,0721	0,9483	14,360	$y = 0,9 x + 0,055$
2-06-4	2000	0,0331	0,9893	6,2419	$y = 0,98 x + 0,011$
2-09-4	2000	0,0211	0,9952	3,8044	$y = 1,00 x + 0,0011$
<b>2-12-4</b>	<b>2000</b>	<b>0,01842</b>	<b>0,9969</b>	<b>3,16</b>	<b><math>y = 0,99 x + 0,0036</math></b>
2-15-4	2000	0,0202	0,9957	3,6446	$y = 0,99 x + 0,0067$

Como se puede notar, la arquitectura óptima para el modelado del proceso de reformado es la compuesta por dos neuronas en la capa de entrada, 12 neuronas en la capa oculta y 4 neuronas en la capa de salida (2-12-4). Se comprobó que, al seguir aumentando el número de neuronas en la capa oculta, los indicadores estadísticos comenzaban a comportarse negativamente por lo que se decidió parar en este punto obteniéndose así la arquitectura mostrada en la

Figura 4.9.

Como se puede observar en la Tabla 4.1 esta arquitectura se escogió como la mejor ya que presenta los menores valores de Error Cuadrático Medio y Error Porcentual Medio Absoluto, 0,01842 y 3,16 % respectivamente. Además, el valor del coeficiente de determinación obtenido (0,9969), se encuentra muy cercano a la unidad por lo que demuestra una gran intensidad en la relación lineal de las variables. A continuación en la Figura 4.10 se muestra el mejor ajuste de los datos experimentales y los arrojados por la red neuronal en todos los procesos para su desarrollo, el modelo de regresión lineal que lo permite está dado por la ecuación (17).

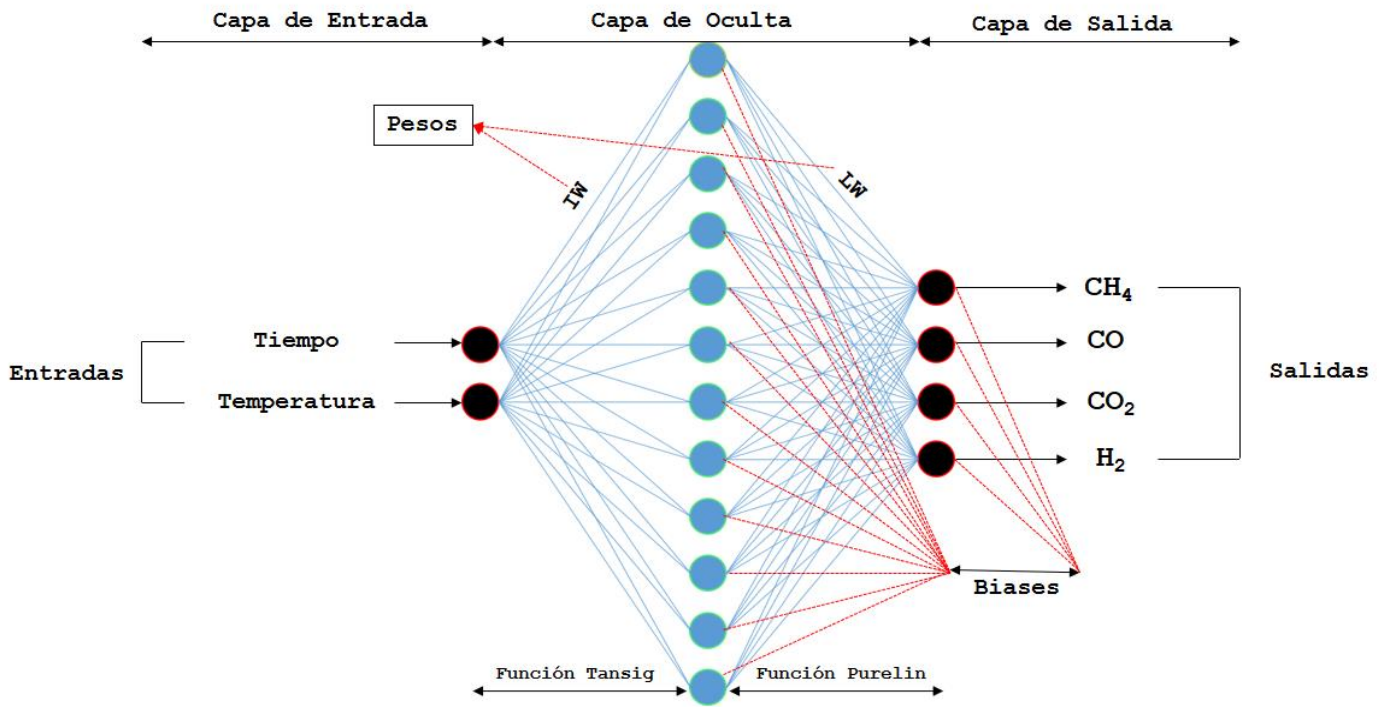


Figura 4.9 Arquitectura óptima para el modelado del proceso de reformado en fase acuosa de glicerol

$$y = 0,99x + 0.0036 \quad (17)$$

Si se analiza dicha ecuación, su pendiente se encuentra muy cercana a 1 y su ordenada es casi cero por lo que se evidencia una vez más un gran ajuste caracterizado por el coeficiente de determinación.

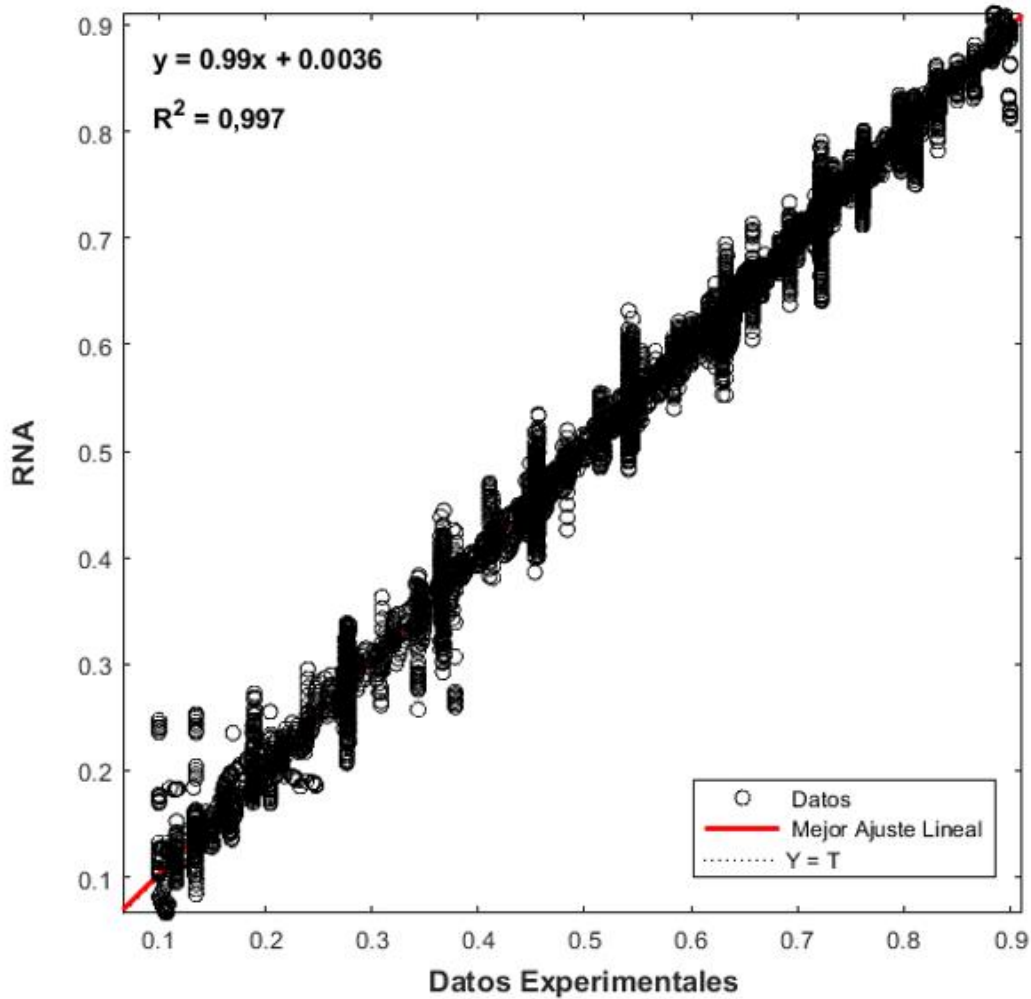


Figura 4.10 Mejor Ajuste lineal para datos experimentales y datos simulados por la RNA

Los valores de los pesos de conexión y bias pertenecientes al modelo óptimo de RNA y que se obtuvieron durante el proceso de aprendizaje se encuentran en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.3 respectivamente. De estos, los que van desde cada neurona en la capa de entrada a cada neurona en la capa oculta se denominan  $IW$  (input weight matrix en inglés) y de la capa oculta a la capa de salida  $LW$  (layer weight matrix en inglés). Por otra parte,  $s$  es el número de neuronas en la capa oculta ( $s=12$ ),  $k$  es el número de patrones o variables de entrada ( $k=2$ ) y los sesgos viene dados por  $b1$  y  $b2$ .

Tabla 4.2 Pesos del modelo-óptimo de RNA desarrollado

Número de neuronas (s)*	Pesos					
	Capa oculta (s = 12 , k = 2) IW=(s,k)		Capa de salida (l=4) LW=(s,l)			
	Tiempo (k=1)	Temperatura (k=2)	CH <sub>4</sub> (l=1)	CO (l=2)	CO <sub>2</sub> (l=3)	H <sub>2</sub> (l=4)
1	0,1567	2,1452	-25,1714	-15,8784	17,7538	-30,15120
2	-1,2515	-3,4139	23,3515	6,02744	-11,0758	23,5528
3	-0,6724	-2,9339	-29,9437	-17,7701	20,7494	-33,9292
4	0,3637	0,3354	-6,4856	-5,5433	29,4658	-10,9844
5	-0,8830	11,4952	0,6072	-1,0287	5,0452	-1,6933
6	-4,1480	0,1065	-0,5334	-0,4010	-0,01876	-0,4322
7	-20,3686	-40,5486	-0,3592	0,06334	0,01170	-0,1796
8	0,6698	5,4147	-0,3524	0,9130	-5,6105	1,8566
9	19,1114	-1,2925	0,8263	0,0474	0,01355	0,3912
10	-7,4109	2,8460	17,5978	1,9169	0,9736	8,3704
11	7,7200	-3,1274	16,9562	1,8324	0,8743	8,0016
12	-1,5210	-4,1320	-10,5784	0,4276	3,4132	-10,5276

\*k es el número de neuronas en la capa de entrada, l es el número de neuronas en la capa de salida

Teniendo en cuenta la arquitectura de RNA desarrollada en la

Figura 4.9, la función tangente hiperbólica sigmoidea en la capa oculta y la función lineal en la capa de salida, junto con los datos de la Tabla 4.2 y la Tabla 4.3 es posible expresar de manera analítica el modelo RNA obtenido utilizando la ecuación (18) donde  $IW$ ,  $LW$ ,  $s$ ,  $k$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  ya se definieron e  $In$  es el valor del patrón de entrada.

$$y = \sum_{j=1}^s \left[ LW(j) \left( \frac{2}{1 + \exp(-2(\sum_{k=1}^K (IW(j, k) * In(k)) + b1(j)))} - 1 \right) \right] + b2 \quad (18)$$

Tabla 4.3 Bias obtenidos del modelo óptimo de RNA desarrollado

Número de neuronas en la capa oculta (s)	Bias				
	b1(s)	b2 (l)			
		(l=1)	(l=2)	(l=3)	(l=4)
1	-1,9271	-1,6454	0,9774	-23,5303	1,6742
2	2,1127				
3	1,9529				
4	1,8294				
5	10,5591				
6	-2,1554				
7	-0,6365				
8	2,7804				
9	17,0736				
10	-8,0658				
11	8,5423				
12	2,5305				

\* s es el número de neuronas en la capa oculta, l es el número de neuronas en la capa de salida

#### 4.3 Validación del modelo de redes neuronales artificiales para el modelado del proceso de reformado en fase acuosa de glicerol

Luego de obtener el modelo óptimo de RNA para el modelado del proceso de reformado acuoso de glicerol para la obtención de H<sub>2</sub>, corresponde analizar los resultados obtenidos para justificar la validación del mismo.

La fase de aprendizaje de una RNA generalmente se lleva a cabo ajustando los pesos de conexión entre neuronas como ya se mencionó anteriormente. Las RNAs suelen estar



capacidades para determinar relaciones no lineales, así a partir de una determinada entrada pueden predecir una salida específica. Para disminuir las diferencias entre las variables objetivos (datos experimentales) y las salidas simuladas o predichas se utilizaron algoritmos de “Back-propagation”. Después de varias pruebas se encontró el mejor algoritmo, Levenberg Marquardt, y se obtuvo un modelo RNA con 12 neuronas en la capa oculta. Mediante los datos experimentales y los simulados se obtuvieron valores de 0,01842, 3,16 % y 0,997 para el RMSE, el MAPE y el  $R^2$  respectivamente. Estos fueron utilizados como criterios para la validación del modelo y medir su precisión. Todos los cálculos fueron realizados en el software Matlab® utilizando el Toolbox de redes neuronales y algunas líneas de código.

Los resultados obtenidos de regresión para la RNA presentaron una excelente calidad para el ajuste del conjunto de datos. El valor del coeficiente de determinación obtenido 0,997, coincide con otras investigaciones científicas que utilizaron el enfoque de RNAs para analizar diferentes reacciones catalíticas en los últimos años, mismas que fueron referidas en la sección de antecedentes [13,14,15,16,17].

Atendiendo a estos datos reportados en investigaciones que han utilizado modelos de redes neuronales artificiales como en este trabajo, se puede decir que los resultados obtenidos están justificados, pues incluso son mejores que varios de ellos. Esto demuestra la precisión del modelo y gran capacidad que tiene para el modelado del proceso en cuestión.

Con el propósito de medir y verificar la efectividad del modelo desarrollado se realizó una comparación entre los datos experimentales y los simulados por el mismo. Para ello se escogieron varios intervalos de tiempo con sus respectivos valores de rendimientos de  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2$ , a las temperaturas de trabajo 270 °C, 266 °C, 262 y 258 °C. La comparación de los resultados obtenidos se muestran numéricamente en las tablas Tabla 4.4, Tabla 4.5, Tabla 4.6, Tabla 4.7 y de manera gráfica en las figuras Figura 4.11, Figura 4.12, Figura 4.13 y Figura 4.14 para cada uno de los intervalos seleccionados, donde se puede percibir el comportamiento de los datos computados por el modelo RNA y los observados experimentalmente. Se puede observar que el modelo matemático desarrollado es capaz de emular o predecir el comportamiento de las curvas que describen los datos experimentales para diferentes condiciones de operación con diferencias muy pequeñas lo que confirma la calidad del ajuste y los resultados favorables obtenidos para RMSE,  $R^2$  y MAPE.

Tabla 4.4 Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 270°C

Tiempo (min)	CH <sub>4</sub> *	CH <sub>4</sub> RNA	CO	CO RNA	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> RNA	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> RNA
30	1,286	1,346	0,286	0,281	0	0,011	15,861	14,775
60	1,500	1,492	0,357	0,359	0,071	0,068	18,791	19,127
90	1,500	1,513	0,500	0,489	0,214	0,170	22,863	22,827
120	1,500	1,511	0,572	0,572	0,214	0,184	24,578	24,319
150	1,500	1,483	0,643	0,623	0,214	0,177	24,507	24,448
180	1,429	1,431	0,643	0,646	0,286	0,244	23,006	23,203

\*La unidad de medida para los rendimientos de los gases mostrados en esta tabla es  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{ gcat}^{-1}$

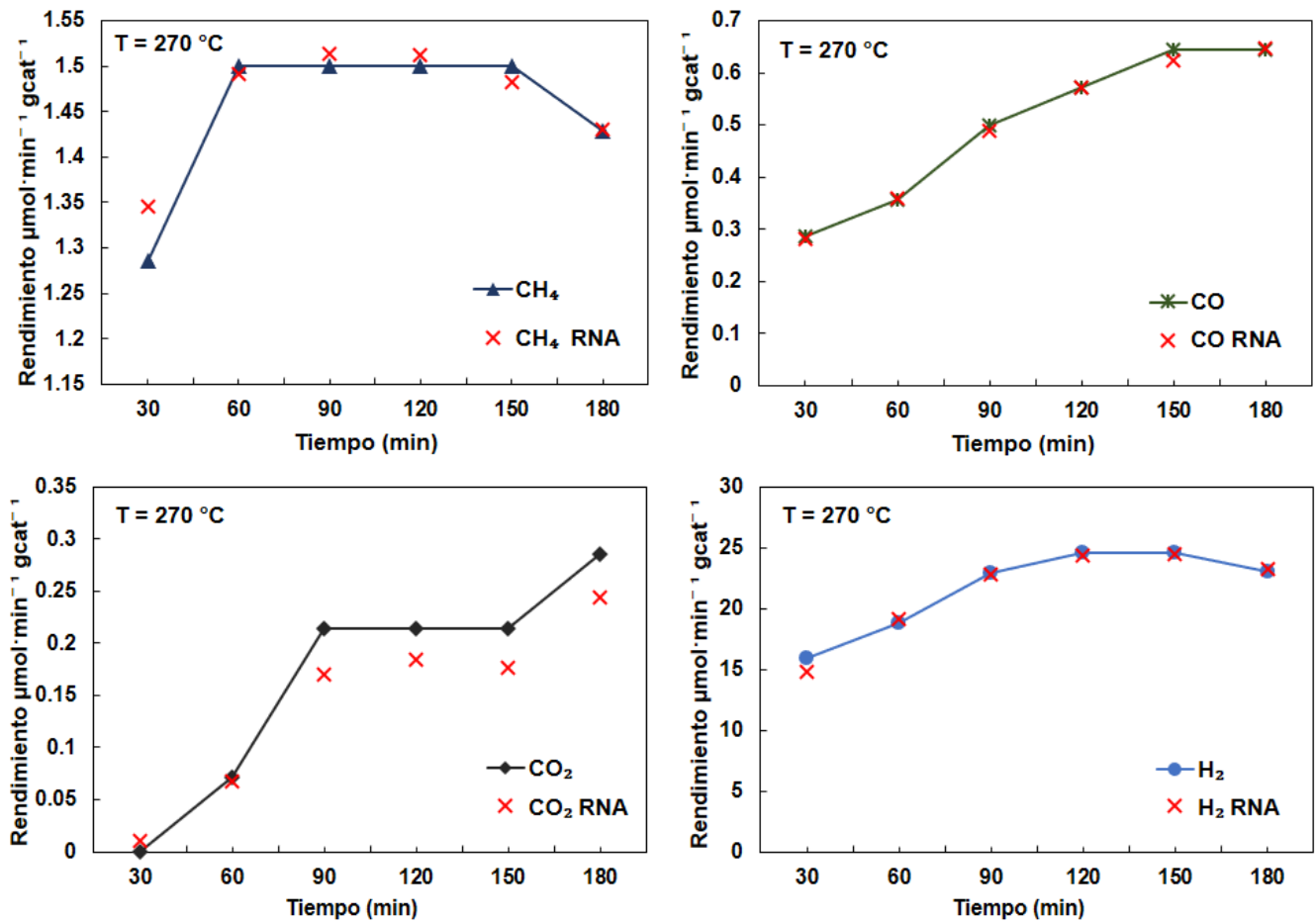


Figura 4.11 Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 270 °C

Tabla 4.5 Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 266 °C

Tiempo (min)	CH <sub>4</sub> *	CH <sub>4</sub> RNA	CO	CO RNA	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> RNA	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> RNA
30	0,574	0,862	0,287	0,351	0,430	0,515	0,861	4,054
60	1,506	1,527	0,430	0,455	0,574	0,554	16,929	16,761
90	1,937	1,985	0,646	0,633	0,574	0,563	27,761	27,737
120	2,152	2,143	0,717	0,737	0,574	0,519	33,285	33,447
150	2,152	2,126	0,789	0,793	0,502	0,512	36,226	36,433
180	2,080	2,073	0,789	0,808	0,502	0,533	38,306	39,575

\*La unidad de medida para los rendimientos de los gases mostrados  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{ gcat}^{-1}$

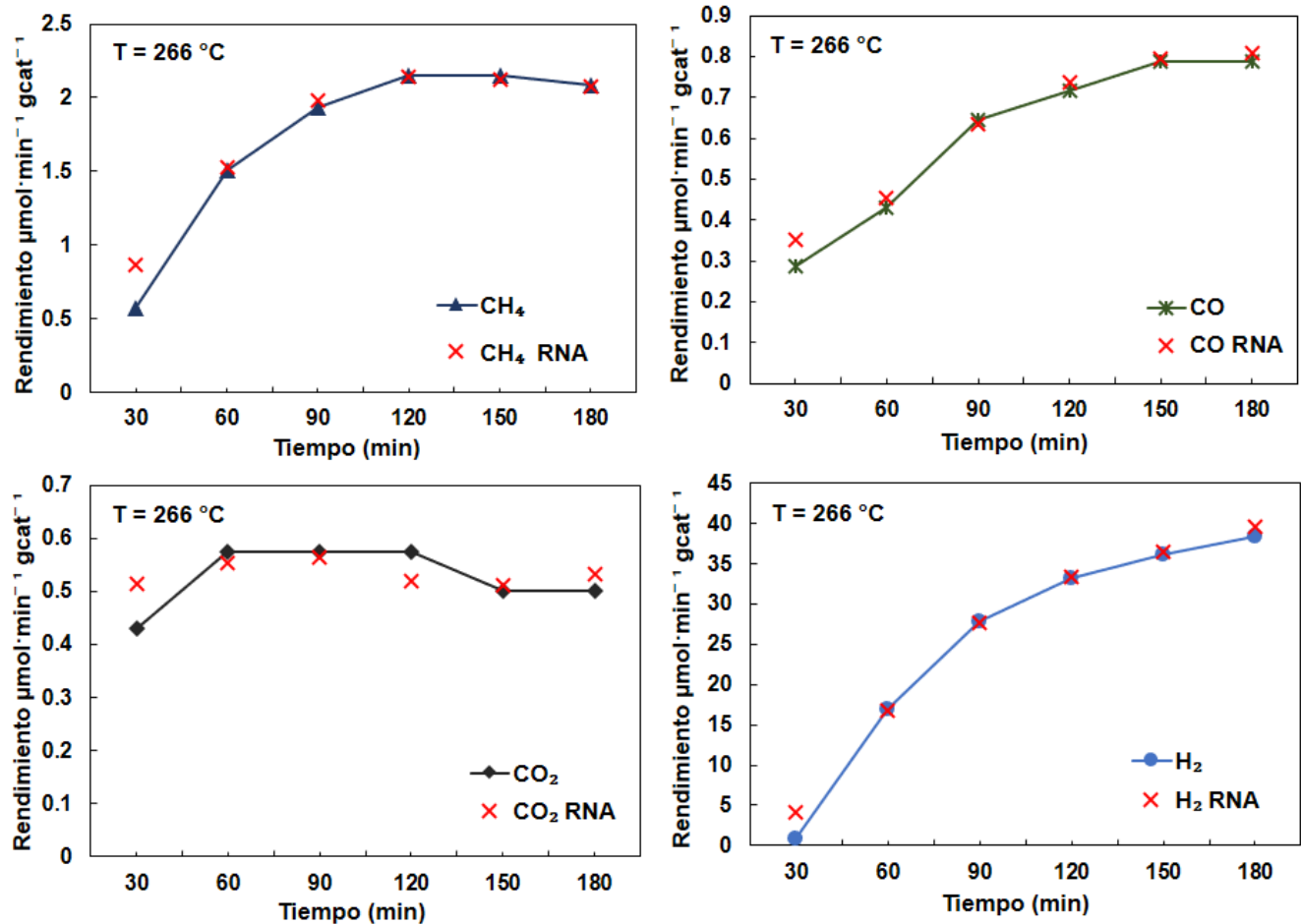


Figura 4.12 Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 266 °C

Tabla 4.6 Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 262 °C

Tiempo (min)	CH <sub>4</sub> *	CH <sub>4</sub> RNA	CO	CO RNA	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> RNA	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> RNA
30	1,653	1,652	0,431	0,405	3,089	3,042	10,778	11,059
60	1,868	1,857	0,503	0,512	2,730	2,719	18,681	18,295
90	2,084	2,082	0,575	0,615	2,515	2,463	24,717	25,289
120	2,084	2,083	0,647	0,646	2,299	2,265	27,08	27,46
150	2,012	2,023	0,647	0,654	2,084	2,136	28,52	27,952
180	2,012	1,953	0,647	0,658	2,084	2,076	27,87	27,833

\*La unidad de medida para los rendimientos de los gases mostrados es  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$

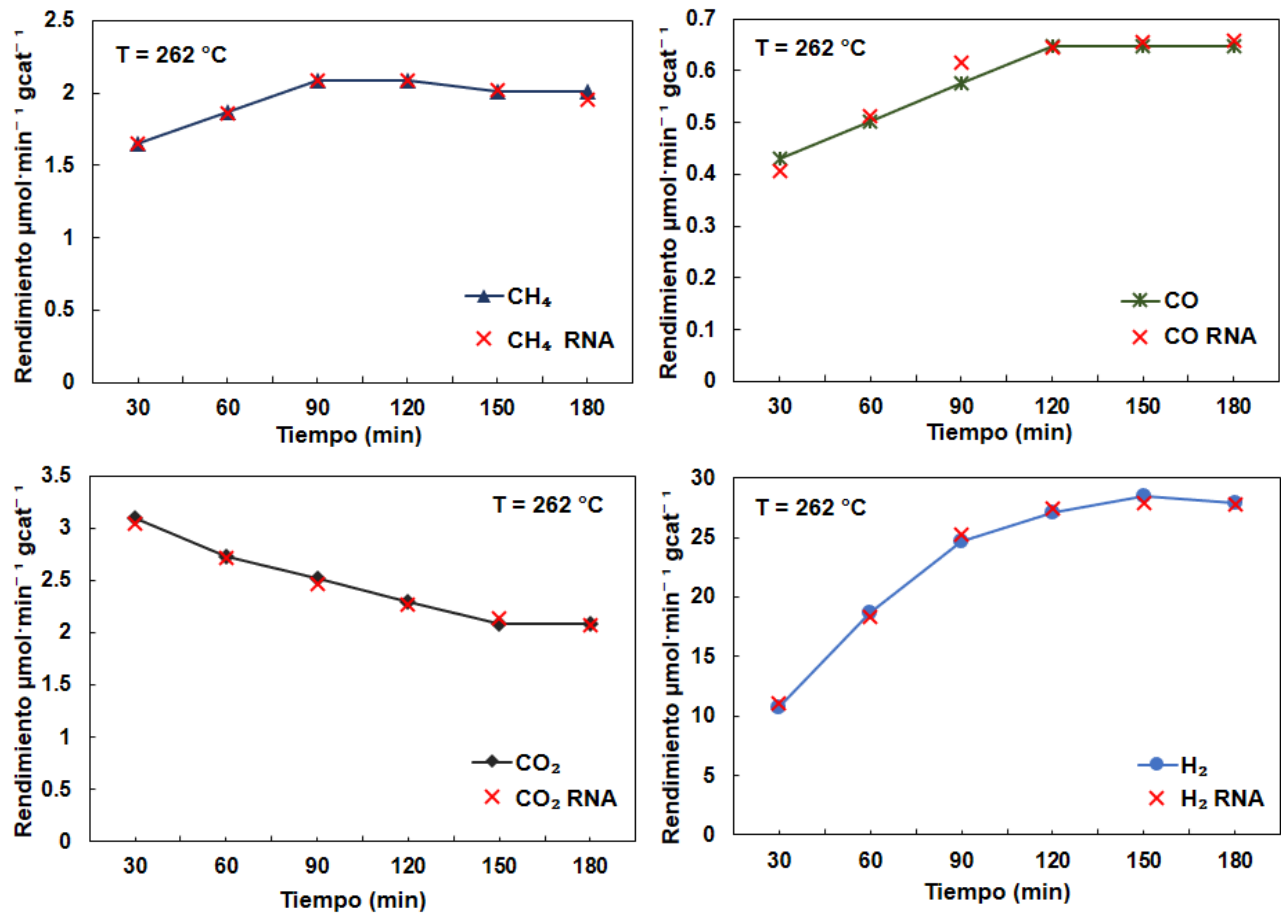


Figura 4.13 Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 262 °C

Tabla 4.7 Datos experimentales y simulados por la RNA a T= 258 °C

Tiempo (min)	CH <sub>4</sub> *	CH <sub>4</sub> RNA	CO	CO RNA	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> RNA	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> RNA
30	1,867	1,847	0,503	0,532	3,017	2,978	1,588	15,970
60	1,939	1,982	0,647	0,655	2,658	2,606	23,992	23,768
90	2,083	2,103	0,790	0,761	2,227	2,326	30,601	30,363
120	2,083	2,023	0,790	0,792	2,227	2,166	31,894	32,067
150	1,939	1,909	0,790	0,799	2,155	2,130	32,181	32,098
180	1,795	1,808	0,790	0,799	2,155	2,188	31,391	31,625

\*La unidad de medida para los rendimientos de los gases mostrados es  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$

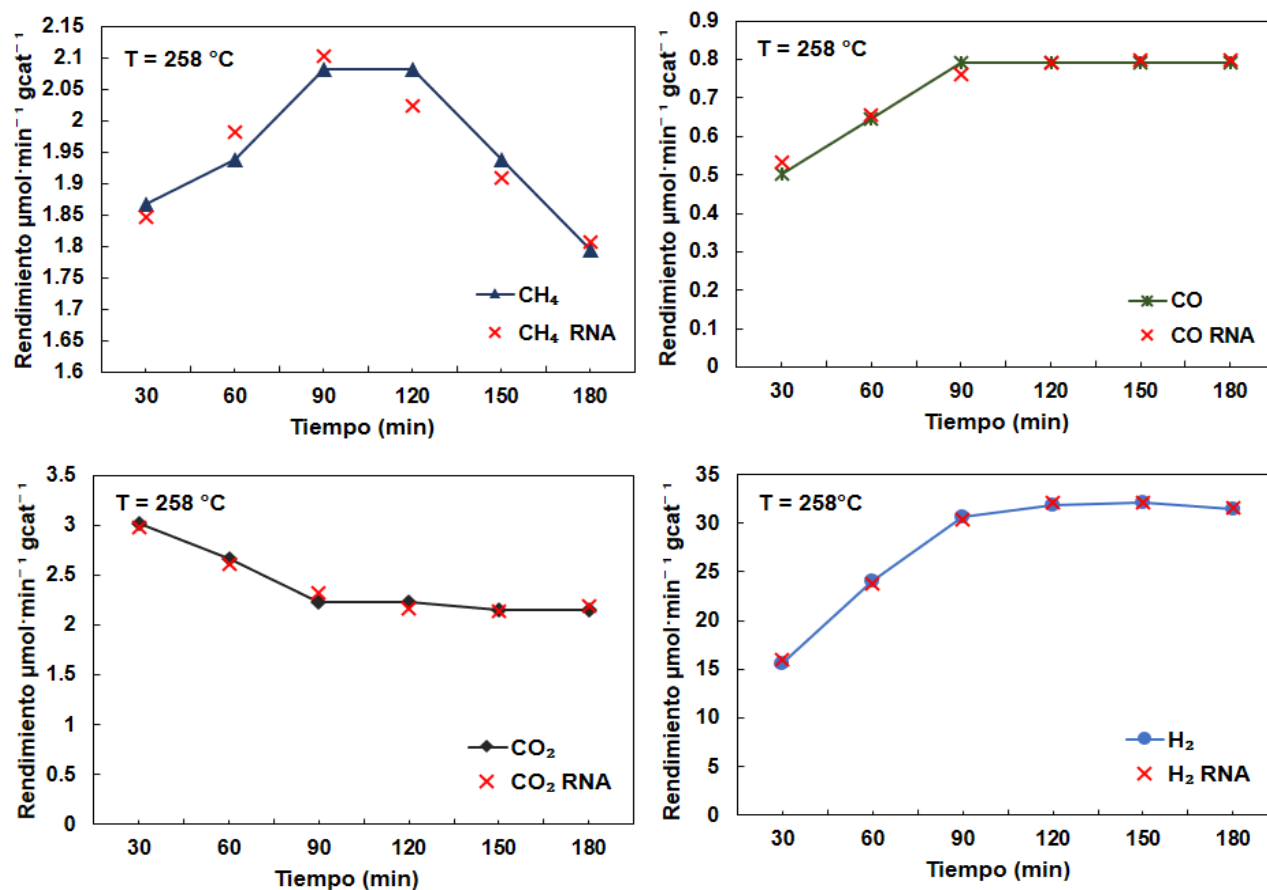


Figura 4.14 Datos experimentales y datos simulados por el modelo RNA a T= 258 °C

Con el objetivo de evitar sesgos y validar bajo diversas condiciones la capacidad del modelo de redes neuronales artificiales obtenido, se realizó una comparación entre datos simulados por la RNA y datos experimentales que no formaron parte del entrenamiento. Estos datos a los cuales la red neuronal no tuvo acceso durante la fase de aprendizaje se obtuvieron mediante unas líneas de código en Matlab que devuelven los índices de aquellas muestras de datos que fueron utilizados para poner a prueba el modelo durante su desarrollo. Además, aplicando el mismo método se obtuvieron precisamente las salidas predichas para dichos datos de prueba, teniendo así los dos conjuntos de datos que permitieron comparar nuevamente el desempeño del modelo.

Para ello se extrajeron los datos de la reacción de reformado en fase acuosa de glicerol realizada para una temperatura de 262 °C. En la Tabla 4.8 y la Figura 4.15 se muestra la información de los datos simulados y observados para diferentes intervalos de tiempo de la reacción seleccionada.

Tabla 4.8 Datos experimentales no utilizados en la fase de entrenamiento y datos simulados por el modelo RNA a T= 262 °C

Tiempo (min)	CH <sub>4</sub> *	CH <sub>4</sub> RNA	CO	CO RNA	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> RNA	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> RNA
8	0,862	0,925	0,359	0,363	3,233	3,303	0,862	0,484
17,5	1,509	1,559	0,359	0,384	3,233	3,195	7,904	8,543
49,75	1,796	1,753	0,503	0,467	2,802	2,821	14,945	15,252
72	1,939	1,978	0,575	0,563	2,658	2,611	20,837	21,751
90,75	2,084	2,084	0,575	0,616	2,442	2,457	24,789	25,389
141,25	2,011	2,041	0,647	0,653	2,156	2,167	28,238	27,885

\*La unidad de medida para los rendimientos de los gases mostrados es  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\text{ gcat}^{-1}$

Nuevamente se puede observar de forma clara en la Figura 4.15 como el modelo obtenido logra emular el comportamiento de la curva experimental para una T= 262 °C. Esto demuestra una excelente adaptación de dicho modelo ante las variaciones de los dos parámetros de entrada, tiempo y temperatura con diferencias muy mínimas.

Debido a limitaciones experimentales en el laboratorio, sólo se realizaron cuatro reacciones obteniéndose datos experimentales correspondientes a las cuatro temperaturas evaluadas. Esto limitó que el modelo pudiera ser entrenado con datos obtenidos a otras temperaturas y que éste

tuviera una mejor capacidad predictiva del efecto de esa variable en los rendimientos de los productos formados.

No obstante, lo anterior, se hicieron pruebas para evaluar la capacidad predictiva del modelo obtenido de RNA. Para ello se utilizó un conjunto de entradas totalmente independiente. Se desarrolló un nuevo modelo, esta vez utilizando como base de datos experimental solo las muestras pertenecientes a tres temperaturas 270 °C, 262 °C y 258 °C, dejando totalmente fuera la información experimental para una temperatura de 266 °C, la cual fue utilizada más tarde para evaluar la capacidad predictiva del modelo.

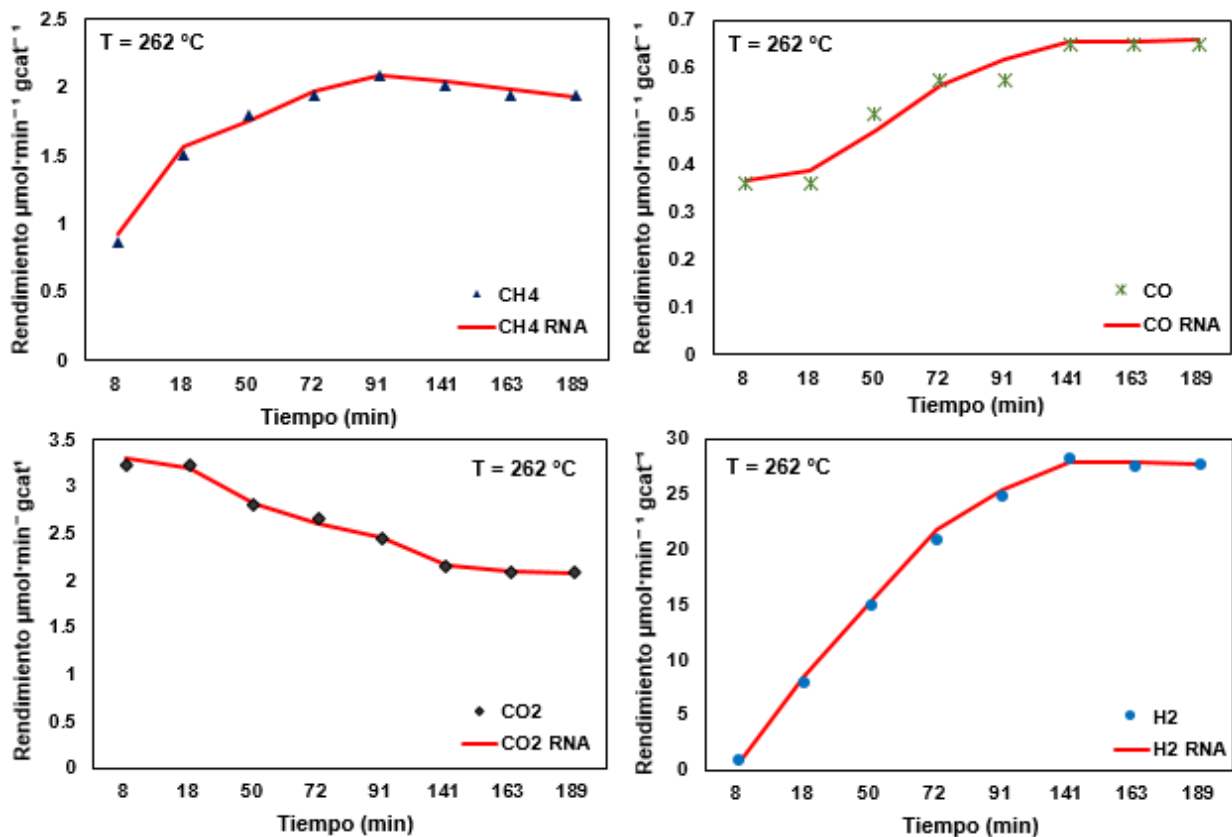


Figura 4.15 Comparación de datos experimentales no utilizados en la fase de entrenamiento y datos simulados por el modelo RNA a T= 262 °C

Sin embargo, el modelo desarrollado siguiendo estas pautas, no fue capaz de adquirir una buena capacidad de generalización lo que se concretó en datos de salidas predichos con resultados alejados de los datos experimentales. Se realizaron disímiles variantes trabajando con la base de datos original y la frecuencia de muestreo utilizada en el laboratorio, pero siempre con resultados no favorables. Estos resultados alejados de los datos experimentales a la hora de evaluar el modelo con valores de temperaturas nuevos tienen dos causas posibles. Una de ellas es una base de datos experimental que requiere más puntos de datos de temperatura que permita al modelo durante su fase de aprendizaje aprender correctamente la no linealidad del efecto de esta variable. Sin embargo, la razón más importante es que en el desarrollo del modelo no se tomó en cuenta una variable que repercute directamente en los productos de reacción formados durante el proceso de reformado, es decir, repercute directamente en el rendimiento de los productos formados. Se trata del equilibrio de fases líquido-vapor.

El equilibrio líquido-vapor tiene que ver con la proporción que se encuentra en fase gas y en fase líquida de cada uno de los compuestos condensables presentes en el complejo sistema de reacción. Entre los más relevantes está el agua y el glicerol, pero también hay especies intermediarias de reacción susceptibles de cambiar de fase. Esto es muy relevante porque al tratarse de una reacción de catálisis heterogénea, donde el catalizador es un sólido, las especies que tienen mayores probabilidades de ser catalizadas son las especies que se encuentran en fase líquida, debido a que están adheridas a la superficie del catalizador, que es donde se lleva a cabo la reacción química.

Sin embargo, tener en cuenta este factor como una variable de entrada no es tarea sencilla, debido a que este equilibrio líquido-vapor se va modificando conforme transcurre la reacción, ya que la proporción total de los componentes también va cambiando.

De acuerdo con lo anterior, pequeños cambios en la presión y la temperatura del sistema pueden tener un efecto importante en el rendimiento de los productos obtenidos. Esto es así porque las reacciones se llevaron a cabo a las presiones más bajas posibles que permitieran tener, de acuerdo con un cálculo teórico previo, un mínimo de 90 % del glicerol en fase líquida. Es decir, se operó en condiciones en las cuales pequeñas variaciones en la presión y la temperatura podían afectar de manera considerable la proporción del glicerol y del agua en la fase líquida.

Lo anterior explica el hecho de que los datos experimentales no tienen una tendencia clara como función de las temperaturas experimentalmente usadas. Como resultado, al no haber una



tendencia clara, el modelo no fue capaz de aprender el efecto de esa variable, debido también, como se dijo antes, al reducido número de temperaturas experimentalmente estudiadas.

## CONCLUSIONES

En el presente estudio se realizaron cuatro reacciones químicas de reformado en fase acuosa de glicerol para cuatro pares de presión y temperatura diferentes. Estas se realizaron con el objetivo de obtener la base de datos experimental necesaria para el desarrollo de un modelo de redes neuronales artificiales capaz de describir el impacto del tiempo y la temperatura en los productos resultantes del proceso en estudio. Durante la fase experimental el mayor rendimiento obtenido del gas hidrógeno, el cual es el más importante a los efectos del trabajo, fue de  $39,02 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$  para una temperatura de  $266 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de  $60,5 \text{ bar}$ . Por otra parte, la formación de metano fue considerablemente menor, lo cual resulta muy favorable si se considera que cada molécula de metano formado evita la formación de dos moléculas de hidrógeno. Asimismo, la formación de los otros gases también fue reducida, por lo cual se concluye que el catalizador y las condiciones de reacción evaluadas son favorables para obtener rendimientos mayoritarios de hidrógeno, mismos que son comparables o incluso superiores a otros valores reportados en la literatura para reacciones similares.

Por su parte, el modelo de RNA obtenido demostró una excelente adaptabilidad y capacidad de generalización para los datos experimentales correspondientes a las variables de entrada de las cuatro reacciones químicas de reformado realizadas. Después de llevar a cabo diferentes pruebas siguiendo una metodología para la realización de todo el trabajo que se resume en la aplicación de diversos algoritmos de optimización para reducir el error entre los resultados experimentales y los simulados, se pudo obtener una ecuación matemática capaz de modelar la relación entre las variables independientes y dependientes del proceso. Se obtuvo que la mejor arquitectura es la que cuenta con 12 neuronas en la capa oculta haciendo uso del mejor algoritmo para la optimización, Levenberg Marquardt.

La validación del modelo fue posible mediante la comparación entre datos experimentales y simulados con la aplicación de los criterios estadísticos más empleados en investigaciones científicas que implican RNA (RMSE, MAPE y  $R^2$ ). Esto permitió comprobar que el modelo puede ser bastante preciso a la hora de predecir los valores de los rendimientos de los gases para los valores de entradas presentados en el trabajo. Además, describe con gran exactitud el proceso catalítico transitorio, de estabilización del catalizador en la reacción de reformado acuoso de glicerol para la obtención de hidrógeno.

Sin embargo, no se pudo comprobar el poder predictivo del modelo para otros puntos de datos no incluidos en el proceso de su desarrollo debido a que sólo se realizó trabajo experimental para

cuatro temperaturas. Se intentó desarrollar el modelo de RNA utilizando tres de las temperaturas pertenecientes a los datos experimentales con el objetivo de dejar una cuarta temperatura para probar la efectividad del modelo en la predicción, pero no se obtuvieron resultados favorables. La explicación de ello considera efectos fisicoquímicos relacionados con el equilibrio de fases debido a las presiones seleccionadas para la reacción, así como a un número relativamente limitado de temperaturas experimentales. Para la obtención de un modelo más preciso que pueda predecir el comportamiento de los gases resultantes del reformado en fase acuosa de glicerol para valores de temperaturas diferentes a los utilizados, se requiere aumentar el número de puntos de datos experimentales considerando un mayor número de temperaturas, o bien incluir otras variables como entrada que influyan directamente en el proceso, relacionadas con el equilibrio de fases de las especies reactivas, para así lograr mejorar la capacidad de generalización del modelo y obtener una mejora en los resultados deseados.

## PERSPECTIVAS

- Las mediciones experimentales realizadas en este trabajo fueron realizadas utilizando un analizador de gases portátil conectado a la unidad Microactivity Reference. A pesar de la precisión del equipo sería interesante utilizar otro instrumento para la captura de las muestras de datos como es el caso del cromatógrafo de gases conectado en línea con el sistema de reacción automatizado.
- Si bien el tiempo y la temperatura son parámetros que influyen en el desempeño del reformado en fase acuosa para la obtención de H<sub>2</sub>, se podrían tener en cuenta otros parámetros para su análisis utilizando herramientas de modelado como las redes neuronales artificiales. Estos pudieran ser la masa del catalizador, el flujo de caudal másico.
- Medir más puntos experimentales, principalmente a otras temperaturas, lo que se traduce en la realización de más reacciones que puedan permitir enriquecer la base de datos experimental utilizada en el desarrollo de los modelos de redes neuronales artificiales. A partir del modelo, predecir condiciones de reacción para poder obtener mayores rendimientos de hidrógeno y corroborar luego experimentalmente.
- Seleccionar presiones de reacción más elevadas para cada temperatura, que permitan la existencia de fases líquidas comparables en proporción y composición entre las diferentes reacciones químicas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. U. Gordón, M. Ángel, G. Ortiz, J. Luis, and A. Arizt. (2018) Producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol con catalizadores de níquel: efecto del método de preparación y la adición de magnesio como promotor. Tesis de grado, Facultad de Ciencia y Tecnología, País Vasco.
- [2] I. N. Buffoni, F. Pompeo, G. F. Santori, and N. N. Nichio. (2000) Hidrógeno a Partir del Reformado de Glicerina, Jornadas de Investigación y Transferencia, abril, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
- [3] E. G. Aklilu, A. Adem, R. Kasirajan, and Y. Ahmed. (2021) Artificial neural network and response surface methodology for modeling and optimization of activation of lactoperoxidase system, South African J. Chem. Eng.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.03.006>
- [4] A. G. Merma, C. A. C. Olivera, R. R. Hacha, M. L. Torem, and B. F. Dos Santos. (2019) Optimization of hematite and quartz bioflotation by an artificial neural network (ANN), J.Mater.Res.Technol.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.022>
- [5] F. Bastan, M. Kazemeini, A. Larimi, and H. Maleki. (2018) Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nano-catalyst, Int. J. Hydrogen Energy.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.122>
- [6] Y. C. Lin. (2013) Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas, Int. J. Hydrogen Energy.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.079>
- [7] J. Remón, J. R. Giménez, A. Valiente, L. García, and J. Arauzo. (2016) Production of gaseous and liquid chemicals by aqueous phase reforming of crude glycerol: Influence of operating conditions on the process, Energy Convers.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.070>
- [8] F. Bossola, X. I. Pereira-Hernández, C. Evangelisti, Y. Wang, and V. Dal Santo. (2017) Investigation of the promoting effect of Mn on a Pt/C catalyst for the steam and aqueous

phase reforming of glycerol, J. Catal.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.002>

- [9] F. Espinosa-Moreno, P. Balla, W. Shen, J. C. Chavarria-Hernandez, M. Ruiz-Gómez, and S. Tlecuítl-Beristain. (2018) Ir-based bimetallic catalysts for hydrogen production through glycerol aqueous-phase reforming, Catalysts.

<https://doi.org/10.3390/catal8120613>

- [10] L. García, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, and J. Arauzo. (2018) Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst," Int. J. Hydrogen Energy.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.119>

- [11] A. J. Reynoso, U. Iriarte-Velasco, M. A. Gutiérrez-Ortiz, and J. L. Ayastuy. (2020) Highly stable Pt/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts in Aqueous-Phase Reforming of glycerol, Catal. Today.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.039>

- [12] M. A. Tsompanas, J. You, L. Wallis, J. Greenman, and I. Ieropoulos. (2019) Artificial neural network simulating microbial fuel cells with different membrane materials and electrode configurations, J. Power Sources.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226832>

- [13] D. Baruah, D. C. Baruah, and M. K. Hazarika. (2017) Artificial neural network based modeling of biomass gasification in fixed bed downdraft gasifiers, Biomass and Bioenergy.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.029>

- [14] M. R. K. Estahbanati, M. Feilizadeh, and M. C. Iliuta. (2017) Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network, Appl. Catal. B Environ.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.016>

- [15] F. M. Cavalcanti, M. Schmal, R. Giudici, and R. M. Brito Alves. (2019) A catalyst selection method for hydrogen production through Water-Gas Shift Reaction using artificial neural networks, J. Environ. Manage.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.092>

- [16] K. Ghasemzadeh, A. Aghaeinejad-Meybodi, and A. Basile. (2018) Hydrogen production as a green fuel in silica membrane reactor: Experimental analysis and artificial neural network modeling, Fuel.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.146>
- [17] F. Almomani. (2020) Prediction of biogas production from chemically treated co-digested agricultural waste using artificial neural network, Fuel.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118573>
- [18] C. Sendrós. (2004). Modelización y Control de Temperatura de un Reactor 'Batch' para un Proceso Químico Exotérmico. p. 191.
- [19] M. Iborra, J. Tejero, and F. Cunill. (2013) Reactores Multifásicos Apuntes Montserrat Iborra, Univ. Barcelona, España.
- [20] R. C. Garc. (2009) Reactores Químicos, pp. 1–47.
- [21] Parr Instrument Company. Tubular reactors systems.  
<https://www.parrinst.com/products/tubular-reactor-systems/5400-continuous-flow-tubular-reactors/> Consultado 22 de diciembre del 2020.
- [22] S. Esteban. A. (2015) Produccion de hidrógeno a partir de glicerol: Desarrollo de catalizadores inorganicos y de sistemas biologicos. Tesis de Doctorado en Ciencias Biológicas, Universidad del Litoral, Argentina.
- [23] Aranda G. L. (2017) Glicerol: Síntesis y aplicaciones. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, Departamento de Química orgánica y bio-orgánica.
- [24] La República (2018) El hidrógeno como fuente de energía.  
<https://www.larepublica.net/noticia/el-hidrogeno-como-fuente-de-energia> Consultado el 30 de abril del 2020.
- [25] J. R. Ares, F. Leardini, C. Sánchez, and J. F. Fernández. (2019) El hidrógeno como vector energético: mucho hecho pero todo casi por hacer. Encuentros Multidisciplinares, nº 62 Mayo-Agosto 2019, pp. 1–10.
- [26] Duarte H. A. (2016) Producción de hidrógeno a partir de materias primas renovables derivadas de biomasa. Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química,

Tesis de Doctorado, Santa Fe, Argentina.

- [27] O. Pérez. (2011) Estudio preliminar de la reacción 'water-gas shift' de baja temperatura en un reactor de membrana híbrida de polímero y material zeolítico con permeación selectiva. Proyecto de fin de grado, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Chile.
- [28] P. José and I. Zubizarreta. (2008) Hidrógeno , gas de síntesis y derivados del hidrógeno. En: Introducción a las propiedades generales, estado natural, usos y aplicaciones del vector energético Hidrógeno, Madrid.
- [29] R. D. Cortright, R. R. Davda, and J. A. Dumesic. (2002) Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*.  
DOI: [10.1038/nature01009](https://doi.org/10.1038/nature01009).
- [30] Dosso. Lina. A. (2016) Sistemas catalíticos de Pt-Ni-Co para producción de hidrógeno por reformado en fase acuosa de productos de la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica. Tesis de doctorado en Ingeniería Química, Universidad Nacional del litoral, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Argentina.
- [31] M. Ángel, G. Ortiz, J. Luis, and A. Arizti. (2018) Producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol con catalizadores. Trabajo de fin de grado en Ingeniería Química, Facultad de ciencia y tecnología, País Vasco.
- [32] C. He, J. Zheng, K. Wang, H. Lin, J. Y. Wang, and Y. Yang. (2015) Sorption enhanced aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Ni supported on multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Catal. B Environ*.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.012>
- [33] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, and J. A. Dumesic. (2005) A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts, *Appl. Catal. B Environ*.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>
- [34] W. S. McCulloch and W. Pitts. (1943) A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, *Bull. Math. Biophys*.



[https://doi.org/10.1016/S0092-8240\(05\)80006-0](https://doi.org/10.1016/S0092-8240(05)80006-0)

- [35] J. Nannariello and F. R. Fricke. (2001) Introduction to neural network analysis and its application to building services engineering, Build. Serv. Eng. Res. Technol.  
<https://doi.org/10.1191/014362401701524127>.
- [36] Mariano V. T. (2011) Introducción a redes neuronales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-Huejutla, Hidalgo, México.
- [37] F. Córdoba Garcia. (2005) Fundamentos biológicos del aprendizaje y la memoria. Dep. Biol. Ambient. y salud pública, p. 21.
- [38] Olabe. Xabier. B. (2008) Redes neuronales artificiales, Escuela Superior de Ingeniería de Bilbao, Departamento de Ingeniería y Automática, España.
- [39] M. H. Beale and M. T. Hagan. (2015) Neural Network Toolbox™ User's Guide, The MathWorks; Inc. 3 Apple Hill Drive Natick; MA 01760-2098, p. 410.
- [40] E. A. Méndez Ortiz, J. Sebastián Mariño, and H. Argüello Fuentes. (2009) Ambiente software de entrenamiento de redes neuronales con ajuste evolutivo de la topología y las funciones de activación, Sistemas y Telemática, Universidad ICESI.  
<https://doi.org/10.18046/syt.v7i13.1009>
- [41] Larrañaga. P, Inza. I, Moujadid. A. (1997) Redes Neuronales. Departamento de Ciencias de la Computación e Inteligencia Artificial. Universidad del País Vasco.  
<http://www.sc.ehu.es/ccwbayes/docencia/mmcc/docs/t8neuronales.pdf> Consultado 26 de noviembre del 2021
- [42] A. Guillén-Trujillo, J. L. Espinoza V., A. Palacios E., R. González M., and R. de Luna. (2001) Aplicación de Redes Neuronales en Control de Procesos , un tutorial sobre su aplicación en Planta Piloto Pedagógica, IV Simposio Internacional de Pastizales, Conferencias Magistrales, no. November 2018, p. 271, 2007.
- [43] M. T. Hagan and M. B. Menhaj. (1994) Training Feedforward Networks with the Marquardt Algorithm, Brief Papers.  
DOI: [10.1109/72.329697](https://doi.org/10.1109/72.329697)
- [44] M. Bowling and M. Veloso. (2001) Convergence of Gradient Dynamics with a Variable

Learning Rate, Proc. Eighteenth Int. Conf. Mach. Learn, p. 27-34.

- [45] Y. Salih, M. Mamat, M. Rivaie, A. Abashar, and M. A. Mohamed. (2018) New hybrid conjugate gradient method with global convergence properties under exact line search, Int. J. Eng. Technol, p. 54-57.
- [46] M. F. Møller. (1993) A scaled conjugate gradient algorithm for fast supervised learning, Neural Networks, International Journal of Engineering & Technology.  
[https://doi.org/10.1016/S0893-6080\(05\)80056-5](https://doi.org/10.1016/S0893-6080(05)80056-5)
- [47] R. B. Schnabel. (2014) Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations . by John E . Dennis , Robert B . Schnabel Review by : Robert E . Kass Published by : American Statistical Association content in a trusted digital archive . We use information tech, vol. 80, no. 389, p. 247–248.
- [48] E. Johansson. (1991) Back-propagation learning for multilayer feed-forward neural networks using the conjugate gradient method, International Journal of Neural Systems.  
<https://doi.org/10.1142/S0129065791000261>
- [49] R. F. and C. Reeves. (1964) Function minimization by conjugate gradients, The Computer Journal.  
<https://doi.org/10.1093/comjnl/7.2.149>
- [50] R. Battiti.(1992) 1st-Order and 2Nd-Order Methods for Learning - Between Steepest Descent and Newton Method, Neural Comput.  
DOI: [10.1162/neco.1992.4.2.141](https://doi.org/10.1162/neco.1992.4.2.141)
- [51] P. Baldi. (1995) Gradient Descent Learning Algorithm Overview: A General Dynamical Systems Perspective, IEEE Trans. Neural Networks.  
DOI: [10.1109/72.363438](https://doi.org/10.1109/72.363438)
- [52] R. R. Davda, (2003), J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, and J. A. Dumesic. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, Appl. Catal. B Environ.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00277-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00277-1)
- [53] C. B. Y. Metals and T. O. F. Contents, "Heterogeneous catalysis: some aspects," no.

February, 1974.

- [54] C. G. Takoudis. (1982) The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: Comments on methanation kinetics, J. Catal.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90309-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90309-8)
- [55] D. C. Grenoble, M. M. Estadt, and D. F. Ollis. (1981) The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction. 1. The kinetics over supported metal catalysts, J. Catal.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90263-3)
- [56] Francisco J. Espinoza Moreno. (2018) Catalizadores bimetálicos basados en Ir para producción de Hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerol. Tesis de Doctorado, CICY, México.
- [57] A. Iulianelli, T. Longo, and A. Basile. (2008) Methanol steam reforming in a dense Pd-Ag membrane reactor: The pressure and WHSV effects on CO-free H<sub>2</sub> production, J. Memb.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.021>
- [58] M. K. Yogeswari, K. Dharmalingam, and P. Mullai. (2019) Implementation of artificial neural network model for continuous hydrogen production using confectionery wastewater, J. Environ. Manage.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109684>
- [59] P. Jha, E. B. G. Kana, and S. Schmidt. (2017) Can artificial neural network and response surface methodology reliably predict hydrogen production and COD removal in an UASB bioreactor?, Int. J. Hydrogen Energy.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.063>
- [60] S. Pattanayak, C. Loha, L. Hauchhum, and L. Sailo. (2020) Application of MLP-ANN models for estimating the higher heating value of bamboo biomass, Biomass Convers. Biorefinery.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00685-2>
- [61] A. S. Wali and A. Tyagi. (2020) Comparative study of advance smart strain approximation method using Levenberg-Marquardt and Bayesian regularization Back-propagation algorithm, Mater. Today Proc.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.178>

[62] Caparrini. Fernando S. (2019) Redes Neuronales: una visión superficial

<http://www.cs.us.es/~fsancho/?e=72>. Consultado 25 de abril del 2020

[63] Microactivity Reference. Reference user's Manual, PID Eng & Tech

<http://www.pidengtech.com/documents/USER%20MANUAL%20v%208.2..pdf> Consultado 23 de diciembre del 2020