



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE FREITAS DE ALCANTARA

**ELABORAÇÃO DE MODELO HÍBRIDO APTO À CONSTRUÇÃO DE GÊMEOS  
DIGITAIS: estudo de caso na produção de metanol por hidrogenação catalítica  
do CO<sub>2</sub> em reator de leito fixo**

Recife  
2023

FELIPE FREITAS DE ALCANTARA

**ELABORAÇÃO DE MODELO HÍBRIDO APTO À CONSTRUÇÃO DE GÊMEOS  
DIGITAIS: estudo de caso na produção de metanol por hidrogenação catalítica  
do CO<sub>2</sub> em reator de leito fixo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador (a): Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador (a): Prof. Dr. Sérgio Lucena

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

A347e Alcantara, Felipe Freitas de.  
Elaboração de modelo híbrido apto à construção de gêmeos digitais: estudo de caso na produção de metanol por hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> em reator de leito fixo / Felipe Freitas de Alcantara, 2023.  
71 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Lucena.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia química. 2. Gêmeos digital. 3. Modelo híbrido. 4. CO<sub>2</sub>.  
5. Hidrogênio verde. 6. Redes neurais artificiais. 7. Metanol. I. Lima Filho,  
Nelson Medeiros de (Orientador). II. Lucena, Sérgio (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2023 - 246

FELIPE FREITAS DE ALCANTARA

**ELABORAÇÃO DE MODELO HÍBRIDO APTO À CONSTRUÇÃO DE GÊMEOS  
DIGITAIS: ESTUDO DE CASO NA PRODUÇÃO DE METANOL POR  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO<sub>2</sub> EM REATOR DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 30 / 08 / 2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Marteson Cristiano dos Santos Camelo (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Agreste de Pernambuco

---

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

À minha esposa Ingrid, pela parceria incondicional, nos momentos bons e especialmente nos mais difíceis. Parceiros lembra? Não existem palavras para descrever a importância que você teve, tem e terá sempre em todas as jornadas!

Aos meus pais, Ana Paula e Alexandre, por serem o alicerce de quem eu sou, por todo o carinho, apoio, suporte, compreensão, broncas, tristezas e alegrias ao longo da vida.

Aos meus sogros, Simone e Wilson, por me receberem em sua família e em seu lar, e por me aceitarem sem julgamentos, com todas as esquisitices.

Ao meu cunhado Ícaro, pelos diversos momentos de diversão, espanto, admiração e aprendizado, muitas vezes até sobre mim mesmo.

A todos os meus familiares, em especial minhas avós e avô, Dadá, Nete e Dida, pelo carinho, sabedoria, histórias de vida e por compreender as minhas ausências.

Aos meus orientadores, Prof. Nelson e Prof. Sérgio, por não deixarem de acreditar em mim ao longo deste trabalho.

Aos Laboratórios que permitiram a realização deste trabalho: Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) e Laboratório de Controle Avançado e Otimização de Processos (LACO), que se tornou quase uma segunda casa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial à Priscila, por ter prevenido infartos mais vezes do que imagina.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro nos primeiros meses do programa de Mestrado.

## RESUMO

A necessidade de digitalização dos processos industriais é uma realidade irreversível e urgente. Neste cenário, o desenvolvimento de gêmeos digitais que forneçam capacidade analítica e preditiva sobre os processos tornou-se uma tendência nas grandes indústrias. Em paralelo, a necessidade de reversão de efeitos climáticos nocivos induz a busca por processos limpos e sustentáveis de produção. A conversão do CO<sub>2</sub> gerado em processos industriais para produtos de maior valor agregado é um exemplo crucial, sendo sua reação com H<sub>2</sub> para produzir metanol de extrema relevância. Desta forma, este trabalho teve por objetivo elaborar um modelo híbrido apto à construção de gêmeos digitais para aplicação a um reator de leito fixo utilizado em processo de produção de metanol por hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>. Para isto, primeiro foi elaborada uma planta dinâmica virtual com capacidade de produção de aproximadamente 4000 toneladas de metanol ao ano para gerar dados simulados (entradas e saídas virtuais) para as etapas seguintes. Os dados gerados pela Planta Virtual descreveram um comportamento dinâmico condizente com a literatura. Na sequência, foi elaborado um modelo fenomenológico estacionário do reator, ao qual foram alimentadas as entradas virtuais para gerar saídas fenomenológicas, obtendo-se, para a fração mássica de metanol, para as métricas (RMSE; MAE; R<sup>2</sup>) valores respectivos de (0,00303; 0,00317; 0,4456). Então, foi elaborado um modelo preditivo do tipo NARX (*Nonlinear Autoregressive Exogenous Model*) utilizando redes neurais artificiais do tipo *feedforward* como o modelo não linear. A partir do modelo NARX, derivou-se dois modelos: um modelo caixa-preta, que utiliza diretamente as entradas virtuais para realizar suas predições; um modelo híbrido, que é acoplado ao modelo fenomenológico e utiliza as entradas virtuais e as saídas fenomenológicas para gerar suas predições. Os modelos caixa-preta e híbrido foram avaliados pelas métricas típicas utilizadas para modelos de regressão (RMSE; MAE; R<sup>2</sup>), obtendo-se na predição de aproximadamente 20 minutos adiante para a fração mássica de metanol os valores respectivos de (0,000362; 0,000669; 0,9832) para o modelo caixa preta e (0,000281; 0,000423; 0,9933) para o modelo híbrido. Dos resultados obtidos concluiu-se que o modelo híbrido desenvolvido é um bom candidato a ser utilizado na construção de um gêmeo digital.

**Palavras-chave:** gêmeo digital; modelo híbrido; CO<sub>2</sub>; hidrogênio verde; redes neuronais artificiais; metanol.

## ABSTRACT

The need for industrial process digitalization is irreversible and urgent. In this context, development of Digital Twin technologies that provides analytic and predictive capabilities on the processes became a trend on big industries. In parallel, the also urgent need to revert climate degradation induces the research for clean and sustainable production processes. Recycling carbon dioxide from industrial emissions through converting to high aggregate value products is a paramount example, where its reaction with H<sub>2</sub> to produce methanol is extremely relevant. Thus, the main goal of the present work is to build a hybrid model able to integrate a digital twin for use on a fixed-bed reactor producing methanol from CO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation. First, a dynamical virtual plant was built to generate simulated data (virtual inputs and outputs), used on the following steps. Next, a steady state first-principles model of the reactor was built, and it used the virtual inputs to generate “first-principles outputs”, where the predicted methanol mass fraction at reactor outlet was evaluated by regression metrics (RMSE; MAE; R<sup>2</sup>) as (0.00303; 0.00317; 0.4456). Then, a predictive NARX model (Nonlinear Autoregressive Exogenous model) was built using a feedforward artificial neural network as the nonlinear model. Two sub-models derived from the NARX model: a black-box model, which uses only the virtual inputs to generate its predictions; and an hybrid model, which is linked to the first-principles model and uses both virtual inputs and “first-principles outputs” to make predictions. Both sub-models were evaluated with conventional regression metrics (RMSE; MAE; R<sup>2</sup>), obtaining the respective results of (0.000362; 0.000669; 0.9832) for the black-box model, and (0.000281; 0.000423; 0.9933) for the hybrid model. As a conclusion, the hybrid model developed in the present work is a better candidate to be further developed into a digital twin for the reactor.

**Keywords:** digital twin; hybrid model; CO<sub>2</sub>; green hydrogen; artificial neural networks; methanol.

## SUMÁRIO

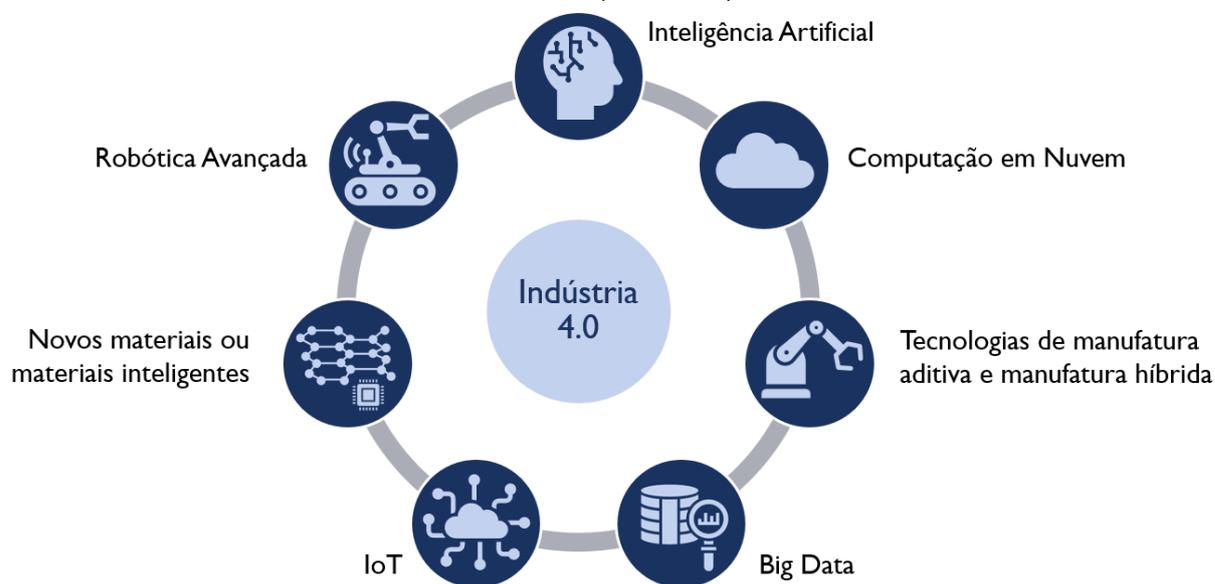
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>13</b>
2.1	MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS	13
2.2	REDES NEURONAIIS ARTIFICIAIS	16
2.3	MODELOS NARX	23
2.4	GÊMEOS DIGITAIS	26
2.5	PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE CO <sub>2</sub>	32
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>42</b>
3.1	DESENVOLVIMENTO DE PLANTA DINÂMICA VIRTUAL E COLETA DE ENTRADAS E SAÍDAS VIRTUAIS	42
3.2	DESENVOLVIMENTO DE MODELO FENOMENOLÓGICO ESTACIONÁRIO DO REATOR E SIMULAÇÃO COM ENTRADAS VIRTUAIS	47
3.3	DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO MODELO HÍBRIDO DO REATOR	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>54</b>
4.1	DESENVOLVIMENTO DE PLANTA DINÂMICA VIRTUAL E COLETA DE ENTRADAS E SAÍDAS VIRTUAIS	54
4.2	DESENVOLVIMENTO DE MODELO FENOMENOLÓGICO ESTACIONÁRIO DO REATOR E SIMULAÇÃO COM ENTRADAS VIRTUAIS	57
4.3	DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO MODELO HÍBRIDO DO REATOR	61
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Estamos na era da digitalização industrial. Segundo estudo liderado por Maier (2017), com o apoio do governo britânico, digitalização industrial é a aplicação de ferramentas e tecnologias digitais à cadeia de valor das indústrias. Essas tecnologias proporcionam melhoras significativas de performance e produtividade através da fusão dos mundos digital e físico, que constitui a essência da Quarta Revolução Industrial, também conhecida como Indústria 4.0.

Em um estudo realizado pela Confederação Nacional da Indústria (CNI, 2016), foram enumeradas como tecnologias habilitadoras da Indústria 4.0 (Figura 1): a internet das coisas (IoT, do inglês *Internet of Things*); o *big data*; a computação em nuvem; a robótica avançada; a inteligência artificial; novos materiais ou materiais inteligentes; tecnologias de manufatura aditiva e manufatura híbrida.

Figura 1 – Tecnologias habilitadoras da Indústria 4.0 enumeradas pela Confederação Nacional da Indústria (CNI, 2016).



Fonte: O autor, baseado em CNI (2006).

Um estudo realizado pela Deloitte (VAN THIENEN *et al.*, 2016) identificou as principais oportunidades que as mudanças proporcionadas pela Indústria 4.0 trazem diretamente às indústrias químicas (Quadro 1). Dentre os objetivos principais, os autores assinalam que a curto prazo deve-se ter como prioridade aqueles com impacto nas operações de negócios. Para melhorar a produtividade e reduzir riscos,

são apontadas como principais técnicas: o gerenciamento preditivo de recursos; gerenciamento e controle de processos; gerenciamento de energia e segurança; e simulação da produção.

Quadro 1 – Ações transformadoras da Indústria 4.0 para a indústria química.

<b>Impacto</b>	<b>Objetivos principais</b>
Operações do negócio	Melhorar produtividade Reduzir riscos
Crescimento do negócio	Adicionar receita incremental Gerar novas receitas

Fonte: Adaptado de VAN THIENEN *et al.* (2016).

Um elemento central aos objetivos e tecnologias destacados é o conceito de gêmeo digital. Difundido originalmente sob a ótica do ciclo de vida de um produto, o conceito se baseia na ideia de que um construto informacional digital poderia ser criado a partir de um sistema físico para existir enquanto uma entidade própria. Esta entidade de informação digital seria como um “irmão gêmeo” que estaria vinculado ao sistema físico por todo o seu ciclo de vida (GRIEVES; VICKERS, 2017).

Atualmente, entende-se que o gêmeo digital é um modelo vivo de um sistema ou recurso físico que pode se adaptar continuamente a mudanças operacionais baseado em dados e informações coletados online e assim predizer o estado futuro de seu correspondente físico (ou gêmeo físico) (MELESSE; PASQUALE; RIEMMA, 2020).

Gêmeos digitais encontram aplicações que abrangem desde a fase de concepção de um processo ou equipamento até seu acompanhamento em uso contínuo, passando assim por todas as fases de desenvolvimento. O uso de gêmeos digitais possibilita, dentre outros benefícios: explorar o campo de possibilidades na concepção de processos e produtos através de experimentos digitais, menos custosos que os físicos; monitorar e controlar a produção, dando suporte a tomada de decisão; testar potenciais desvios nas condições do sistema em um ambiente virtual isolado e seguro; prever e prevenir falhas, aumentando a segurança do processo; treinar

operadores e gestores sobre o funcionamento normal e atípico do processo (LEE; CAMERON; HASSAL, 2019).

A construção de um gêmeo digital tem como premissa básica o desenvolvimento de um modelo matemático para o sistema, processo ou produto que deseja espelhar. As estratégias para a construção do modelo podem ser segmentadas em três grandes grupos: modelos baseados em sistemas (fenomenológicos), que se fundamentam no conhecimento acumulado acerca dos fenômenos físicos e químicos que descrevem o gêmeo físico; modelos baseados em dados (*data-driven*), que se fundamentam totalmente em dados coletados diretamente do processo físico; e modelos híbridos, que podem mesclar as duas outras abordagens em diversas conformações (ADAMENKO *et al.*, 2020).

Em paralelo à digitalização das indústrias, a crescente preocupação com o meio ambiente tem direcionado a busca por formas de reduzir os efeitos de gases do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Para atingir os níveis de redução desejados, faz-se necessário associar estratégias de substituição de matrizes energéticas por opções sustentáveis e “limpas” com tecnologias que permitam a remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera. No tocante à remoção de CO<sub>2</sub>, as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) e de captura e utilização de carbono (CCU, do inglês *Carbon Capture and Utilization*) destacam-se como as mais efetivas (AL-YAEESHI; GOVINDAN; AL-ANSARI, 2020).

Dentre as alternativas de CCU, a produção de metanol a partir da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> tem atraído atenção da academia e da indústria como alternativa sustentável para a produção de combustíveis, armazenamento de energia e matéria prima para diversos compostos de carbono (OLAH, 2005). Nesta rota, o CO<sub>2</sub> é combinado com gás hidrogênio proveniente de fontes renováveis, o chamado Hidrogênio Verde, resultando na produção considerada limpa do metanol. Esta rota sustentável tem atraído investimento e se mostrado economicamente viável em escala piloto e comercial, com outras plantas de produção em larga escala sendo construídas na Europa e Ásia (CRI, 2022; EUROPEAN ENERGY, 2023).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo geral elaborar um modelo híbrido apto à construção de gêmeos digitais para aplicação a um reator de leito fixo utilizado em processo de produção de metanol por hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>. Para atingir tal objetivo, o trabalho teve como objetivos específicos:

- desenvolver planta dinâmica virtual para gerar dados simulados;
- coletar dados simulados por planta dinâmica virtual (entradas e saídas virtuais);
- desenvolver o modelo fenomenológico do reator;
- desenvolver programa computacional para solucionar o modelo fenomenológico do reator;
- simular condições na saída do reator a partir das condições de entrada virtuais;
- desenvolver programa computacional para o modelo de previsão de variáveis na saída do reator em instantes futuros;
- treinar modelo de previsão utilizando apenas dados de entrada e saída virtuais simulados pela planta dinâmica virtual (modelo caixa-preta);
- treinar modelo de previsão utilizando os dados simulados pela planta dinâmica virtual acrescidos do resultado da simulação fenomenológica (modelo híbrido);
- comparar as métricas de performance dos modelos caixa-preta e híbrido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção se organiza em três subtemas. Primeiramente, será apresentada uma breve explanação sobre a modelagem matemática e simulação de processos. Em seguida, será apresentada uma introdução ao conceito e as principais características dos gêmeos digitais, bem como alguns casos de aplicação dessa tecnologia à indústria de processos. Por fim serão apresentadas as características mais relevantes do processo de hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> bem como uma breve revisão da literatura concernente à modelagem matemática do processo.

### 2.1 MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

Modelagem matemática consiste no processo de descrever problemas da realidade na forma de equações matemáticas, e utilizar ferramentas para resolver as equações, de modo a desconstruir e resolver o problema original que levou à formulação do modelo (AHMED *et al.*, 2019).

Quanto à origem das relações representadas, modelos matemáticos podem ser segmentados em três grandes tipos: modelos fenomenológicos ou fundamentais, que se baseiam em relações físicas e químicas conhecidas para descrever o sistema; modelos empíricos ou caixa preta, que se utilizam de valores conhecidos de variáveis de entrada e de saída do sistema para encontrar uma equação que produza valores estimados de saída o mais próximo possível dos valores reais; e modelos híbridos, que combinam em variados graus as características dos outros dois tipos. Devido à forma como são construídos, sabe-se que modelos empíricos tendem a produzir resultados acurados apenas na região de dados de entrada/saída próxima a dos dados que foram utilizados para gerá-los, sendo indicados para interpolação, mas não para extrapolação. Modelos fenomenológicos, por outro lado, podem produzir resultados acurados em uma região muito mais ampla, desde que possua o grau de complexidade adequado (BEQUETTE, 1998).

Outros tipos de modelos matemáticos e suas características principais foram enumerados por Verma (2015) conforme listados no Quadro 2.

Quadro 2 – Tipos de modelos e suas características chave.

<b>Tipos de modelos</b>	<b>Características chave</b>
Modelo determinístico	Nenhuma variável aleatória é considerada.
Modelo de parâmetro concentrado	Equações diferenciais ordinárias consistindo apenas da derivada temporal ou uma das derivadas espaciais, sem representar a distribuição real no sistema.
Modelo de parâmetro distribuído	Equações diferenciais parciais consistindo de derivadas espaciais. Modelos dinâmicos também consistem em derivadas temporais. No caso de uma dimensão em regime estacionário, será uma equação diferencial ordinária.
Modelo estacionário ou estático	Ausência de derivadas temporais.
Modelo não-estacionário ou dinâmico	Presença de derivadas temporais.
Modelo estocástico	Variáveis aleatórias podem ser consideradas como uma função de distribuição de probabilidade ou números pseudoaleatórios.
Modelo baseado em população	O tratamento da variação dos números de entidades individuais na em sistemas de fase dispersa baseados nos processos de “nascimento e morte”.
Modelo baseado em agente	Cada parte do modelo é chamado de “agente” e é capaz de tomar decisões independentes.
Modelo de eventos discretos	Os estados são considerados eventos discretos, incluindo o tempo.
Modelo de rede neural	Variáveis de entrada e saída são relacionadas através de uma rede de nós e interconexões. É uma abordagem de modelo caixa preta.
Modelo difuso	Utiliza variáveis difusas

Fonte: Adaptado de Verma (2015)

Simulação pode ser definida como um processo de desenvolver um modelo operacional de um sistema e conduzir experimentos com esse modelo, com propósito de entender o comportamento do sistema ou de avaliar estratégias alternativas para desenvolvimento ou operação do sistema. A simulação deve ser capaz de reproduzir aspectos selecionados do comportamento do sistema em um grau aceitável de acurácia. (HAYDARY, 2019)

Simulações de processo são normalmente classificadas quanto ao seu tipo em (VERMA, 2015):

- a) Simulação de estado estacionário;
- b) Simulação dinâmica;
- c) Simulação estocástica (Simulação de Monte Carlo)
- d) Simulação de eventos discretos;
- e) Simulação molecular.

Dois abordagens principais podem ser utilizadas para a simulação de processos: modular sequencial; e orientada por equações. A abordagem modular sequencial divide o modelo matemático de um sistema com milhares de equações em modelos menores, denominados submodelos ou modelos de módulos. Cada submodelo é calculado sequencialmente de maneira independente dos outros módulos, sendo cada sinal de saída calculado com base apenas nos sinais de entrada e nos parâmetros do modelo. Esta abordagem é amplamente utilizada por simuladores de processo como Aspen Plus®, Aspen HYSYS®, UniSim Design, CHEMCAD, COCO e DWSIM (HAYDARY, 2019).

Na abordagem orientada por equações, o conjunto total de equações representando o sistema por inteiro é resolvido simultaneamente. Para processos típicos da engenharia química, esse conjunto de equações é frequentemente de elevada complexidade e não-linearidade, de modo que suas soluções são atingidas através de métodos numéricos. Neste caso, algumas das linguagens de programação utilizadas são FORTRAN, MATLAB®, MATHCAD, gPROM, entre outras. (VERMA, 2015).

Tommaso *et al.* (2020) apontam que apesar dos simuladores modulares sequenciais serem frequentemente utilizados nos simuladores de processo para modelos em estado estacionário, eles tendem a apresentar performance fraca e lenta

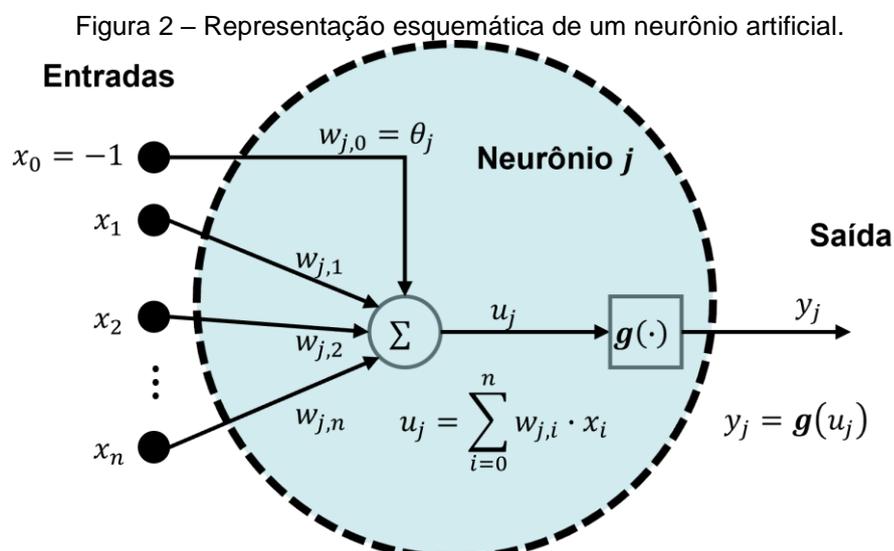
em casos de processos com muitos ciclos, processos com elevada integração energética, otimização de processos, e simulação dinâmica. Nesses casos, a abordagem orientada por equações apresenta melhores resultados, sendo mais indicada.

## 2.2 REDES NEURONAIS ARTIFICIAIS

Redes neuronais artificiais (ou redes neurais artificiais, RNAs) são modelos computacionais inspirados na estrutura e funcionamento do sistema nervoso humano. Do ponto de vista da engenharia, redes neurais artificiais são modelos matemáticos empíricos não-lineares particularmente úteis em capturar a relação entre conjuntos de dados de entrada e saída, sendo assim capazes de reconhecer padrões e prever o comportamento complexo de processos (KIRILOVA, 2022).

Redes neuronais artificiais têm a habilidade de adquirir e manter “conhecimento” (baseado em informação) e podem ser descritas como um conjunto de unidades de processamento, representadas por neurônios artificiais, que se relacionam através de uma grande quantidade de interconexões (sinapses artificiais) (SILVA *et al.*, 2017).

O neurônio artificial é a menor unidade de processamento, ou unidade computacional, de uma rede neural. Na Figura 2 está ilustrada esquematicamente uma forma comum de neurônio artificial.



Fonte: O Autor, baseado em Haykin (2009).

De maneira semelhante aos neurônios biológicos, um neurônio artificial pode receber um conjunto de sinais de entrada  $x_i, i \in [1, n]$ , que têm sua “força” ajustados por pesos  $w_{j,i}$ . O neurônio também apresenta um sinal de entrada constante,  $x_0 = -1$ , que, cujo peso  $w_{j,0} = \theta_j$  representa um valor de referência, ou valor de desvio, para a ativação do neurônio. Os sinais ajustados são então acumulados, geralmente através de um somatório, permitindo assim a comparação do sinal de entrada total com o valor de referência. O resultado do somatório é o potencial de ativação  $u_j$ . Este potencial é passado a uma função de ativação  $g(\cdot)$ , que avalia o resultado do potencial de ativação, gerando por fim o sinal de saída  $y_j$  do neurônio. Desta forma, a estrutura de um neurônio artificial pode ser representada matematicamente pelas Equações (1) e (2):

$$u_j = \sum_{i=0}^n w_{i,j} \cdot x_i \quad (1)$$

$$y_j = g(u_j) \quad (2)$$

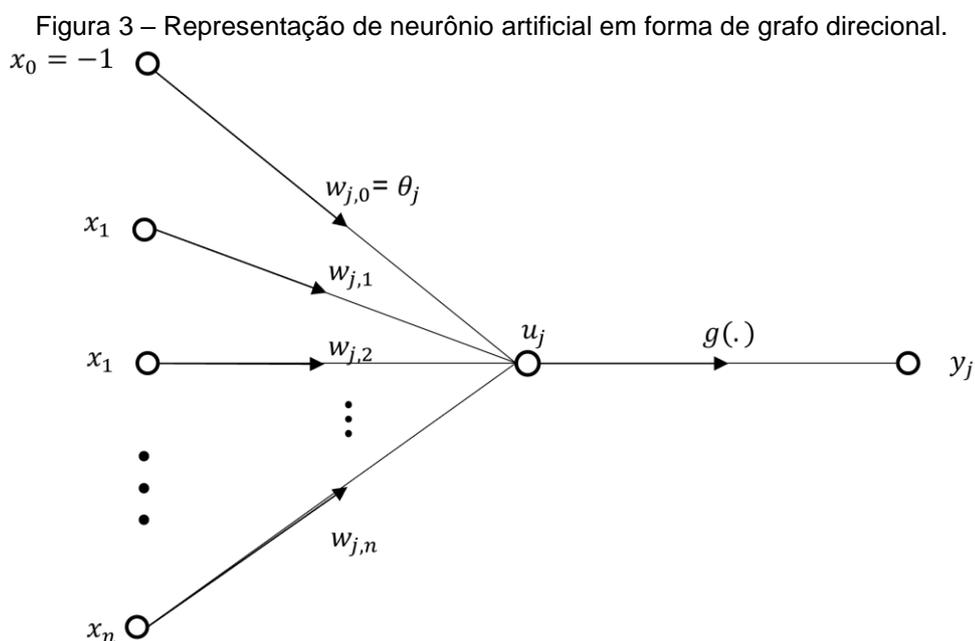
Algumas das funções de ativação mais conhecidas são:

- a função identidade, frequentemente utilizada para gerar o valor final de um modelo de regressão;
- a função degrau, ou função de Heaviside, que representa a característica “tudo ou nada” (1 ou 0, respectivamente) do modelo pioneiro de neurônio artificial apresentado por McCulloch e Pitts (1943);
- a função logística, ou função sigmoide, que constitui a forma mais comum de função de ativação e pode ser considerada uma versão suavizada e diferenciável da função degrau, apresentando um gráfico em forma de “S” que limita os valores de saída resultantes entre 0 e 1;
- a função retificadora, ou ReLU (do inglês, *Rectified Linear Unit*), que pode ser interpretada como a composição de filtro que permite apenas a passagem de valores não negativos de potencial de ativação, retornando valor zero para os negativos (FUKUSHIMA, 1967; KRIZHEVSKY; SUTSKEVER; HINTON, 2012);
- a função *softmax*, que é frequentemente utilizada em problemas de classificação por representar a distribuição de probabilidade sobre uma

variável discreta com um número finito de valores possíveis (GOODFELLOW; BENGIO; COURVILLE, 2016).

As características mais importantes na escolha de uma função de ativação são: introduzir não-linearidade, que influencia no tipo de problema que o modelo será capaz de resolver; ser continuamente diferenciável, que vai influenciar no grau de dificuldade do tratamento matemático do treinamento do modelo.

A partir dos neurônios artificiais, diversas arquiteturas de redes neurais podem ser formadas, de acordo com a forma que as unidades computacionais são conectadas. As estruturas formadas podem também ser representadas na forma de grafos direcionais (Figura 3), onde cada neurônio artificial constitui um nó computacional, as entradas são representadas por nós de origem, e os sinais de entrada e saída que são transferidos na rede (sinapses) se apresentam como arestas ou setas (HAYKIN, 2009).



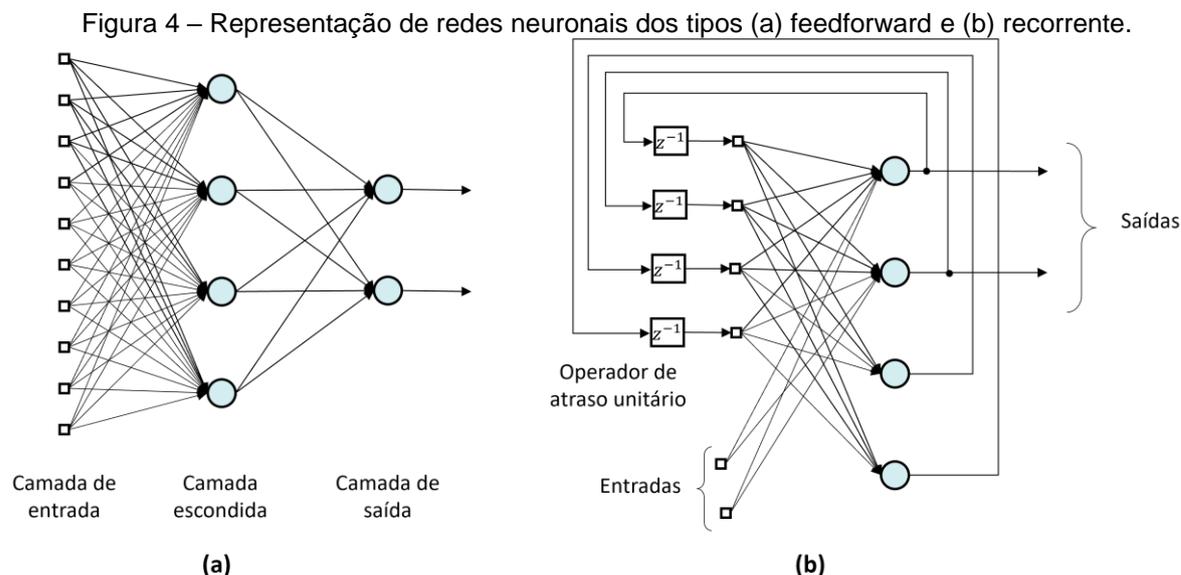
O segundo nível estrutural da arquitetura é o das camadas, formadas a partir da agregação de nós, que podem ser classificadas de acordo com sua posição na rede em (SILVA *et al.*, 2017):

- a) camada de entrada, onde cada nó de origem representa uma variável ou característica que o modelo utiliza para realizar suas previsões ou estimações;
- b) camada de saída, onde cada neurônio gera a previsão ou estimação para uma variável ou característica de interesse do modelo;
- c) camadas escondidas, onde cada camada é responsável por identificar um conjunto de relações, podendo haver uma ou mais camadas escondidas localizadas entre as camadas de entrada e saída.

As camadas escondidas conferem às redes neurais a capacidade de identificar relações complexas e abstratas nos dados. Cada camada processa matematicamente os dados que recebe da camada anterior, realizando transformações e extrações de características sobre eles, e transmitindo para a camada posterior uma representação dessas relações identificadas.

Diversas escolhas de arquitetura das redes surgem a partir da forma de conectar as camadas. No que se refere à densidade de conexões, quando cada neurônio de uma camada se conecta a todos os neurônios da camada seguinte, a camada é chamada de densa; quando cada neurônio se conecta a apenas neurônios selecionados da camada seguinte, a camada é dita esparsa.

No que se refere à direcionalidade das conexões, as redes neurais podem ser classificadas em: *feedforward*, quando a saída de uma camada se conecta com a entrada da camada seguinte apenas no sentido da camada de entrada para a de saída (Figura 4a); ou recorrentes, quando ocorre retroalimentação, isto é, quando a saída de uma ou mais camadas retorna como entrada em camadas anteriores (Figura 4b) (KIRILOVA, 2022).



Fonte: Adaptado de Haykin (2009).

Além da sua estrutura, o que confere a grande versatilidade e poder de identificar padrões e relações nos dados é a capacidade das redes neurais aprenderem a partir de exemplos. Esse aprendizado se dá através de um processo de treinamento, que consiste em ajustar os pesos sinápticos de cada neurônio de maneira a melhor representar as relações existentes entre os dados de entrada e os dados que se deseja estimar ou prever.

Os principais tipos de processos de aprendizado são (SILVA *et al.*, 2017):

- aprendizado supervisionado, quando há disponibilidade de “dados anotados”, isto é, aqueles em que são conhecidas as saídas corretas ou esperadas para determinado conjunto de entradas. Neste caso, os pesos são ajustados de maneira a melhor capturar a relação entre as entradas e suas saídas conhecidas, sendo este tipo de aprendizado frequentemente utilizado em problemas de regressão e classificação;
- aprendizado não-supervisionado, quando não são utilizados dados anotados para treinar a rede, apenas os dados de entrada. Neste caso, os pesos são ajustados de modo a melhor representar relações identificadas entre os dados de entrada, sendo frequentemente utilizados em problemas de clusterização (agrupamento) e de extração de características;
- aprendizado por reforço, quando um agente externo à rede (humano ou não) avalia as saídas geradas pela rede. Neste caso, considerado uma

variação do aprendizado supervisionado, saídas avaliadas como satisfatórias são recompensadas, enquanto as insatisfatórias são punidas.

Matematicamente, os processos de aprendizado constituem problemas de otimização matemática, onde os pesos sinápticos são as variáveis de decisão e tanto a função objetivo (ou função custo) quanto as possíveis restrições dependem do tipo de problema que se deseja resolver. Por exemplo, em problemas de regressão e classificação a função objetivo busca minimizar uma função da diferença entre as saídas calculadas pela rede e as saídas conhecidas; já em problemas de clusterização, busca-se minimizar as “distâncias” entre os dados de entrada e os centros de seus *clusters* (grupos), e ao mesmo tempo maximizar as distâncias entre os centros dos *clusters*.

Devido à natureza diversa dos processos de treinamento, diferentes algoritmos de otimização podem ser utilizados para cada tipo de aprendizado. Para o aprendizado supervisionado, os algoritmos mais comuns são os de gradientes descendentes e suas variações, como Levenberg-Marquardt (WILAMOWSKI; YU, 2010), e ADAM (KINGMA; BA, 2017). Para redes neurais com mais de uma camada, esses algoritmos de otimização são associados a um procedimento de atualização de pesos (ou procedimento de aprendizado) denominado retropropagação (do inglês, *back-propagation*), onde os pesos são ajustados sequencialmente, da última camada para a primeira, tendo como ponto de partida uma métrica de diferença entre os valores conhecidos das saídas e os valores estimados pela rede (RUMELHART; HINTON; WILLIAMS, 1986).

Algumas das funções objetivo mais comuns para aprendizado supervisionado em problemas de regressão são a média dos erros absolutos (MAE, do inglês *Mean Absolute Error*) e a média dos erros quadráticos (MSE, do inglês *Mean Squared Error*) (NAGY *et al.*, 2022), calculadas respectivamente pelas Equações (3) e (4):

$$E_{MAE}(\mathbf{t}, \mathbf{y}) = \frac{1}{n_A} \sum_{k=1}^{n_A} (t_k - y_k)^2 \quad (3)$$

$$E_{MSE}(\mathbf{t}, \mathbf{y}) = \frac{1}{n_A} \sum_{k=1}^{n_A} |t_k - y_k| \quad (4)$$

onde:  $E_F(\mathbf{t}, \mathbf{y})$  representa a função objetivo  $F \in \{MAE, MSE\}$  que avalia a diferença entre um conjunto de predições  $\mathbf{y}$  e o conjunto de valores conhecidos  $\mathbf{t}$  correspondente;  $n_A$  é o número de amostras nos dois conjuntos;  $y_k$  é o valor predito para a k-ésima amostra; e  $t_k$  é o valor conhecido para a k-ésima amostra.

As funções MAE e MSE são também utilizadas como métricas de performance do processo de treinamento em problemas de regressão. Além dessas funções, para regressão são frequentemente utilizadas as métricas: raiz quadrada da média dos erros quadráticos (RMSE, do inglês *Root Mean Squared Error*), que aplica a operação de raiz quadrada sobre a MSE, transformando-a para a mesma escala dimensional dos valores de saída e facilitando a comparação; e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que avalia o quanto os valores estimados pelo modelo se aproximam dos valores conhecidos. Para as métricas de erro (MAE, MSE e RMSE) busca-se minimizar seu valor, sendo 0 (zero) o melhor valor possível; para o  $R^2$  busca-se maximizar seu valor, sendo 1 (um) o melhor valor possível (CHICCO; WARRENS; JURMAN, 2021).

O fenômeno do *overfitting* (ajuste excessivo, em tradução livre) é frequentemente observado no processo de aprendizado supervisionado. *Overfitting* consiste na perda da capacidade de generalização do modelo, isto é, da capacidade de fornecer valores corretos de saída para entradas diferentes daquelas com as quais foi treinado. Nesses casos, as métricas de performance do modelo medidas sobre os dados de treinamento durante seu desenvolvimento são excelentes, em alguns casos atingindo ajuste perfeito; contudo, ao mensurar a performance durante o uso do modelo em sua aplicação, com dados reais, a performance é significativamente menor (CHU *et al.*, 2021).

Para prevenir o *overfitting*, separa-se a totalidade de dados disponíveis inicialmente em dois conjuntos: um conjunto de treino, que é utilizado para determinar os pesos sinápticos da rede no processo de treinamento; e um conjunto de teste, que é utilizado para avaliar a performance final do modelo. É possível ainda extrair do conjunto de treino um terceiro subconjunto, o conjunto de validação, utilizado para verificar a performance da rede em diversas configurações durante o processo de seleção de modelo (XU; GOODACRE, 2018).

O processo de seleção de modelo pode ser resumido pelas etapas:

- a) definição dos parâmetros que se quer variar, como quantidade de camadas escondidas, quantidade de neurônios por camada escondida, funções de ativação, e algoritmo de treinamento;
- b) definição de conjunto de valores que se deseja avaliar em cada parâmetro;
- c) treinamento da rede com cada combinação possível dos valores de cada parâmetro;
- d) mensuração da performance do modelo com os dados de validação;
- e) seleção do modelo com melhor performance nos dados de validação;
- f) avaliação da performance final do modelo com os dados de teste.

A seleção dos dados que integram o subconjunto de validação pode ser realizada através de diversas técnicas. A técnica mais comum para a separação dos dados de treino e validação é a validação cruzada (CV, do inglês *cross-validation*). Nesta técnica, o conjunto de treino é dividido em  $k$  partes distintas e uma parte é reservada para servir de conjunto de validação. O treinamento é realizado com as  $k - 1$  partes restantes e a performance do modelo é avaliada no conjunto de validação. Esse processo é repetido  $k$  vezes, de modo que cada parte serve como conjunto de validação exatamente uma vez. As performances avaliadas em cada validação são armazenadas e sua média é reportada como a performance do modelo. (XU; GOODACRE, 2018).

### 2.3 MODELOS NARX

Modelos autorregressivos (AR) são uma poderosa ferramenta na modelagem e identificação de sistemas dinâmicos e séries temporais. Sua principal característica é ser um modelo caixa-preta com “memória”, isto é, ser capaz de “lembrar” de resultados de instantes anteriores e utilizá-los para calcular a próxima predição (SIEGEL, 2016). Para isso, as condições mínimas para um modelo ser autorregressivo são:

- aplicar uma ou mais operações de atraso (*delay*) em suas saídas, sendo a “ordem” do modelo a quantidade de atrasos aplicados;
- retroalimentar as saídas atrasadas como entrada do modelo;

- e identificar uma função de mapeamento relacionando as entradas e saídas.

Algumas das famílias de modelos autorregressivos mais relevantes são (BILLINGS, 2013):

- modelos autorregressivos lineares com média móvel (ARMA, do inglês *Auto-Regressive Moving Average*), onde ocorre uma composição com o modelo de suavização de médias móveis, gerando saídas que são combinações lineares dos valores passados;
- modelos autorregressivos lineares com média móvel e entradas exógenas (ARMAX, do inglês *Auto-Regressive Moving Average with eXogenous inputs*), que podem ser interpretados como uma extensão dos modelos ARMA para acrescentar valores passados de variáveis de entrada diversas (entradas exógenas), além dos valores passados das saídas (entradas exógenas). Neste caso, as entradas exógenas e as entradas endógenas (saídas atrasadas) também são mapeadas para as saídas por funções lineares;
- modelos autorregressivos não-lineares com média móvel e entradas exógenas (NARMAX, do inglês *Non-linear Auto-Regressive Moving Average with eXogenous inputs*), que diferem dos modelos ARMAX apenas na escolha de funções não-lineares para o mapeamento da relação entradas-saídas, mantendo os valores de saída suavizados característicos dos modelos de médias móveis;
- e modelos autorregressivos não-lineares com entradas exógenas (NARX, do inglês *Non-linear Auto-Regressive with eXogenous inputs*), que são considerados um caso particular dos modelos NARMAX onde a suavização de média móvel é removida.

Modelos NARX podem ser formulados matematicamente de acordo com a Equação (5) (BILLINGS, 2013):

$$y(k) = F[y(k-1), y(k-2), \dots, y(k-n_y), u(k-d), u(k-d-1), \dots, u(k-d-n_u+1), ] + e(k) \quad (5)$$

onde  $\{u(k)\}$  e  $\{y(k)\}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) são as sequências temporais dos sinais de entrada e saída do sistema, respectivamente;  $n_u$  e  $n_y$  são o número de termos atrasados de entrada e saída, respectivamente, utilizados para prever o termo atual de saída;  $F[\cdot]$  é uma função de mapeamento não linear, que pode ser alguma função polinomial ou redes neurais, por exemplo;  $d$  é a quantidade de *delays* adicionais em relação à saída atual,  $y(k)$ , aplicados sobre a sequência temporal de sinais de entrada; e  $e(k)$  é a sequência temporal independente representando o ruído associado ao sinal.

O interesse no uso de em modelos autorregressivos não-lineares com entradas exógenas (NARX e NARMAX) tem sido crescente nos últimos anos. Modelos onde utiliza-se uma rede neuronal artificial para mapear as entradas e saídas de

Ramesh, Aziz e Abd Shukor (2008) desenvolveram um modelo NARX baseado em *wavenet* – um tipo de rede neuronal que utiliza uma função de base de *wavelet* como função de ativação – para capturar a dinâmica não-linear da separação de metanol e água em uma coluna de destilação. Os autores utilizaram dados gerados por um modelo determinístico previamente validado para treinar e validar o modelo NARX, tendo obtido 92,46% de concordância entre o modelo NARX e o determinístico.

Asgari e colaboradores (2016) utilizaram dados de uma turbina a gás geradora de energia para modelar os procedimentos e manobras realizados na partida da turbina utilizando modelos NARX baseados em redes neurais. Com auxílio da ferramenta proprietária do software MATLAB® para redes neurais, os autores desenvolveram redes NARX de ordem 2 com uma camada escondida, aplicando o algoritmo de Levenberg-Marquardt para o treinamento. Foram comparadas diferentes arquiteturas de rede para cada variável de saída de interesse (temperaturas de saída do compressor e da turbina, razão de pressão e velocidade rotacional do compressor) utilizando três variáveis de entrada de fácil medição (temperatura de entrada do compressor, pressão de estagnação do compressor e vazão mássica de combustível). Como resultado, obtiveram erros (RMSE) relativos à média de cada variável de saída de aproximadamente 3,5% para as temperaturas e de 7,0% para os demais, demonstrando ser possível capturar o comportamento dinâmico da turbina com os modelos.

Aguirre e colaboradores (2017) apresentaram uma metodologia para o desenvolvimento de sensores virtuais para estimar a pressão de fundo de poços de

petróleo operados por injeção de gás utilizando diversas combinações de modelos NARMAX. Os autores destacaram o uso de dados do processo em estado estacionário como fonte de informação auxiliar, utilizando técnicas de identificação de sistemas caixa-cinza para aplicar simultaneamente dados dinâmicos e estacionários na estimação dos modelos NARMAX com redes neurais e polinômios. Neste caso, os dados estáticos foram selecionados manualmente, analisando os dados de regimes estacionários da pressão do fundo do poço e obtendo valores médios de todas as variáveis de entrada nesses regimes, e os modelos caixa-cinza foram obtidos através da solução de um problema de otimização bi-objetivo. Como resultado, observaram, para que os modelos caixa-cinza apresentaram melhor performance que os modelos caixa-preta correspondentes.

Lee e colaboradores (2018) propuseram uma otimização em tempo real baseada em modelo NARX com rede neural (NARX-NN) para um sistema industrial de compressão de gás e ar de uma planta de produção comercial de ácido tereftálico. Como destaque, os autores submeteram as variáveis de entrada a um processo de extração de características através de modelos termodinâmicos, formando assim um modelo híbrido. Neste caso, parâmetros termodinâmicos (potência mínima consumida pelo compressor e potência ideal produzida pelo expensor) do processo foram calculados a partir de um subconjunto das variáveis de entrada originais e incluídos no conjunto de variáveis de entrada do modelo NARX. Como resultado da associação da etapa de extração de características ao modelo NARX-NN, os autores reportaram uma redução do MSE de aproximadamente 43,5% e 20% comparado a uma rede neural simples e um modelo NARX-NN sem extração de variáveis, respectivamente.

## 2.4 GÊMEOS DIGITAIS

As primeiras definições de gêmeos digitais datam do início da década de 2000 e eram focados em sua aplicação para representar produtos físicos ao longo de seu ciclo de vida (GRIEVES; VICKERS, 2017).

Ao longo do tempo, o conceito de gêmeos digitais se expandiu, passando a abranger o sistema de manufatura dos referidos produtos, constituída de operações e unidades de produção discretas, e posteriormente também a indústria de processos, composta principalmente pelas indústrias química, de geração de energia, de

processamento mineral, de processamento de alimentos, de papel e celulose, e de óleo e gás.

Neste sentido, o gêmeo digital pode ser entendido como uma representação digital de alta fidelidade da planta industrial, permitindo a integração de toda a produção e do ciclo de vida do produto de uma maneira sincronizada, que pode ser simulada e testada (YANG *et al.*, 2020).

Um gêmeo digital é composto usualmente de três partes: o elemento físico que se deseja espelhar; o elemento virtual, ou modelo do sistema; e a conexão entre os elementos físico e virtual através de dados, também chamado de “linha digital” (tradução livre do termo em inglês, *digital thread*) (TAO *et al.*, 2018).

O elemento físico, quando já existente, é provedor de dois conjuntos de informação. O primeiro se refere às características físicas do elemento, isto é, suas propriedades intrínsecas, materiais, e geometria, por exemplo. Este primeiro conjunto é normalmente obtido a partir de descritivos do processo, do equipamento ou produto, podendo inclusive ser acessados em fase de projeto, quando o elemento físico ainda não existe. O segundo conjunto se refere às características operacionais do elemento, isto é, informações sobre seu estado corrente e eventos pontuais. Este segundo conjunto é normalmente obtido através de múltiplos sensores instalados no elemento físico e de registros de ocorrências (como manutenção, falhas, substituição de peças), sendo a coleta desses dados realizada durante a operação do processo ou funcionamento do produto. A coleta do segundo conjunto de dados foi fortemente impulsionada pela alta disponibilidade de sensores. Na indústria de processos, a adoção da internet das coisas industrial (IIoT, do inglês *Industrial Internet of Things*) e a disponibilidade de conectividade de internet de alta velocidade e confiabilidade através da tecnologia 5G serão impulsionadores do uso de gêmeos digitais na totalidade de seu potencial, visto que essas tecnologias propiciam a geração e transferência em tempo real de informações muito mais detalhadas sobre o processo (ADAMENKO *et al.*, 2020; BEVILACQUA *et al.*, 2020; TENG *et al.*, 2021).

O elemento ou produto digital constitui o modelo virtual que mimetiza as funcionalidades e respostas do elemento físico. De acordo com o grau de complexidade do sistema que se deseja modelar, o elemento virtual poderá ser composto de um conjunto de modelos que deverão interagir entre si e com o elemento físico para simular o comportamento deste último. A construção dos modelos pode ser

baseada nos fenômenos físicos e químicos importantes ao sistema, baseados puramente em dados ou baseados em uma combinação dos conhecimentos fenomenológicos e nos dados de uso do sistema, também chamados de modelos híbridos. Em todos os casos, os modelos desenvolvidos devem ter objetivos claramente definidos, e idealmente haverá um supra-modelo que gerencia os demais, controlando qual modelo deve ser utilizado para cada necessidade específica (ADAMENKO *et al.*, 2020; LEE; CAMERON; HASSAL, 2019).

A “linha digital” que conecta os elementos físico e digital constitui a principal diferença entre um gêmeo digital e um modelo de simulação dinâmica comum. O fluxo de dados através da “linha digital” garante que o gêmeo digital permaneça útil ao longo de seu ciclo de vida, e deve ocorrer nos dois sentidos: do físico para o digital e do digital para o físico. A natureza da conexão não é obrigatoriamente *online*, em tempo real; a coleta de dados deve ser realizada na frequência que melhor atender à necessidade prevista para o modelo. Um gêmeo digital deve coletar apenas os dados relevantes para o caso de interesse, mas a linha digital deve realizar transmissão de dados do elemento físico para o digital em quantidade e qualidade suficiente para permitir o uso seguro e confiável do gêmeo digital na assistência ou melhoria da operação da entidade física que representa (ADAMENKO *et al.*, 2020; LEE; CAMERON; HASSAL, 2019; SHAO; HELU, 2020).

Além das características ressaltadas sobre suas três partes, o gêmeo digital aplicado a processos deve atender no mínimo outros dois requisitos (ADAMENKO *et al.*, 2020; VERBOVEN *et al.*, 2020):

- o gêmeo digital deve ser adaptável, isto é, deve refletir mudanças no seu gêmeo físico, no ambiente e ou nas condições ambientais através de parâmetros do modelo. Isso exige que o próprio modelo seja capaz de ser atualizado com a condição instantânea do sistema e se relaciona diretamente da “linha digital”;
- o gêmeo digital deve ter interfaces com pessoas e equipamentos envolvidos no processo que permitam não apenas expor resultados de simulações e análises, mas embasar a tomada de decisão e a ação sobre o sistema com facilidade. Isso exige atenção sobre as formas de armazenamento, transmissão e apresentação dos dados da “linha digital”.

Recentemente, diversas aplicações de gêmeos digitais nas indústrias de processos têm sido estudadas, com ênfase no processo de criação desses gêmeos digitais.

Spatenka *et al.* (2019) introduziram uma abordagem de *design* digital para o projeto, otimização e implementação online de reatores catalíticos de leito fixo. A abordagem fez uso de software comercial de simulação de processos (gPROMS ProcessBuilder) para construir um modelo dinâmico preditivo (gêmeo digital). A abordagem fundamental consistiu em:

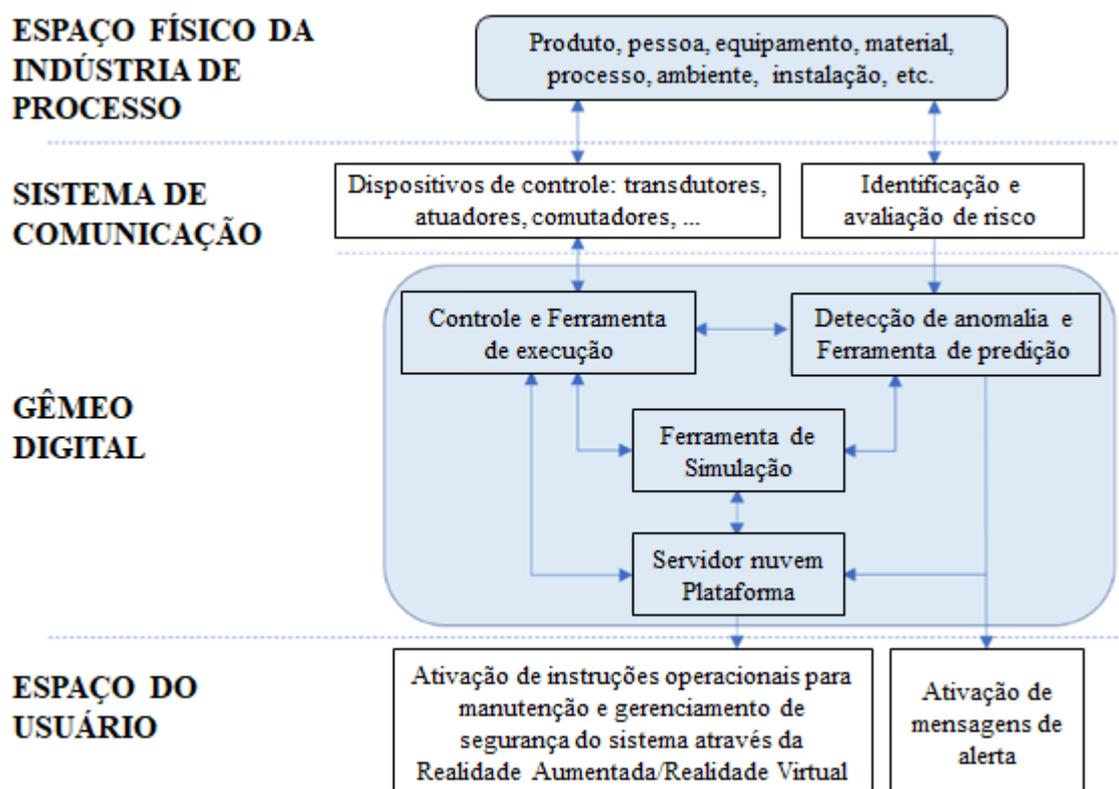
- a) capturar toda a física relevante ao problema utilizando modelos modulares, permitindo gerar modelos de reatores em variadas configurações;
- b) coletar ou estimar os parâmetros do modelo, tais como propriedades de transporte no leito catalítico e parâmetros cinéticos, a partir de dados experimentais, bem como determinar o mínimo conjunto de experimentos piloto necessários para medir as propriedades;
- c) otimizar a performance do reator, onde a função objetivo considera as contribuições chave de custo operacional e capital, e as variáveis de decisão incluem a geometria do reator e parâmetros de operação;
- d) fazer ajustes finais no projeto do reator baseado em um modelo híbrido que inclui uma representação em dinâmica dos fluídos computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*) da geometria complexa nas proximidades da parede do reator;
- e) implementar em tempo real, quando necessário, o modelo detalhado num ambiente de aplicações digitais para monitoramento, previsão e otimização do processo.

He *et al.* (2019) propuseram uma arquitetura de gêmeo digital baseado em dados com o objetivo de desenvolver uma configuração de controle ótimo que garanta performance de controle estável sob diferentes cenários de falha. Primeiro, para lidar com casos em que parâmetros do modelo da planta fossem desconhecidos, os autores desenvolveram um método adaptativo de identificação de subespaços em malha fechada e o aplicaram para modelar sistemas virtuais e sinais residuais com dados livres de falhas. Em seguida, desenvolveram índices de performance para

diagnosticar estados anormais e fortalecer a performance da identificação do esquema de diagnóstico e monitoramento do processo. Então, projetaram configurações de controle otimizadas para diferentes falhas de processo tendo por base sintonia adaptativa *offline* e treinamento iterativo *online* para melhorar a segurança sob condições de falha. Por fim, utilizaram o modelo de simulação do processo de referência Tennessee Eastman na presença de cenários de falha realistas para testar a efetividade e performance do sistema de gêmeo digital proposto, obtendo resultados indicativos de que a configuração proposta é válida para manter seguras as operações em eventos de falha no processo.

Bevilacqua *et al.* (2020) desenvolveram um modelo de referência de gêmeo digital para definir conceitualmente um guia de suporte à implementação de gêmeos digitais para predição e prevenção de risco em indústrias de processos. O modelo de referência foi dividido em quatro camadas, como ilustrado na Figura 5: o espaço físico da indústria de processos, que compreende todos os recursos físicos existentes na planta fabril; o sistema de comunicação, que é dedicado a transferir dados e informações entre os o gêmeo digital e os elementos da fábrica; o gêmeo digital, que é subdividido em quatro ferramentas de funções complementares e interrelacionadas; e o espaço do usuário, que recebe as saídas do modelo e pode se referir a um humano, um equipamento ou um sistema de gerenciamento. Os autores propuseram também que a implementação do modelo de referência seja realizada em cinco fases: desenvolvimento do plano de identificação e avaliação de risco; desenvolvimento do sistema de comunicação e controle; desenvolvimento das ferramentas do gêmeo digital; integração das ferramentas em uma perspectiva de gêmeo digital; validação dos modelos e da plataforma.

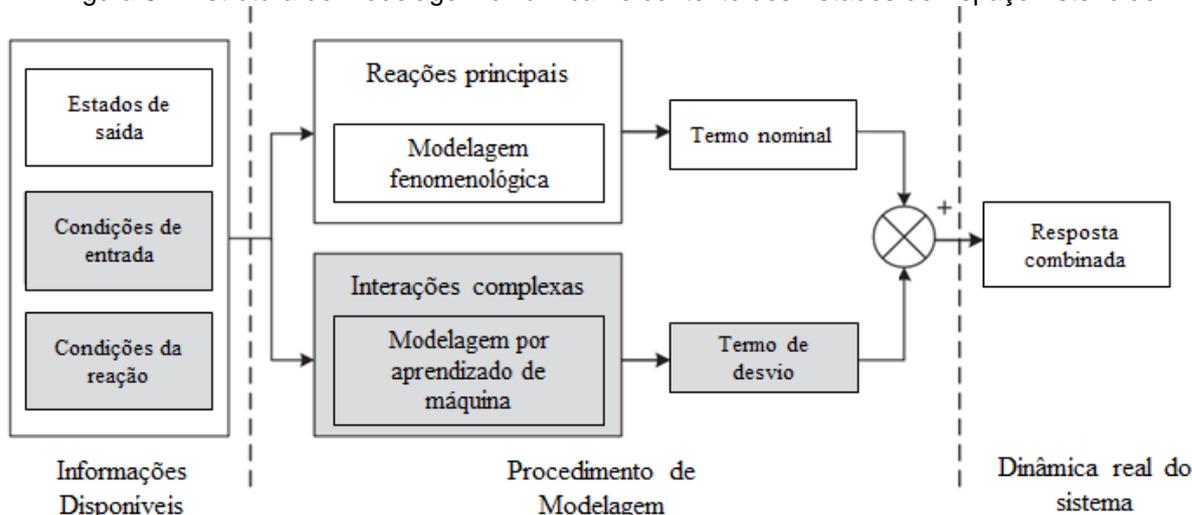
Figura 5 – Modelo de referência para gêmeo digital para predição e prevenção de risco em indústrias de processos.



Fonte: Adaptado de Bevilacqua et al. (2020).

Sun *et al.* (2020) propuseram o uso de um sistema descritivo de estados de espaço estendido (tradução livre do inglês *Comprehensive State Space*) como base para a construção de um modelo híbrido utilizável como gêmeo digital de um processo industrial complexo (Figura 6). Na modelagem híbrida, os autores encararam o processo industrial como um sistema interconectado cuja dinâmica foi formulada como a combinação de um termo nominal e um termo de desvio. Estes termos foram associados, respectivamente, a uma modelagem fenomenológica e a uma modelagem por aprendizado de máquina. Para lidar com a variabilidade da dinâmica do processo, foram construídos submodelos representando diferentes condições de operação. As respostas destes submodelos foram combinadas linearmente de forma que o peso associado a um submodelo representasse a probabilidade do sistema se encontrar no ponto de operação a ele correspondente. Os autores aplicaram o modelo desenvolvido em um estudo de caso com dados de um processo de remoção de cobalto, obtendo resultados que consideraram satisfatórios em termos dos erros medidos entre o processo real e o simulado.

Figura 6 – Estrutura de modelagem dinâmica no contexto dos Estados de Espaço Estendido.

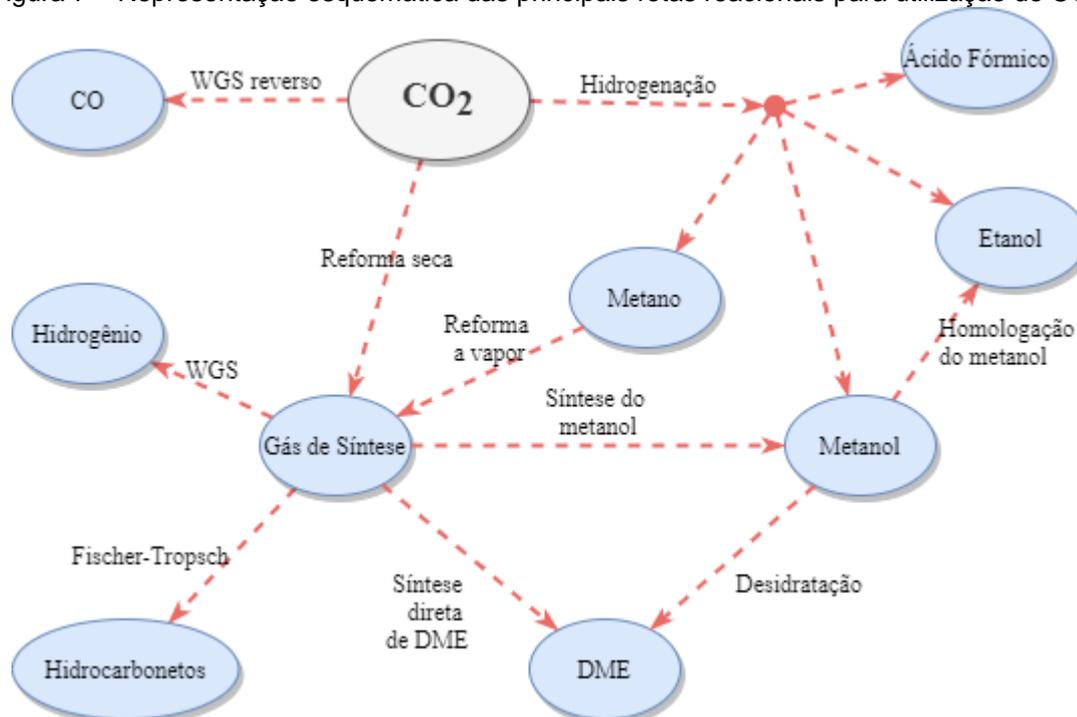


Fonte: Adaptado de Sun et al. (2020).

## 2.5 PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE CO<sub>2</sub>

A captura e utilização de dióxido de carbono (CCU) consiste em integrar a remoção do CO<sub>2</sub> da atmosfera ou de emissões industriais à sua conversão em compostos de interesse, podendo haver ou não uma etapa intermediária de armazenamento e concentração do gás antes da utilização. A depender da rota de conversão e do catalisador escolhidos, diversos produtos podem ser obtidos a partir da conversão do CO<sub>2</sub> (Figura 7), sendo os principais: metano; gás de síntese (mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono); metanol; etanol; ácido metanóico (ácido fórmico); e dimetil éter (DME) (LEONZIO, 2018). Na Figura 7, WGS é a sigla significando a reação de mudança do vapor de água, do inglês *water-gas shift reaction*.

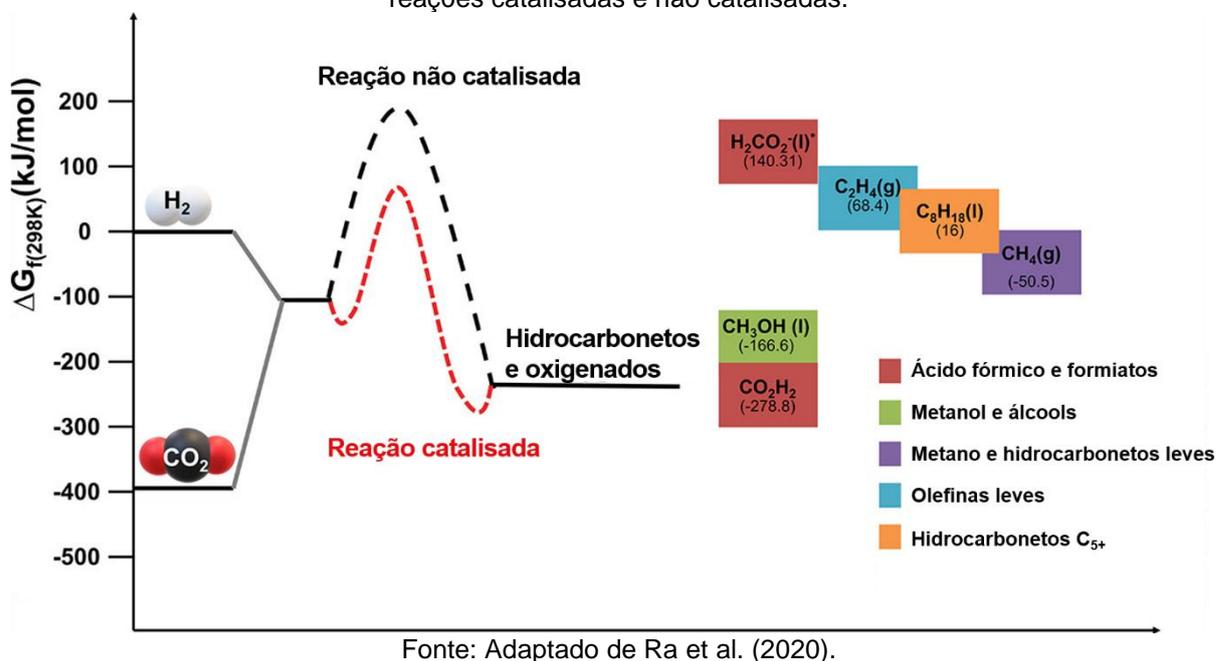
Figura 7 – Representação esquemática das principais rotas reacionais para utilização de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Leonzio (2018).

Devido à sua estabilidade termodinâmica do CO<sub>2</sub>, romper suas ligações exige o fornecimento de elevada quantidade de energia, frequentemente sob a forma de calor. Sob o ponto de vista termodinâmico, introduzir um reagente com energia livre de Gibbs mais elevada que o CO<sub>2</sub>, como o H<sub>2</sub>, facilita a conversão. A aplicação de um catalisador adequado também contribui para a redução da temperatura e eleva a seletividade do processo. Desta forma, a rota mais amplamente utilizada e pesquisada de conversão do dióxido de carbono é a hidrogenação catalítica (PODROJKOVÁ *et al.*, 2020). A Figura 8 apresenta a energia livre de Gibbs de alguns possíveis produtos da hidrogenação do CO<sub>2</sub>.

Figura 8 – Energias-livres de Gibbs para a formação de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e os produtos por eles formados através de hidrogenação catalítica. Os perfis de energia representam a hidrogenação do CO<sub>2</sub> por reações catalisadas e não catalisadas.



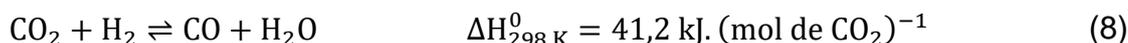
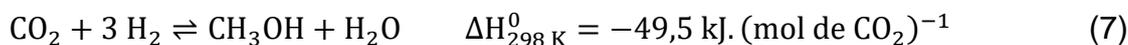
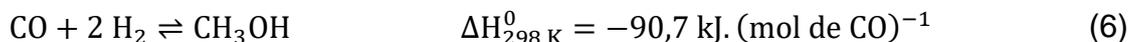
A partir da Figura 8, observa-se, do ponto de vista termodinâmico, que o metanol é um dos menos desfavoráveis alvos da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>. Além disso, sintetizar metanol é uma valiosa oportunidade, visto que este composto é uma promissora forma de armazenamento de energia na forma líquida, com aplicações como combustível, como solvente e como intermediário na síntese de hidrocarbonetos de cadeia longa e outros compostos químicos de valor (BATTAGLIA *et al.*, 2021).

Al-Yaeeshi, Govindan e Al-Ansari (2020) realizaram no Qatar uma identificação, otimização e avaliação técnico-econômica das interligações possíveis entre produtores e consumidores de dióxido de carbono para a formação de uma rede de captura, transporte e utilização do CO<sub>2</sub> em escala nacional. Como resultado, os autores demonstraram que, dentre os cenários avaliados, a planta industrial de Metanol-Hidrogênio atingiu o maior retorno financeiro. Sendo assim, observa-se que a escolha do metanol como produto da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> pode também ser economicamente viável.

Utilizando CO<sub>2</sub> como fonte de carbono, o metanol pode ser produzido através de duas rotas: em etapa única, via hidrogenação direta do CO<sub>2</sub>; ou em duas etapas, através de uma etapa inicial de conversão de CO<sub>2</sub> em CO pela reação reversa de mudança do vapor de água (RWGS, do inglês *Reverse Water-Gas Shift Reaction*)

seguida da hidrogenação do CO a metanol (SAMIMI; RAHIMPOUR; SHARIATI, 2017).

As reações citadas encontram-se nas Equações (6 a (8):



onde as Equações (6) e (7) representam as reações exotérmicas de hidrogenação do monóxido de carbono e do dióxido de carbono, respectivamente, enquanto a Equação (8) representa a reação endotérmica de RWGS.

A produção de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  utiliza frequentemente catalisadores comerciais do tipo  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . Neste caso, os modelos cinéticos mais utilizados para descrever a produção são o modelo de Graaf, Stamhuis e Beenackers (1988), e o modelo de Vanden Bussche e Froment (1996).

O modelo de Graaf, Stamhuis e Beenackers (1988) considera que o metanol é produzido pelas reações nas Equações (6) e (7) a partir de uma alimentação contendo CO e  $\text{CO}_2$ , enquanto a reação na Equação (8) ocorre em paralelo, resultando nas Equações (9), (10) e (11) para as taxas de reação,

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} \left[ f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{p,1}} \right]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) \left[ f_{\text{H}_2}^{1/2} + \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) f_{\text{H}_2\text{O}} \right]} \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2} \left[ f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}}}{K_{p,2}} \right]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) \left[ f_{\text{H}_2}^{1/2} + \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) f_{\text{H}_2\text{O}} \right]} \quad (10)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\text{CO}_2} \left[ f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p,3}} \right]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) \left[ f_{\text{H}_2}^{1/2} + \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) f_{\text{H}_2\text{O}} \right]} \quad (11)$$

onde  $f_i$  indica a fugacidade do componente  $i$ ,  $k_j$  indica a constante cinética da reação  $j$ ,  $K_i$  indica a constante de equilíbrio de adsorção do componente  $i$ ,  $K_{p,j}$  indica a constante de equilíbrio da reação  $j$ , e  $r_j$  indica a taxa da reação  $j$ .

Já o modelo de Vanden Bussche e Froment (1996) assume que uma alimentação composta por CO<sub>2</sub> é convertida a metanol pela reação de hidrogenação (Equação (7)) e a CO pela reação de RWGS (Equação (8)), resultando nas Equações (12) e (13) para as taxas de reação em:

$$r_2 = \frac{\kappa_1 \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} \left( 1 - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p,2} \cdot p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}_2}} \right)}{\left[ 1 + \kappa_2 \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) + \kappa_3 \sqrt{p_{\text{H}_2}} + \kappa_4 p_{\text{H}_2\text{O}} \right]^3} \quad (12)$$

$$r_3 = \frac{\kappa_5 \cdot p_{\text{CO}_2} \left( 1 - \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p,3} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}} \right)}{\left[ 1 + \kappa_2 \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) + \kappa_3 \sqrt{p_{\text{H}_2}} + \kappa_4 p_{\text{H}_2\text{O}} \right]} \quad (13)$$

onde  $p_i$  indica a pressão parcial do componente  $i$  em bar;  $\kappa_n$  indica a  $n$ -ésima constante cinética ( $n = 1,5$ ) ou de adsorção ( $n = 2,3,4$ ) específica do modelo, obtidos a partir da equação de Arrhenius, conforme apresentado na Equação (14):

$$\kappa_n = A_n \exp\left(\frac{B_n}{RT}\right) \quad (14)$$

onde  $A_n$  indica o termo de frequência da equação de Arrhenius, e  $B_n$  representa a energia de ativação, a variação de entalpia ou uma combinação das duas, e  $R$  representa a constante dos gases ideais, em Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; e  $K_{p,j}$  indica a constante de equilíbrio da reação  $j$  e é obtida a partir da relação apresentada na Equação (15):

$$\log_{10} K_{p,j} = A_j + \frac{B_j}{T} \quad (15)$$

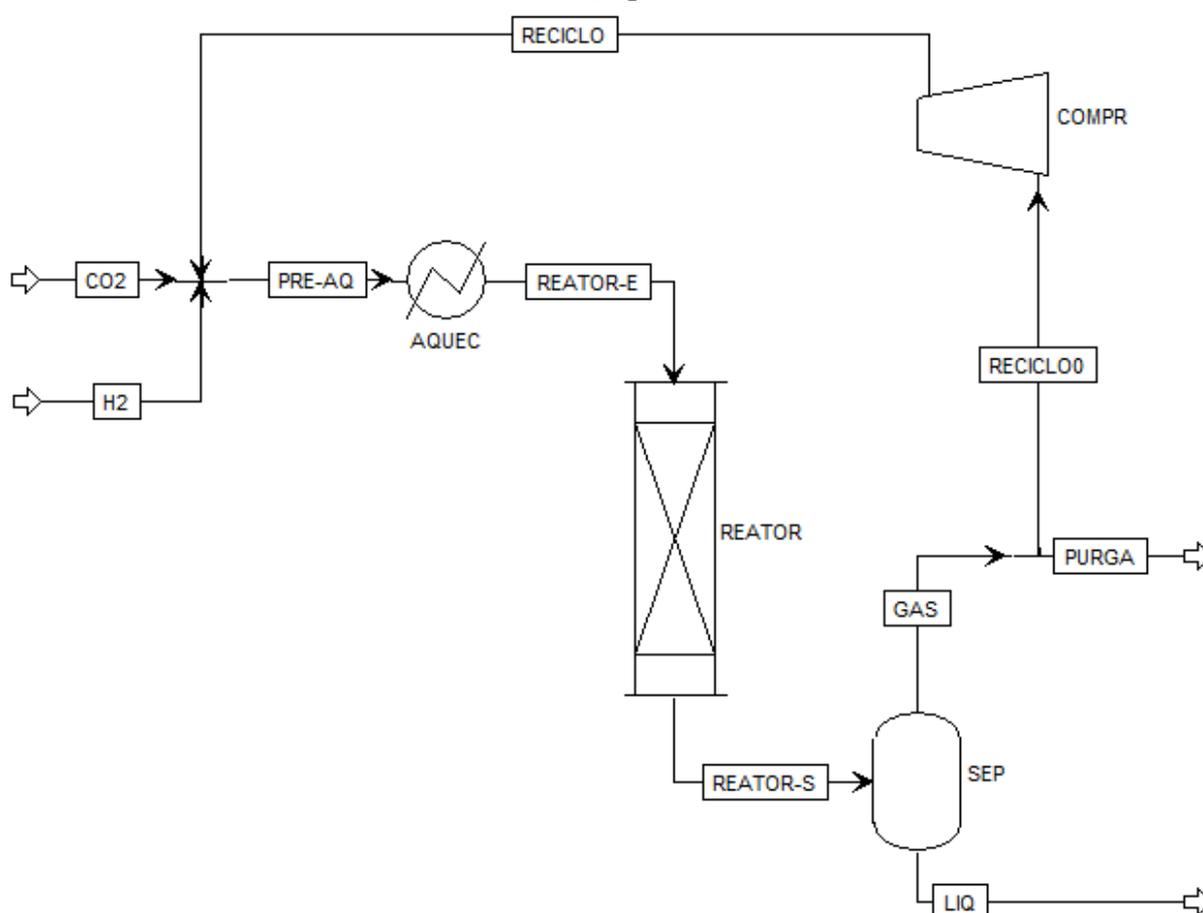
onde  $A_j$  e  $B_j$  representam os parâmetros da equação para cada reação (VANDEN BUSSCHE; FROMENT, 1996).

Dois grandes grupos de reatores químicos são empregados na produção de metanol: reatores adiabáticos; e reatores isotérmicos. Os reatores adiabáticos apresentam estruturas relativamente simples, podendo possuir um ou mais leitos catalíticos em seu interior, e frequentemente empregam resfriamento rápido a gás por mistura (*gas quenching*) para remover calor da corrente gasosa entre os leitos catalíticos. Os reatores isotérmicos possuem tubos ou placas para efetuar a remoção de calor do leito catalítico, similar a um trocador de calor de casco e tubo ou de placas respectivamente, o que resulta em um processo de transferência de calor altamente

eficiente e uma distribuição de temperatura mais uniforme no reator (CUI; KÆR, 2020).

O processo comum para a hidrogenação direta do CO<sub>2</sub> para produzir metanol consiste em combinar uma corrente de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> puros a uma corrente de reciclo gasosa, preaquecer a mistura e alimentá-la em um único reator, seguido de separar a corrente de produtos em fases líquida (metanol e água) e gasosa (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO), sendo uma parcela desta última pressurizada para formar a corrente de reciclo gasosa, conforme ilustrado na Figura 9. Neste caso, é utilizado um reator do tipo isotérmico multitubular, com os tubos preenchidos por catalisador do tipo Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SAMIMI; RAHIMPOUR; SHARIATI, 2017).

Figura 9 – Fluxograma para processo comum de produção de metanol por hidrogenação direta de CO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor (2023).

Samimi, Rahimpour e Shariati (2017) propuseram dividir em três estágios (três reatores) a massa de catalisador normalmente utilizada para um único reator. Neste

caso, foi proposto que na saída de cada reator houvesse uma separação das fases líquida e gasosa, e que apenas esta última fosse alimentada no reator seguinte. Para avaliar a proposta, foi desenvolvido um modelo matemático estacionário, homogêneo, unidimensional do reator. O sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi combinado a um conjunto de equações algébricas representando considerações simplificadoras, taxas de reação oriundas do modelo cinético de Graaf, Stamhuis e Beenackers, correlações para coeficientes de transferência de massa e calor, e propriedades físicas dos fluidos. O conjunto de equações foi convertido em um sistema de equações algébricas não-lineares através do método reverso das diferenças finitas e solucionado pelo método de Gauss-Newton utilizando o software MATLAB®. A configuração proposta resultou em um aumento da conversão de CO<sub>2</sub> e da produtividade de metanol comparado ao processo em estágio único. Os autores também indicam que o acúmulo de água no reator causa envenenamento do catalisador, portanto retirá-la do meio reacional é extremamente importante.

Manenti, Cieri e Restelli (2011) estudaram a influência da escolha da base de cálculo para a construção de modelos matemáticos estacionários para a produção de metanol a partir de gás de síntese em um reator multitubular de leito fixo. Em seu estudo, os autores avaliaram os modelos até então empregados, que se empregavam balanços materiais baseados em equivalência de número de mols na entrada e saída, desconsiderando a variação no número de mols causada pela produção do metanol (Equações (6) e (7)). Foi identificando que essa consideração introduzia erros indesejáveis nos resultados das simulações. Como solução, propuseram um modelo baseado em equivalência mássica, mantendo as demais equações inalteradas (balanços de energia e de pressão), obtendo maior adequação a dados provenientes de reatores industriais.

Masoudi, Farsi e Rahimpour (2019) realizaram a modelagem e otimização dinâmica da síntese de metanol a partir de gás de síntese implementando uma configuração de dois tipos de reatores em série (resfriado a gás e resfriado a água). O modelo dinâmico foi desenvolvido a partir de balanços de massa e energia, e considerou em sua formulação a desativação do catalisador e as diferenças de conformação dos reatores. A estratégia de solução do sistema de equações consistiu em duas etapas: na primeira, as equações foram solucionadas utilizando o método de Euler em uma condição de estado estacionário para obter um conjunto de soluções

considerado como condições iniciais do problema; na segunda, o sistema de equações diferenciais parciais foi reduzido a um sistema de equações diferenciais ordinárias através do método das linhas e solucionado em um procedimento sequencial. O processo foi otimizado com o objetivo de maximizar a produção de metanol e a conversão de CO<sub>2</sub>, resultando em condições de operação que permitiram um aumento da capacidade de produção de 6,45%.

Leonzio, Zondervan e Foscolo (2019) utilizaram diferentes modelos computacionais para demonstrar características do processo. Um modelo de reator adiabático com reciclo dos gases não convertidos foi implementado em estado estacionário em software Aspen Plus®, enquanto um modelo de reator multitubular com troca de calor entre casco e tubos foi simulado em software MATLAB®. Com um modelo do reator adiabático, os autores observaram que em condições de equilíbrio o aumento da fração de gás reciclada favorece a conversão de CO<sub>2</sub> e rendimento da produção de metanol, tanto em torno do reator quanto em todo o processo.

Leonzio (2020) avaliou os modelos cinéticos de Vanden Bussche e Froment (1996) e de Graaf, Stamhuis e Beenackers (1988) com os resultados de um reator industrial. Utilizando um modelo de reator multitubular em estado estacionário, o autor simulou a produção de metanol a partir de gás de síntese segundo as condições operacionais de um reator de Lurgi com cada modelo cinético. Como resultado, foi observado que o modelo de Vanden Bussche e Froment resultou nas melhores previsões de temperatura, pressão, vazão molar e fração molar na saída do reator, com erros menores que 2% para cada variável.

Cui e Kær (2020) realizaram uma comparação de três tipos de reatores – adiabático, isotérmico com resfriamento a água e isotérmico com resfriamento a gás – preenchidos com catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, através de estudos de simulação estacionário em três modos: análise termodinâmica; modelo pseudo-homogêneo; e método de fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics*, CFD) bidimensional. O reator adiabático foi modelado como um reator tubular contendo um único leito fixo catalítico. Para os reatores isotérmicos, considerou-se um reator multitubular, sendo o leito catalítico posicionado no interior dos tubos para o reator com resfriamento a água, ou na região do casco para o reator com resfriamento a gás. No estudo, foram investigadas condições de operação com temperatura de entrada variando entre 180 e 280 °C, pressão entre 30 e 80 bar, e

proporção de CO relativo ao CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação entre 0 e 1. Os resultados indicaram que o reator com resfriamento a água mostrou-se mais vantajoso que os demais em termos de remoção eficiente de calor, baixa temperatura de *hot-spot* (ponto concentrador de calor, em tradução livre) e faixa relativamente larga de temperatura da corrente de entrada.

Leonzio e Foscolo (2020) desenvolveram um modelo matemático estacionário bidimensional pseudo-homogêneo de um reator de metanol tipo Lurgi preenchido por catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O modelo considerou as relações cinéticas descritas por Vanden Bussche e Froment utilizando uma corrente de alimentação composta exclusivamente por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. As condições simplificadoras adotadas foram: difusão axial negligenciável; desativação do catalisador negligenciável; desvios das condições de gás ideal negligenciáveis. O sistema de equações diferenciais parciais obtido no modelo foi solucionado utilizando uma função proprietária (PDEPE) do software MATLAB® dedicada à solução de equações deste tipo. No estudo, foram realizadas comparações entre um empacotamento estruturado e não estruturado do catalisador no leito fixo, tendo o empacotamento estruturado resultado em maior seletividade e rendimento de metanol que o não estruturado.

Dobladez e colaboradores (2021) estudaram efeito da remoção da água do meio reacional na produção de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> através do uso de um reator de adsorção por inversão de pressão (*Pressure Swing Adsorption*, PSA). Os parâmetros de adsorção e difusão da água e do metanol em zeólitas 3A, 4A e 5A foram obtidos experimentalmente na faixa de temperatura entre 200 e 350 °C e utilizados para simular a performance desses adsorventes associados a um catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na produção de metanol em um reator PSA. Na simulação foi utilizado um modelo dinâmico, unidimensional implementado no software PSASIM®. O modelo considera um reator isotérmico contendo um leito fixo carregado com uma mistura de catalisador e adsorvente que passa por uma sequência de estágios de adsorção/reação e regeneração. No processo proposto, a melhor performance foi obtida utilizando a zeólita 3A e o metanol pôde ser produzido a partir do CO<sub>2</sub> a 250 °C e 50 bar com conversão de 99,6% e um único passo e seletividade de 83-96%.

Chuquin-Vasco e colaboradores (2021) realizaram a simulação estacionária de uma planta de produção de metanol, incluindo as etapas de síntese e purificação do

metanol, utilizando o software de simulação de código aberto DWSIM. Com o software, os autores modelaram um reator de leito fixo adiabático, e utilizaram os dados gerados pela planta simulada para treinar um modelo caixa-preta baseado em rede neuronal artificial implementado em software comercial MATLAB®. O modelo proposto utilizou como entradas a vazão mássica de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, a pressão e a temperatura na entrada do reator, e teve como saída a vazão mássica de metanol na saída do reator. Os autores indicam que, dentre as topologias de rede testadas, o melhor resultado foi obtido utilizando: uma camada de entrada com 4 neurônios (um para cada variável de entrada); uma camada escondida com 12 neurônios; e uma camada de saída com 1 neurônio (correspondente à variável de saída). Nesta topologia, utilizando uma função de ativação sigmoidal nos neurônios e o algoritmo de treinamento de Levenberg–Marquardt, os autores obtiveram um valor de RMSE (do inglês *Root Mean Squared Error*, ou Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio) de 0,0085 e um coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>) de 0,9442.

Neste trabalho, propõe-se a construção de um modelo híbrido e utiliza-se uma planta virtual semelhante a Chuquin-Vasco e colaboradores (2021) para gerar dados de treinamento deste modelo. Contudo, a planta virtual elaborada neste trabalho opera em regime dinâmico, enquanto a dos supracitados autores opera em regime estacionário.

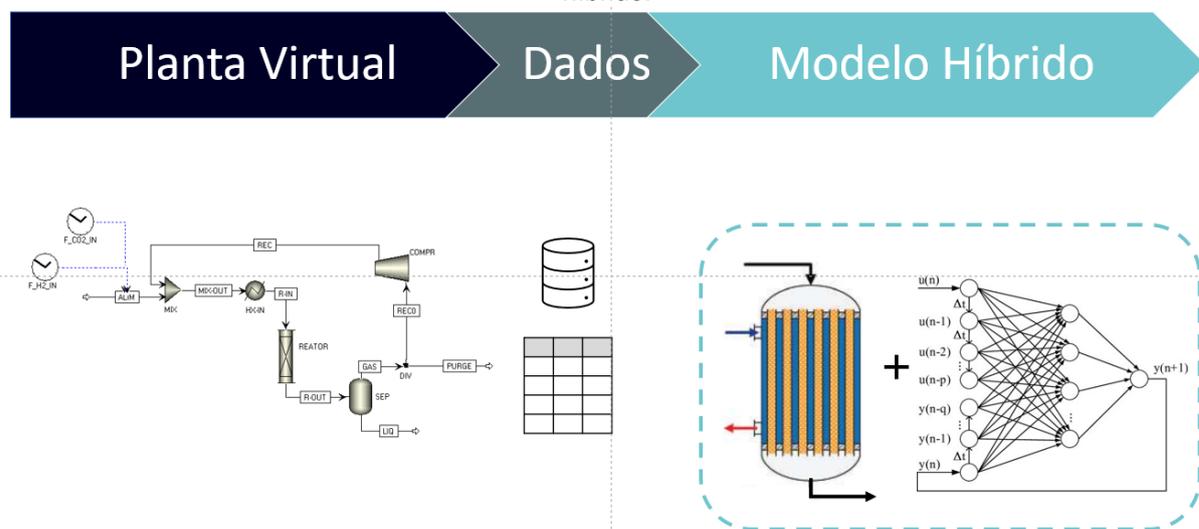
### 3 METODOLOGIA

A construção deste trabalho se fundamentou em quatro etapas principais, sendo elas:

- desenvolvimento de planta dinâmica virtual e coleta de entradas e saídas virtuais;
- desenvolvimento de modelo fenomenológico estacionário do reator e simulação com entradas virtuais;
- desenvolvimento e avaliação do modelo híbrido do reator.

As etapas serão descritas nas sessões subsequentes, e seus componentes principais estão ilustrados na Figura 10.

Figura 10 – Ilustração esquemática dos componentes principais no desenvolvimento do modelo híbrido.



Fonte: O Autor (2023).

#### 3.1 DESENVOLVIMENTO DE PLANTA DINÂMICA VIRTUAL E COLETA DE ENTRADAS E SAÍDAS VIRTUAIS

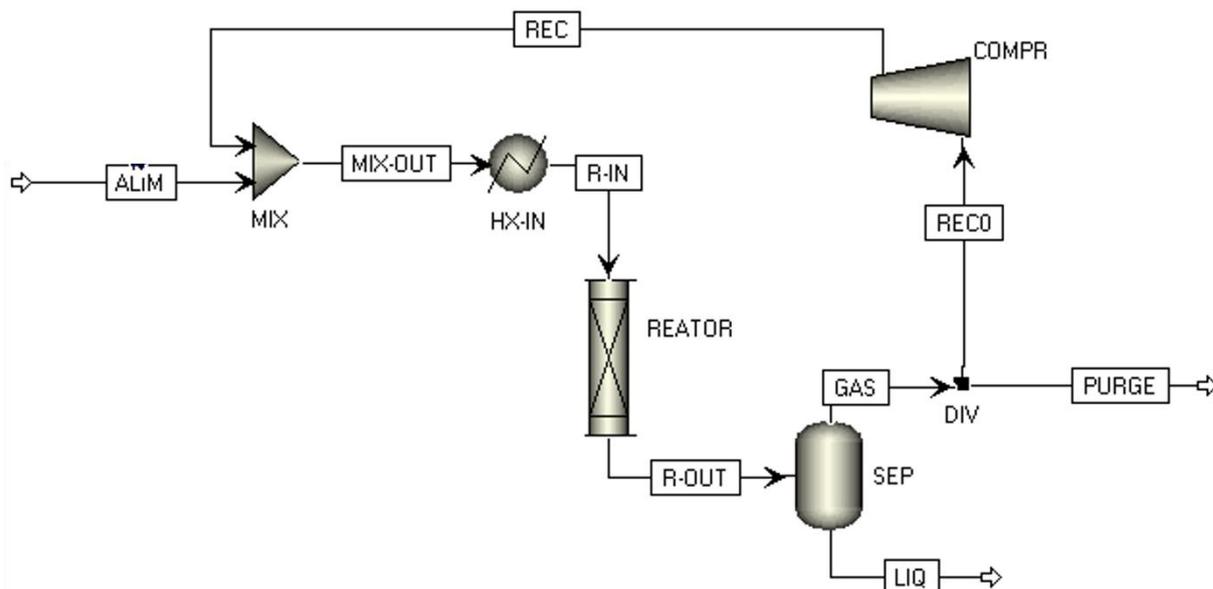
Diante da indisponibilidade de quantidade suficiente dados referentes a leituras dinâmicas de variáveis de processo (vazões, temperaturas, pressões e concentrações de entrada e saída do reator, por exemplo), uma Planta Dinâmica Virtual foi

desenvolvida para este trabalho. O objetivo desta etapa é produzir leituras dinâmicas das variáveis de processo em torno do reator, emulando a operação de uma planta real.

A construção da Planta Virtual utilizou como base o fluxograma de processo descrito por Cui e Kær (2020) e foi realizada em duas etapas: elaboração de modelo estacionário software comercial simulador de processos do tipo modular sequencial, doravante denominado SIMULADOR MS; seguida de conversão do modelo estacionário em modelo dinâmico implementado no software comercial simulador de processos do tipo orientado por equações, doravante denominado SIMULADOR OE.

A Figura 11 exibe o fluxograma de processo implementado SIMULADOR MS. Nele, uma corrente de alimentação (ALIM) composta apenas por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na proporção de 1:3 é combinada com uma corrente de reciclo contendo os gases não reagidos (REC) no bloco misturador MIX a uma pressão de 51 bar. A corrente resultante (MIX-OUT) é aquecida no bloco HX-IN até a temperatura de 210°C e alimentada no reator (R-IN). A corrente de saída (R-OUT) do reator passa então por um bloco do tipo FLASH (SEP) onde ocorre a separação das correntes líquida (LIQ) e gasosa (GAS). Da corrente gasosa, 0,01% são purgados do sistema (PURGE), e os 99,9% restantes (RECO) são comprimidos para a pressão de operação e formam a corrente de reciclo (REC).

Figura 11 – Fluxograma do reator com recirculação de gases não reagidos.



Fonte: O Autor (2023).

Nesta simulação, considerou-se um reator do tipo Lurgi, isto é, um reator de leito fixo catalítico multitubular isotérmico, resfriado pela ebulição de água a 250°C no casco. Os parâmetros do reator e do leito catalítico foram obtidos em Cui e Kær (2020) e encontram-se resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do reator e do leito catalítico.

Símbolo	Parâmetro	Valor
$U$	Coefficiente global de transferência de calor (fluido térmico - processo)	321,7 J s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$T_{shell}$	Temperatura de fluido térmico	250°C
$N_{tubos}$	Número de tubos	347 tubos
$L_{tubo}$	Comprimento do tubo	3 m
$d_{tubo}$	Diâmetro interno do tubo	0,04 m
$\varepsilon_b$	Porosidade do leito	0,4
$d_p$	Diâmetro da partícula de catalisador	5,5 mm
$\rho_{cat}$	Densidade da partícula de catalisador	1300 kg m <sup>-3</sup>

Fonte: Cui e Kær (2020)

Para o reator, adotou-se um conjunto de 347 tubos cilíndricos, com 3 m de comprimento e 40 mm de diâmetro, preenchidos por um catalisador comercial típico de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com diâmetro equivalente de 5,5 mm e densidade de partícula de 1300 kg/m<sup>3</sup>. A queda de pressão ao longo do comprimento no reator foi calculada pelo simulador através da equação de Ergun (Equação (16)):

$$\frac{dP}{dz} = - \left( 1,75 + 150 \left( \frac{1 - \varepsilon_b}{Re} \right) \right) \frac{u^2 \rho_{gas}}{d_p} \left( \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \right) \quad (16)$$

onde  $P$  representa a pressão, em Pa;  $\varepsilon_b$  representa a porosidade do leito;  $u$  representa a velocidade superficial do gás no leito catalítico, em m s<sup>-1</sup>;  $\rho_{gas}$  representa a densidade do gás nas condições operacionais, em kg m<sup>-3</sup>;  $d_p$  representa o diâmetro da partícula de catalisador, em m; e  $Re$  representa o número adimensional de Reynolds.

Para a cinética da reação adotou-se o modelo cinético de Vanden Bussche e Froment (1996), que foi implementado no SIMULADOR MS como uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (LHHW). Os parâmetros cinéticos do modelo encontram-se listados na Tabela, e foram adaptados para se adequar ao formato padrão exigido pelo software.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo cinético de Vanden Bussche e Froment (1996) denominados conforme as Equações (14) e (15), para pressões em bar e taxa de reação em mol s<sup>-1</sup> kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Constante	$A_n$ ou $A_j$	$B_n$ ou $B_j$
$\kappa_1$	1,07	36696
$\kappa_2$	3453,38	–
$\kappa_3$	0,499	17197
$\kappa_4$	$6,62 \times 10^{-11}$	124119
$\kappa_5$	$1,22 \times 10^{10}$	-94765
$K_{p,2}$	10,592	-3066
$K_{p,3}$	-2,029	2073

Fonte: Adaptado de Vanden Bussche e Froment (1996)

Para o bloco COMPR representando o compressor do reciclo foi adotado um compressor adiabático com eficiência de compressão igual a 0,55 causando uma elevação de pressão de 3 bar na corrente de reciclo.

Para o bloco HX-1 representando o pré-aquecimento da corrente de entrada do reator, foi adotada a temperatura de 210°C e queda de pressão de 1 bar.

Para o bloco SEP representando a separação gás líquido foi considerado um tanque de flash com temperatura de operação de 40°C e queda de pressão de 2 bar.

Considerando os componentes e condições operacionais sobretudo de pressão, bem como a indicação de Cui e Kær (2020), utilizou-se o modelo termodinâmico de equações de estado PSRK (do inglês *Predictive Soave-Redlich-Kwong*) para toda a simulação.

Para a simulação, assumiu-se que a corrente de alimentação era composta por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na proporção molar fixa de 1:3, com vazão máxima de 64 mol h<sup>-1</sup> e pressão

de 51 bar. A proporção molar adotada corresponde à razão estequiométrica dos dois componentes na reação de formação de metanol (Equação (7)), e considerou-se que os dois gases chegam ao processo purificados e misturados na proporção correta.

Os resultados da simulação estacionária foram comparados com os obtidos por Cui e Kær (2020) para validação.

Uma vez realizada a simulação do modelo em estado estacionário, o modelo foi convertido para o software SIMULADOR OE, onde as condições resultantes da simulação estacionária foram utilizadas como condições iniciais para a simulação dinâmica.

As variáveis definidas para coleta ao longo do tempo de simulação dinâmica foram temperatura, pressão, vazão mássica total e fração mássica de cada componente, nas correntes de entrada (R-IN) e saída (R-OUT) do reator. Foi adotada uma taxa de coleta de 25 leituras por hora.

Considerando que a Planta Virtual elaborada se encontraria à jusante de outros dois processos (produção de  $H_2$  por meios sustentáveis, e algum processo químico que produza  $CO_2$  como emissão, por exemplo), é plausível acreditar que a vazão total de alimentação pode variar ao longo do tempo, a depender dos referidos processos à montante.

Utilizando como referência estudos do comportamento dinâmico em reator de leito fixo realizados por Manenti et al. (2013) para a produção de metanol a partir de gás de síntese, e por Iglesias González, Eilers e Schaub (2016) para a hidrogenação catalítica de  $CO_2$  a hidrocarbonetos de cadeia  $C_2$  a  $C_4$ , foi determinado o valor mínimo de operação de 50% para a vazão de alimentação.

Com isso, foi avaliado o comportamento dinâmico das variáveis à redução da vazão total de entrada em 50%. A partir desta avaliação foi estimado um tempo mínimo de estabilização do sistema, utilizado como intervalo entre as operações de variação de carga de alimentação.

Então, foi determinada uma sequência de 40 operações de variação de carga de alimentação entre os limites de 50 e 100%. As mudanças de vazão de alimentação foram realizadas em rampa, com tempo de rampa de 1 h para cada variação e tempo de espera de 6 h com alimentação constante, totalizando 7h por operação de variação de carga. Ao início da simulação, foi aguardado um intervalo de 6 h de operação nas condições iniciais antes da primeira operação de variação de carga. Ao final da última,

a vazão foi mantida constante e as leituras foram coletadas até completar 300h de operação. No total, foram coletadas 7501 leituras virtuais.

### 3.2 DESENVOLVIMENTO DE MODELO FENOMENOLÓGICO ESTACIONÁRIO DO REATOR E SIMULAÇÃO COM ENTRADAS VIRTUAIS

A elaboração do modelo híbrido proposto neste trabalho para o reator de metanol teve início pela formulação do modelo matemático fenomenológico e sua implementação computacional.

Adotou-se como referência um reator de leito fixo multitubular, com catalisador nos tubos, resfriado por água em ebulição (temperatura constante) fluindo no casco. Para os balanços de matéria, energia e pressão, tomou-se por base o modelo proposto por Manenti, Cieri e Restelli (2011), onde são utilizadas as seguintes considerações simplificadoras:

- gradientes de concentração e temperatura entre o seio do gás e a partícula catalítica desprezíveis (modelo pseudo-homogêneo);
- dispersão axial desprezível (Leonzio; Zondervan; Foscolo, 2019);
- dispersão radial desprezível, devido ao pequeno diâmetro do reator relativo ao comprimento, levando a um modelo unidimensional;
- velocidade radial constante;
- temperatura e concentração constantes na partícula catalítica (partícula catalítica homogênea);
- desativação do catalisador desprezível;
- reações secundárias desprezíveis, devido à alta seletividade do catalisador;
- adicionalmente, considerou-se um valor constante para a eficiência de cada reação.

Como resultado, o modelo matemático consiste no sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) abaixo para a queda de pressão (Equação de Ergun novamente, Equação (16)), o balanço de massa (Equação (17)), balanço de energia (Equação (18)):

$$\frac{dP}{dz} = - \left( 1,75 + 150 \left( \frac{1 - \varepsilon_b}{Re} \right) \right) \frac{u^2 \rho_{gas}}{d_p} \left( \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \right) \quad (16)$$

$$\frac{d\omega_i}{dz} = \frac{A_{int}}{\dot{m}} \left( MM_i \rho_{cat} (1 - \varepsilon_b) \sum_j^{NR} v_{i,j} \eta_j r_j \right) \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz} = \frac{A_{int}}{M c_{p_{mix}}} & \left( \pi \frac{d_{int}}{A_{int}} U (T_{shell} - T) \right. \\ & \left. + \rho_{cat} (1 - \varepsilon_b) \sum_j^{NR} (-\Delta H_j^{reac}) \eta_j r_j \right) \end{aligned} \quad (18)$$

onde  $z$  representa a posição ao longo do comprimento do reator, em m;  $\omega_i$  representa a fração mássica do componente  $i$ ;  $A_{int}$  representa a área da seção transversal interna do tubo, em m<sup>2</sup>;  $\dot{m}$  representa a vazão mássica total do gás, em kg/s;  $MM_i$  representa a massa molar de cada componente, em kg mol<sup>-1</sup>;  $v_{i,j}$  representa o coeficiente estequiométrico do componente  $i$  na reação  $j$ ;  $\eta_j$  representa a eficiência da reação  $j$ ;  $r_j$  representa a taxa da reação  $j$ , em mol s<sup>-1</sup> kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>;  $NR$  representa o número total de reações;  $T$  representa a temperatura, em K;  $c_{p_{mix}}$  representa o calor específico da mistura gasosa a pressão constante nas condições do passo de integração em J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; e  $\Delta H_j^{reac}$  representa a variação de entalpia da reação  $j$ , em J mol<sup>-1</sup>.

O número de Reynolds é calculado através da Equação (19):

$$Re = \frac{d_p \rho_{gas} u}{\mu} \quad (19)$$

onde  $\mu$  representa a viscosidade dinâmica da mistura gasosa, em kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

O calor específico da mistura foi estimado considerando os gases e a mistura como ideais, utilizando a Equação (20):

$$c_{p_{gas}} = \sum_i y_i c_{p_i} \quad (20)$$

onde  $y_i$  representa a fração molar do componente  $i$ ; e  $c_{p_i}$  representa o calor específico de gás ideal do componente  $i$ , em J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> calculado através da Equação (21):

$$\begin{aligned} C_p = R & \left( a_0 + (a_1/T^1) \exp(-a_2/T) + a_3 y^2 \right. \\ & \left. + (a_4 - a_5/(T - a_7)^2) y^j \right) \end{aligned} \quad (21)$$

$$y = \begin{cases} \frac{T - a_7}{T + a_6}, & \text{se } T > a_7 \\ 0, & \text{se } T \leq a_7 \end{cases}$$

onde  $a_k, k \in [0,7]$  são coeficientes obtidos em Kabo e Roganov (1994).

A densidade da mistura gasosa foi estimada considerando os gases e a mistura como ideais, através da Equação (22):

$$\rho_{gas} = \left( \sum_i \frac{\omega_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (22)$$

onde  $\rho_i$  representa a densidade do componente  $i$ , em  $\text{kg m}^{-3}$ , e é estimada através da Equação (23):

$$\rho_i = \frac{PMM_i}{RT} \quad (23)$$

A viscosidade dinâmica da mistura gasosa foi obtida a partir da regra de mistura de Wilke (1950) apresentada na Equação (24):

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (24)$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left( 1 + \sqrt{\mu_i/\mu_j} \left( MM_j/MM_i \right)^{0,25} \right)^2}{\sqrt{8 \left( 1 + MM_j/MM_i \right)}}$$

onde  $\mu_i$  e  $\mu_j$  representam a viscosidade dinâmica dos componentes  $i$  e  $j$ , em  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ , sendo calculada através da Equação (25):

$$\mu_i = \frac{AT^B}{1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}} \quad (25)$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são coeficientes obtidos da Tabela 2-312 de Green, Don e Perry (2007).

Os termos de reação foram calculados pelo modelo cinético de Vanden Bussche e Froment (1996), através das Equações (12) e (13).

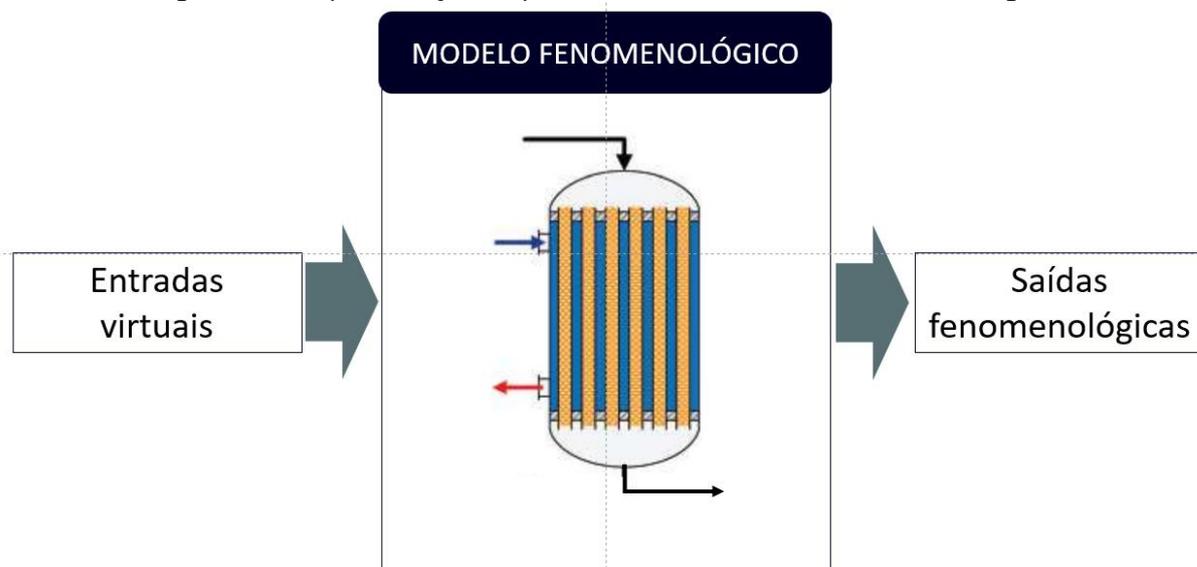
O sistema de EDOs apresentados nas Equações (16) a (18) configura um problema *stiff* (rígido, em tradução livre). Por isso, a integração das EDOs foi efetuada utilizando um método implícito de Runge-Kutta da família Radau IIA de quinta ordem (HAIRER; WANNER, 2013), implementado pela biblioteca de código aberto *Scipy* (VIRTANEN et al., 2020) utilizando a linguagem *Python 3*. Para utilizar o módulo, foi

necessário escrever as EDOs em forma de uma função em linguagem *Python* (batizada de *reator\_estacionario\_edo*) que retorna o valor do lado direito das Equações (16) a (18) calculados em cada passo de integração ao longo do comprimento do reator. O uso de cálculo vetorial dentro da função foi possibilitado pelo uso da biblioteca *Python* de código aberto *Numpy* (HARRIS; MILLMAN; VAN DER WALT, 2020).

O modelo fenomenológico utilizou o mesmo conjunto de parâmetros de reator que a Planta Virtual, o que também seria realizado no caso de uma planta real.

O conjunto de entradas virtuais geradas pela Planta Dinâmica Virtual foi alimentado ao modelo fenomenológico estacionário, gerando as saídas fenomenológicas, como ilustrado na Figura 12. O conjunto de saídas fenomenológicas foi comparado com as saídas virtuais esperadas através das métricas típicas de problemas de regressão, RMSE, MAE e  $R^2$ . A combinação dos conjuntos de entradas virtuais ao conjunto de saídas fenomenológicas gerou o conjunto de entradas expandidas.

Figura 12 – Representação esquemática do uso do modelo fenomenológico.



Fonte: O Autor (2023).

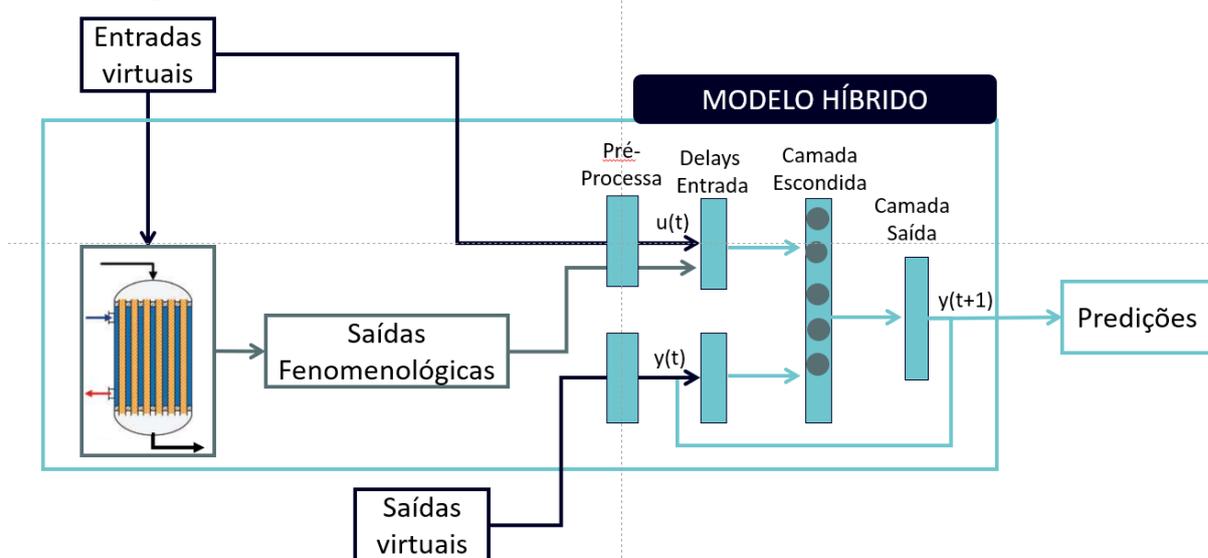
### 3.3 DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO MODELO HÍBRIDO DO REATOR

A etapa seguinte da construção do modelo híbrido consistiu no desenvolvimento da sua porção empírica. Esta porção deveria ser capaz de prever valores das saídas em tempos futuros, permitindo assim a utilização do modelo híbrido como modelo dinâmico preditivo.

Dadas as características de não-linearidade do processo de produção de metanol a partir do CO<sub>2</sub>, foi selecionada a estrutura de modelo não linear autorregressivo com entradas exógenas NARX, do inglês *Nonlinear Auto-Regressive eXogenous Model*), utilizando-se uma rede neuronal artificial (RNA) como modelo não-linear subjacente.

Dentro da estrutura do modelo híbrido proposto, ilustrada na Figura 13, o modelo NARX foi construído para receber como entradas um conjunto de leituras dinâmicas de variáveis de processo à entrada do reator (emuladas neste trabalho pelo conjunto de entradas virtuais) e um conjunto de variáveis de processo simuladas pelo modelo fenomenológico à saída do reator (neste trabalho denominadas saídas fenomenológicas).

Figura 13 – Representação esquemática da estrutura do modelo híbrido proposto.



Fonte: O Autor (2023).

Desta forma, para a especificação da estrutura do modelo, foram selecionadas variáveis dentro do conjunto de entradas expandidas. A seleção das variáveis

embasou-se na descrição da literatura sobre quais parâmetros têm maior influência sobre o comportamento da reação e dinâmica do reator.

Selecionadas as variáveis, o conjunto de dados foi dividido em dois grupos na proporção aproximada de 70% para 30%, sendo o primeiro destinado ao treinamento do modelo NARX e segundo à sua avaliação (teste). A separação foi realizada com base nas sequências de operação de mudança de carga descritas na seção 3.1, de forma que os dados até o final da etapa constante da operação de mudança de carga número 28 foram destinados ao treinamento (correspondente ao intervalo de 0-202 h), enquanto os dados subsequentes foram destinados à avaliação (202-300 h). Desta forma, as primeiras 5401 linhas de dados foram destinadas ao treinamento e as 2100 linhas subsequentes foram utilizadas na avaliação da performance do modelo.

Para uma boa performance de treinamento de modelos de redes neurais, é necessário realizar um pré-processamento dos dados antes de passar pelo modelo. Neste caso, para prevenir efeitos deletérios relacionados à diferença de escala existente entre as variáveis, foi realizada uma normalização dos dados segundo a Equação (26):

$$x_{i,j} = \frac{x_{i,j} - \bar{X}_j}{\sigma_j} \quad (26)$$

onde  $x_{i,j}$  é o valor da variável  $j$  na observação  $i$ ,  $\bar{X}_j$  é a média da variável  $j$  ao longo de todas as observações do conjunto de dados, e  $\sigma_j$  é o desvio padrão da variável  $j$  ao longo de todas as observações do conjunto de dados.

A normalização foi aplicada através de algoritmo implementado pela biblioteca *ScikitLearn*. O algoritmo de normalização foi aplicado separadamente nas variáveis de entrada e alvo utilizadas no treinamento, reduzindo o risco de vazamento de informação para a etapa de avaliação, e os parâmetros de média e desvio padrão de cada variável ficaram armazenados em objeto do tipo “*Scaler*”. Isso permite que dados não utilizados no treinamento sejam normalizados tendo como referência a escala em que o modelo foi treinado. A normalização das variáveis alvo se fez necessária devido à estrutura autorregressiva do modelo, isto é, ao fato das saídas preditas serem retroalimentadas como entradas do modelo.

A sincronização dos atrasos necessários para configurar o modelo NARX foram implementados com auxílio do pacote de código aberto FireTS (XIE; WANG, 2018).

Este pacote realiza uma expansão da biblioteca de código aberto *Scikit-Learn* (PEDREGOSA et al., 2011), permitindo utilizar modelos de redes neurais da biblioteca como modelos subjacentes de modelos NARX. Foram utilizadas ordem 8 para os atrasos relativos, respectivamente, às entradas autorregressivas e às entradas exógenas, o que significa que a rede considerou dados de aproximadamente 20 minutos anteriores para realizar suas previsões.

Para o modelo de rede neuronal artificial subjacente, utilizou-se um algoritmo de busca com validação cruzada para determinar a melhor combinação de arquitetura da rede (número de camadas escondidas e de neurônios por camada escondida), função de ativação e algoritmo de treinamento, conforme listado na Tabela 3. O critério de escolha da busca foi o menor valor de Erro Quadrático Médio (MSE, do inglês *Mean Squared Error*) apresentado pelo modelo sobre os dados de treino.

Tabela 3 – Lista de hiperparâmetros utilizados na avaliação das redes neurais.

Hiperparâmetro	Valores avaliados ou selecionados
Topologia	Uma camada, quantidade de neurônios variando de 10 a 100 em intervalos de 5
Função de ativação	ReLU ( <i>Rectified Linear Unit</i> ) (padrão da biblioteca)
Algoritmo de treinamento	Adam (padrão da biblioteca)

Fonte: O autor (2023).

O modelo eleito pela busca foi treinado e em seguida teve sua performance avaliada com os dados de teste, através das métricas típicas de problemas de regressão, RMSE, MAE (*Mean Absolute Error*) e  $R^2$ .

Para comparação, o mesmo processo de busca, treinamento e avaliação foi realizado para um modelo caixa-preta puro, caracterizado como um modelo NARX com os mesmos valores de ordem, mas sem utilizar as entradas provenientes do modelo fenomenológico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram organizados na sequência das etapas fundamentais descritas na Metodologia, sendo elas:

- a) desenvolvimento de planta dinâmica virtual e coleta de entradas e saídas virtuais;
- b) desenvolvimento de modelo fenomenológico estacionário do reator e simulação com entradas virtuais;
- c) desenvolvimento e avaliação do modelo híbrido do reator.

### 4.1 DESENVOLVIMENTO DE PLANTA DINÂMICA VIRTUAL E COLETA DE ENTRADAS E SAÍDAS VIRTUAIS

O desenvolvimento da Planta Dinâmica Virtual teve como produto intermediário um modelo estacionário do processo de produção de metanol a partir da hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> implementado no software SIMULADOR MS. Este modelo intermediário foi comparado ao modelo de Cui e Kær (2020), no qual foi baseado, através das métricas disponibilizadas pelos autores, estando os valores dos principais KPIs do reator resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros chave de performance (KPI) do reator implementado no SIMULADOR MS e reportados por Cui e Kær (2020).

<b>Parâmetro</b>	<b>Este trabalho</b>	<b>Cui e Kær (2020)</b>	<b>Diferença %</b>
Temperatura máxima, °C	257,2	256	0,47%
Razão de reciclo	7,8	8,5	-8,24%
Rendimento de metanol no reator	27,9%	25,0%	11,6%
Produção total de metanol, ton/ano	4432	–	–
Conversão de CO <sub>2</sub> no reator	34%	–	–

Fonte: O autor (2023)

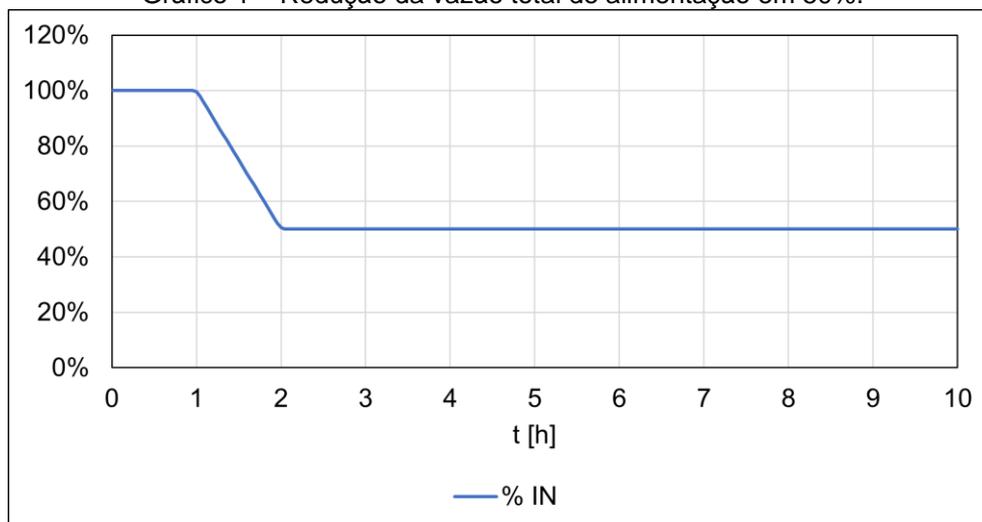
Observou-se que a temperatura máxima atingida no reator ficou menos de 1% acima daquela reportada por de Cui e Kær (2020), mas ainda abaixo da temperatura em que ocorria a sinterização do catalisador. Por outro lado, a razão de reciclo e a produção total de metanol divergiram daqueles autores.

A divergência provavelmente está relacionada a uma menor vazão total da corrente de reciclo para esta simulação, em comparação à simulação de Cui e Kær (2020). É possível que diferenças na forma de implementar o modelo cinético de Bussche e Froment no SIMULADOR MS tenham resultado na diferença de comportamento. Além disto, o modelo implementado no SIMULADOR MS assume uma eficiência igual a 1 para as reações, o que provoca um aumento na produtividade de metanol e uma maior redução da vazão de reciclo.

Tendo em vista que: o principal objetivo da Planta Virtual é produzir dados para o treinamento do modelo híbrido; que os valores obtidos para o rendimento de metanol e conversão de CO<sub>2</sub> no reator se assemelham ao reportado na literatura; que a produção total de metanol atende à especificação da modelagem de Cui e Kær (2020) (atender a uma demanda de aproximadamente 4000 toneladas por ano, os resultados apresentados pelo modelo estacionário intermediário foram considerados satisfatórios para seguir com o desenvolvimento da planta virtual dinâmica.

Na etapa seguinte, foi observada a resposta dinâmica em *open loop* da Planta Virtual a uma redução de 50% em sua carga total de alimentação. A operação de variação de carga foi realizada em rampa, tendo início no instante 1 h e duração de 1 h. Ao final da variação, foram coletadas leituras até o total de 10h simuladas, como ilustrado no Gráfico 1.

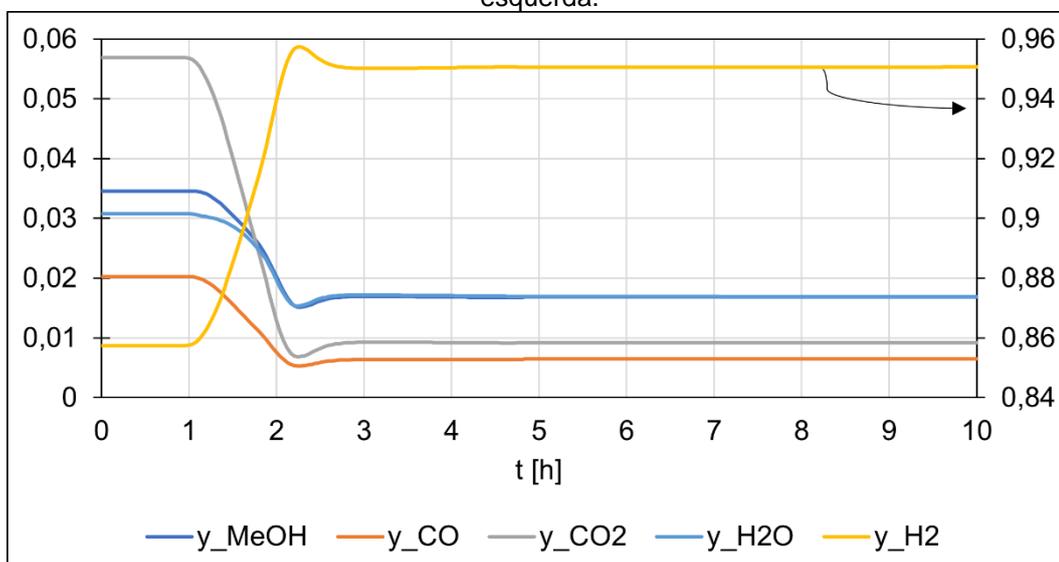
Gráfico 1 – Redução da vazão total de alimentação em 50%.



Fonte: O autor (2023).

O Gráfico 2 apresenta a composição molar de cada componente na saída do reator ao longo do tempo de simulação para a operação de redução de 50% da vazão de alimentação. Observa-se que o comportamento das frações molares decorrente da operação de mudança de carga se assemelha a uma dinâmica de segunda ordem. Esta observação foi compatível com a descrição da literatura do comportamento dinâmico de um reator de Lurgi na produção de metanol a partir de gás de síntese diante de uma redução de carga de 50% (ABROL; HILTON, 2012).

Gráfico 2 – Fração molar de cada componente na saída do reator ao longo do tempo de simulação para a operação de redução de 50% da vazão de alimentação. A fração molar do H<sub>2</sub> é lida no eixo à direita, enquanto as demais são lidas no eixo à esquerda.

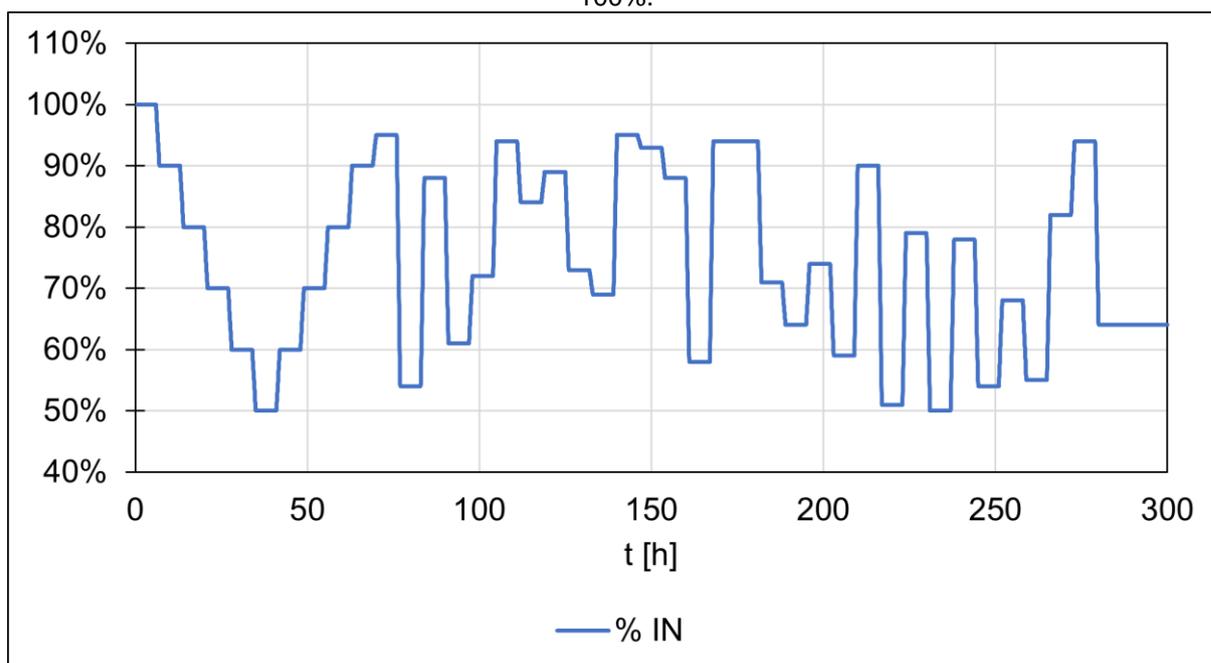


Fonte: O Autor (2023).

A partir do Gráfico 2 também observou-se que um intervalo de 5-6 h após o fim da operação de variação de carga foi suficiente para o sistema atingir um novo estado estacionário. Esta observação justifica a escolha do intervalo de tempo entre duas rampas de variação de carga de alimentação na geração das entradas e saídas virtuais.

O Gráfico 3 apresenta a sequência de variações de carga de alimentação realizada na Planta Virtual, respeitando os limites de 50 e 100% da carga máxima. As leituras dinâmicas das variáveis de processo coletadas ao longo das 300 h de simulação foram gravadas em arquivo .csv para uso nas etapas seguintes, representando uma coleta de dados da planta real.

Gráfico 3 – Sequência de 40 operações de variação de carga de alimentação entre os limites de 50 e 100%.



Fonte: O Autor (2023).

#### 4.2 DESENVOLVIMENTO DE MODELO FENOMENOLÓGICO ESTACIONÁRIO DO REATOR E SIMULAÇÃO COM ENTRADAS VIRTUAIS

A primeira parcela do modelo híbrido proposto consistiu em um modelo fenomenológico estacionário do reator. O modelo foi utilizado para obter previsões dos valores estacionários na saída do reator para cada leitura de entradas virtuais, gerando assim um conjunto de saídas fenomenológicas.

A Tabela 5 apresenta uma descrição resumida das saídas fenomenológicas, indicando a Tag atribuída a cada variável, o que ela representa e os valores de média, desvio padrão, mínimo e máximo referentes a todas as leituras realizadas nas 300 h de simulação da Planta Virtual.

Tabela 5 – Saídas fenomenológicas: variáveis de processo na saída do reator estimadas pelo modelo fenomenológico.

<b>Tag</b>	<b>Descrição</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>
w_CO2_OUT_fenom	Fração mássica de CO <sub>2</sub>	0,2429	0,0741	0,1200	0,3865
w_CO_OUT_fenom	Fração mássica de CO	0,0699	0,0092	0,0526	0,0855
w_H2_OUT_fenom	Fração mássica de H <sub>2</sub>	0,4147	0,0853	0,2668	0,5735
w_H2O_OUT_fenom	Fração mássica de H <sub>2</sub> O	0,0954	0,0036	0,0856	0,1004
w_MeOH_OUT_fenom	Fração mássica de MeOH	0,1772	0,0050	0,1619	0,1858
T_OUT_fenom	Temperatura	251,29	0,43	250,59	252,10
P_OUT_fenom	Pressão	50,41	0,23	49,87	50,74

Fonte: O Autor (2023).

Os valores obtidos para as saídas fenomenológicas foram comparados com as saídas virtuais através das métricas comuns de problemas de regressão, visto que neste modelo híbrido a parcela estacionária tem a função de fornecer uma estimativa dos valores na saída do reator para o tempo atual. Os valores das métricas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Métricas de desempenho de problemas de regressão aplicadas às saídas fenomenológicas.

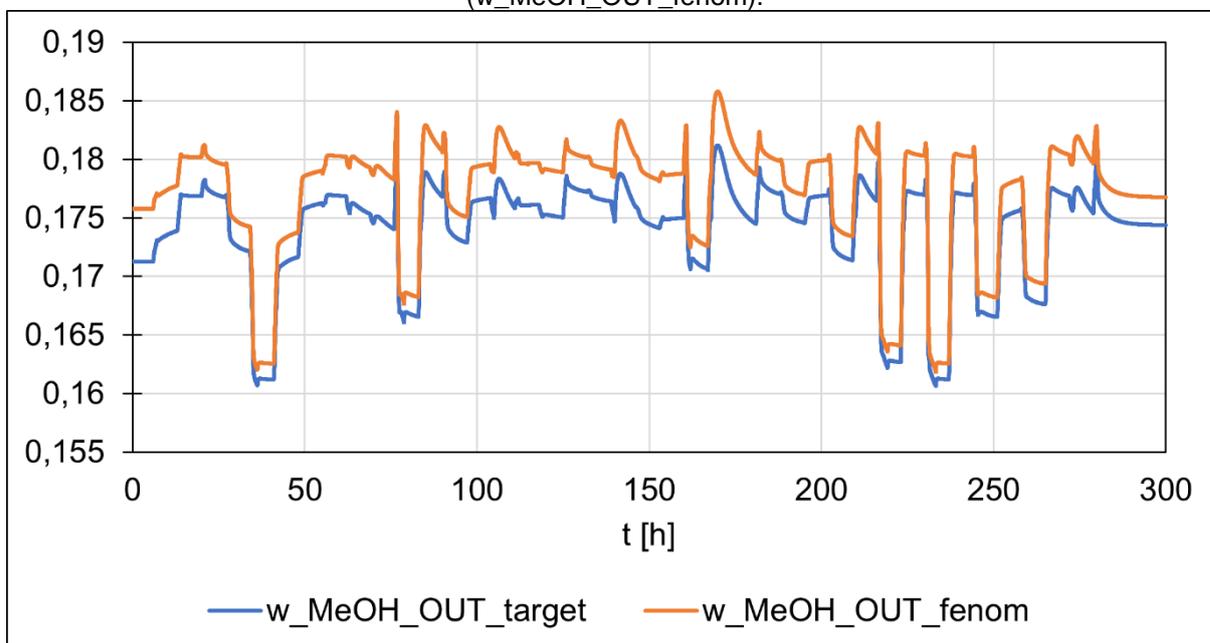
<b>TAG</b>	<b>MAE</b>	<b>RMSE</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
w_CO2_OUT_fenom	1,02×10 <sup>-03</sup>	1,04×10 <sup>-03</sup>	0,9998
w_CO_OUT_fenom	2,00×10 <sup>-03</sup>	2,12×10 <sup>-03</sup>	0,9545
w_H2_OUT_fenom	4,27×10 <sup>-04</sup>	4,49×10 <sup>-04</sup>	1,0000
w_H2O_OUT_fenom	4,17×10 <sup>-04</sup>	4,27×10 <sup>-04</sup>	0,9862
w_MeOH_OUT_fenom	3,03×10 <sup>-03</sup>	3,17×10 <sup>-03</sup>	0,4456
T_OUT_fenom	8,97×10 <sup>-01</sup>	9,37×10 <sup>-01</sup>	-0,7912
P_OUT_fenom	3,52×10 <sup>-03</sup>	3,65×10 <sup>-03</sup>	0,9998

Fonte: O Autor (2023).

Os valores apresentados na Tabela 6 indicam que, para em 5 das 7 variáveis estimadas o modelo fenomenológico obteve resultados satisfatórios. Contudo, a métrica do coeficiente de regressão R<sup>2</sup> para a fração mássica de metanol (w\_MeOH\_OUT\_fenom) e para a temperatura (T\_OUT\_fenom) indicaram a necessidade de uma investigação mais próxima dessas variáveis.

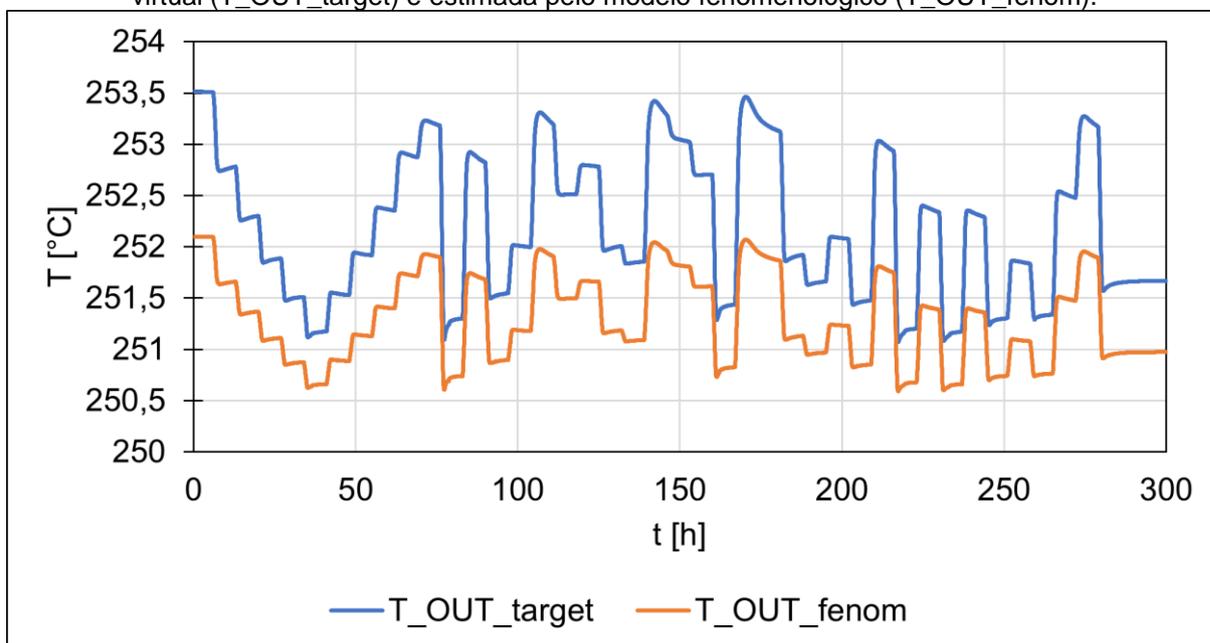
Observando-se o Gráfico 4 para a fração mássica de metanol e o Gráfico 5 para a temperatura de saída do reator, ambos comparando a estimação do modelo fenomenológico com a saída virtual respectiva, observa-se que nos dois casos a saída fenomenológica consegue acompanhar o movimento da saída virtual, mas mantém desvios positivo (para a fração mássica de metanol) e negativo (para a temperatura) com relação aos valores de alvo. Esse comportamento explica a métrica de R<sup>2</sup> obtida pelo modelo fenomenológico para as duas variáveis. É importante ressaltar ainda que, para a construção do modelo híbrido, ser capaz de acompanhar de maneira aproximada o comportamento real deverá ser suficiente para causar uma melhora em relação ao modelo puramente empírico.

Gráfico 4 – Fração mássica de metanol na saída do reator ao longo do tempo de simulação, medida pela planta virtual ( $w_{\text{MeOH\_OUT\_target}}$ ) e estimada pelo modelo fenomenológico ( $w_{\text{MeOH\_OUT\_fenom}}$ ).



Fonte: O Autor (2023).

Gráfico 5 – Temperatura na saída do reator ao longo do tempo de simulação medida pela planta virtual ( $T_{\text{OUT\_target}}$ ) e estimada pelo modelo fenomenológico ( $T_{\text{OUT\_fenom}}$ ).



Fonte: O Autor (2023).

O conjunto formado pelas entradas e saídas virtuais, acrescido das saídas fenomenológicas foi gravado em um arquivo .csv para ser utilizado na etapa de treinamento da porção empírica do modelo híbrido.

### 4.3 DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO MODELO HÍBRIDO DO REATOR

Para a definição do modelo NARX e RNA subjacente, foi realizada uma análise exploratória das variáveis de entrada e saída virtuais através de métricas estatísticas simples. A Tabela 7 e a Tabela 8 apresentam descrições resumidas das entradas e saídas virtuais, respectivamente. Nas tabelas estão indicadas a Tag atribuída a cada variável, o que ela representa e os valores de média, desvio padrão, mínimo e máximo referentes a todas as leituras realizadas nas 300 h de simulação da Planta Virtual.

Tabela 7 – Entradas virtuais: variáveis de processo na entrada do reator.

<b>Tag</b>	<b>Descrição</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>
vazao_m_IN	Vazão mássica	2274,4	547,5	1486,5	3456,1
w_CO2_IN	Fração mássica de CO <sub>2</sub>	0,4737	0,0679	0,3428	0,5888
w_CO_IN	Fração mássica de CO	0,0717	0,0102	0,0495	0,0887
w_H2_IN	Fração mássica de H <sub>2</sub>	0,4466	0,0861	0,2950	0,6041
w_H2O_IN	Fração mássica de H <sub>2</sub> O	0,0009	0,0013	0,0000	0,0059
w_MeOH_IN	Fração mássica de MeOH	0,0071	0,0091	0,0000	0,0405
T_IN	Temperatura	210,00	0,00	210,00	210,00
P_IN	Pressão	50,45	0,22	49,93	50,76

Fonte: O Autor (2023).

Tabela 8 – Saídas virtuais: variáveis de processo na saída do reator.

Tag	Descrição	Média	Desvio Padrão	Min	Max
vazao_m_OUT	Vazão mássica	2274,5	547,5	1486,6	3456,1
w_CO2_OUT_target	Fração mássica de CO2	0,2439	0,0743	0,1205	0,3876
w_CO_OUT_target	Fração mássica de CO	0,0719	0,0099	0,0534	0,0888
w_H2_OUT_target	Fração mássica de H2	0,4151	0,0852	0,2674	0,5737
w_H2O_OUT_target	Fração mássica de H2O	0,0950	0,0036	0,0851	0,0999
w_MeOH_OUT_target	Fração mássica de MeOH	0,1741	0,0043	0,1606	0,1812
T_OUT_target	Temperatura	252,19	0,70	251,07	253,51
P_OUT_target	Pressão	50,41	0,23	49,86	50,74

Fonte: O Autor (2023).

A partir da Tabela 7 observou-se que a temperatura da corrente de entrada do reator foi constante ao longo de todo o período simulado. Isto era esperado, pois o aquecedor HX-1 considerado na Planta Virtual está definido para manter esta temperatura no valor fixo de 210°C. Por isso, sabendo que uma variável com valor constante na entrada de uma rede neuronal não irá fornecer informação sobre a dinâmica do processo, esta variável foi desconsiderada como entrada para o modelo NARX.

Desta forma, foram estabelecidas como entradas para o modelo NARX: todas as saídas fenomenológicas; e as entradas virtuais, exceto a temperatura na entrada do reator. Essas entradas foram utilizadas para prever os valores futuros de cada uma das saídas virtuais, exceto a vazão mássica da saída, que deveria ser sempre igual à de entrada.

Foi realizado o treinamento de um modelo NARX para cada variável de saída. Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da busca de melhor estrutura da RNA subjacente para cada variável de saída.

Tabela 9 – Hiperparâmetros da melhor rede para cada variável de saída.

<b>Tag</b>	<b>Neurônios na camada escondida</b>
w_CO2_OUT_target	80
w_CO_OUT_target	90
w_H2_OUT_target	95
w_H2O_OUT_target	100
w_MeOH_OUT_target	65
T_OUT_target	70
P_OUT_target	75

Fonte: O Autor (2023).

Na Tabela 10 estão listadas as métricas de avaliação de regressão para predições de oito passos adiante (equivalente a aproximadamente 20 minutos) utilizando o modelo treinado sobre o conjunto de dados de teste, não utilizado durante o treinamento. Observa-se que para todas as variáveis consideradas o coeficiente de regressão ficou muito próximo de 1, o valor máximo, e que o modelo conseguiu prever todas as variáveis de fração mássica com erros na ordem de  $10^{-3}$  ou menores. Além disso, destaca-se o resultado obtido na predição do metanol, que é o principal alvo preditivo do modelo sendo o produto principal do processo.

Tabela 10 – Métricas de avaliação de regressão para predições de 8 passos (144 s = 19min12s) adiante calculadas a partir de predições de dados não utilizados no treinamento do modelo híbrido.

<b>TAG</b>	<b>MAE</b>	<b>RMSE</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
w_CO2_OUT_target	$1,78 \times 10^{-03}$	$3,29 \times 10^{-03}$	0,9974
w_CO_OUT_target	$2,78 \times 10^{-04}$	$3,90 \times 10^{-04}$	0,9983
w_H2_OUT_target	$1,80 \times 10^{-03}$	$2,62 \times 10^{-03}$	0,9989

<b>TAG</b>	<b>MAE</b>	<b>RMSE</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
w_H2O_OUT_target	$8,28 \times 10^{-05}$	$1,74 \times 10^{-04}$	0,9960
w_MeOH_OUT_target	$2,81 \times 10^{-04}$	$4,23 \times 10^{-04}$	0,9933
T_OUT_target	$2,18 \times 10^{-02}$	$3,12 \times 10^{-02}$	0,9975
P_OUT_target	$4,63 \times 10^{-03}$	$6,99 \times 10^{-03}$	0,9987

Fonte: O Autor (2023).

Por fim, na Tabela 11 são apresentadas as métricas de avaliação de regressão para modelos caixa-preta puro treinados com a mesma quantidade de neurônios na camada escondida que o modelo híbrido, mas sem receber os dados de saídas fenomenológicas. Observa-se que para todos os casos o modelo híbrido obteve melhor desempenho na predição dos valores futuros das variáveis de processo. Contudo, é preciso levar em consideração que os valores de erro e coeficiente de regressão para os dois tipos de modelo ficaram na mesma ordem de grandeza, de modo que a seleção de um ou outro deverá utilizar também outros critérios, como tempo de treinamento e custo computacional do modelo como um todo. A avaliação desses critérios, contudo, não fizeram parte do escopo deste trabalho.

Tabela 11 – Métricas de avaliação de regressão para predições de 8 passos (144 s = 19min12s) adiante calculadas a partir de predições de dados não utilizados no treinamento de um modelo caixa-preta puro.

<b>TAG</b>	<b>MAE</b>	<b>RMSE</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
w_CO2_OUT_target	$4,47 \times 10^{-03}$	$7,07 \times 10^{-03}$	0,9880
w_CO_OUT_target	$4,24 \times 10^{-04}$	$7,08 \times 10^{-04}$	0,9944
w_H2_OUT_target	$3,18 \times 10^{-03}$	$1,92 \times 10^{-03}$	0,9983
w_H2O_OUT_target	$3,02 \times 10^{-04}$	$5,41 \times 10^{-04}$	0,9616
w_MeOH_OUT_target	$3,62 \times 10^{-04}$	$6,69 \times 10^{-04}$	0,9832
T_OUT_target	$4,11 \times 10^{-02}$	$6,25 \times 10^{-02}$	0,9900
P_OUT_target	$5,06 \times 10^{-03}$	$9,35 \times 10^{-03}$	0,9977

Fonte: O Autor (2023)

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como produto principal a construção de um modelo híbrido de um reator de leito fixo aplicado à hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> para produção de metanol. O modelo híbrido desenvolvido acoplou um modelo fenomenológico estacionário do reator a um modelo preditivo dinâmico do tipo NARX. Como resultado, mostrou-se possível prever com antecedência de aproximadamente 20 minutos a composição na saída do reator, sendo avaliados erros na ordem de 10<sup>-3</sup> ou menores. Desta forma, o modelo híbrido desenvolvido mostrou-se um bom candidato a ser explorado no desenvolvimento de um gêmeo digital para o processo.

Este trabalho teve ainda como subproduto a elaboração de uma Planta Dinâmica Virtual, aqui utilizada para emular a coleta de dados de uma planta real de produção de metanol. Além do uso explorado neste trabalho, esta Planta Virtual constitui uma ferramenta com aplicações possíveis em atividades como estudos de dinâmica e controle de processos, bem como aplicações voltadas a *machine learning* (aprendizado de máquina).

Como perspectivas futuras, ficam:

- a oportunidade de aprofundar a avaliação do modelo gerado, mensurando tempos de execução dos algoritmos, e buscar otimizações que tornem o código mais rápido e leve do ponto de vista computacional;
- a implementação dos algoritmos necessários para atualização automática do modelo durante seu uso *online*;
- e desenvolver o software para um gêmeo digital relevante ao processo utilizando o modelo híbrido.

## REFERÊNCIAS

- ADAMENKO, D.; KUNNEN, S.; PLUHNAU, R.; LOIBL, A.; NAGARAJAH, A. Review and comparison of the methods of designing the Digital Twin. **Procedia CIRP**, v. 91, p. 27-32, 2020.
- AGUIRRE, L. A.; TEIXEIRA, B. O. S.; BARBOSA, B. H. G.; TEIXEIRA, A. F.; CAMPOS, M. C. M. M.; MENDES, E. M. A. M. Development of soft sensors for permanent downhole Gauges in deepwater oil wells. **Control Engineering Practice**, v. 65, p. 83, 2017.
- AHMED, Farah Ejaz; HASHAIKEH, Raed; DIABAT, Ali; HILALA, Nidal. Mathematical and optimization modelling in desalination: state-of-the-art and future direction. **Desalination**, v. 469, p. 114092-114113, 2019.
- AL-YAEESHI, A. A.; GOVINDAN, R.; AL-ANSARI, T. Techno-economic-based dynamic network design for optimum large-scale carbon dioxide utilisation in process industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 122974, 2020.
- ASGARI, H.; CHEN, X.; MORINI, M.; PINELLI, M.; SAINUDIIN, R.; SPINA, P. R.; VENTURINI, M. NARX models for simulation of the start-up operation of a single-shaft gas turbine. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 368, 2016.
- BATTAGLIA, P.; BUFFO, G.; FERRERO, D.; SANTARELLI, M.; LANZINI, Andrea. Methanol synthesis through CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 44, p. 101407, 2021.
- BEQUETTE, B. W. **Process Dynamics: Modeling, Analysis, and Simulation**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1998.
- BEVILACQUA, M.; BOTTANI, E.; CIARAPICA, F.E.; COSTANTINO, F.; DI DONATO, L.; FERRARO, A.; MAZZUTO, G.; MONTERIÙ, A.; NARDINI, G.; ORTENZI, M.; PARONCINI, M.; PIROZZI, M.; PRIST, M.; QUATRINI, E.; TRONCI, M.; VIGNALI, G. Digital Twin Reference Model Development to Prevent Operators. **Risk in Process Plants Sustainability**, v. 12, n. 3, p. 1088, 2020.
- BILLINGS, S. A. **Nonlinear system identification: NARMAX methods in the time, frequency, and spatio-temporal domains**. West Sussex (UK): Wiley, 2013.
- CHICCO, D.; WARRENS, M. J.; JURMAN, G. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. **PeerJ Computer Science**, v. 7, n. e623, p. 2376, 2021.
- CHU, J.; LIU, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; HE, M. A novel method overcoming overfitting of artificial neural network for accurate prediction: Application on

thermophysical property of natural gas. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 28, p. 101406, 2021.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Desafios para a indústria 4.0 no Brasil**. Brasília: CNI, 2016. 34 p.

CRI. World's largest CO<sub>2</sub>-to-methanol plant starts production. **Carbon Recycling International**. 26 out. 2022. Disponível em: <https://www.carbonrecycling.is/news-media/worlds-largest-co2-to-methanol-plant-starts-production> . Acesso em: 30 jun. 2023.

CUI, X.; KÆR, S. K. A comparative study on three reactor types for methanol synthesis from syngas and CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 124632, 2020.

DEFRAEYE, T.; SHRIVASTAVA, C.; BERRY, T.; VERBOVEN, P.; ONWUDE, D.; SCHUDEL, S.; BÜHLMANN, A.; CRONJE, P.; ROSSI, R. M. Digital twins are coming: Will we need them in supply chains of fresh horticultural produce?. **Trends in Food Science & Technology**, v. 109, p. 245-258, 2021.

DOBLADEZ, J. A. D.; MATÉ, V. I. A.; TORRELLAS, S. A.; LARRIBA, M.; MUÑOZ, G. P.; SÁNCHEZ, R. A. Comparative simulation study of methanol production by CO<sub>2</sub> hydrogenation with 3A, 4A and 5A zeolites as adsorbents in a PSA reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 262, p. 118292, 2021.

EUROPEAN ENERGY. European Energy takes first step into large-scale commercial Power-to-X. **European Energy**. 02 jun. 2023. Disponível em: <https://europeanenergy.com/2023/06/02/european-energy-takes-first-step-into-large-scale-commercial-power-to-x/> . Acesso em: 30 jun. 2023.

FRENKEL, M.; KABO, G.J.; MARSH, K.N.; ROGANOV, G.N.; WILHOIT, R.C. **Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State**. v. 2. TRC, Texas: CRC Press, 1994.

FUKUSHIMA, K. Visual Feature Extraction by a Multilayered Network of Analog Threshold Elements. **IEEE Transactions on Systems Science and Cybernetics**, v. 5, n. 4, p. 322, 1969.

GOODFELLOW, I.; BENGIO, Y.; COURVILLE, A. **Deep Learning**. Cambridge, MA, EUA: MIT Press, 2016.

GRAAF, G. H.; STAMHUIS, E.J.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 12, p. 3185-3195, 1988.

GREEN, DON, PERRY, R. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 8. ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2007.

GRIEVES, M.; VICKERS, J. Digital Twin: Mitigating Unpredictable, Undesirable Emergent Behavior in Complex Systems. *In*: KAHLEN, F.-J.; FLUMERFELT, S.; ALVES, A. (ed.). **Transdisciplinary Perspectives on Complex Systems: New Findings and Approaches**. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.

HAIRER, E., WANNER, G. Solving Ordinary Differential Equations II. *In*: HAIRER, E., WANNER, G. **Stiff and Differential-Algebraic Problems**. 2013. p.118-130.

HARRIS, C.R., MILLMAN, K.J., VAN DER WALT, S.J. et al. Array programming with NumPy. **Nature**, v.585, p. 357–362, 2020.

HAYDARY, Juma. **Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen HYSYS applications**. Hoboken: Wiley, 2019.

HAYKIN, S. **Neural networks and learning machines**. 3 ed. New Jersey: Pearson Education Inc., 2009.

HE, R.; CHEN, G.; DONG, C.; SUN, S.; SHEN, X. Data-driven digital twin technology for optimized control in process systems. **ISA Transactions**, v. 95, p. 221-234, 2019.

IGLESIAS GONZÁLEZ, M.; EILERS, H.; SCHAUB, G. Flexible Operation of Fixed-Bed Reactors for a Catalytic Fuel Synthesis—CO<sub>2</sub> Hydrogenation as Example Reaction. **Energy Technology**, v. 4, p. 90-103, 2016.

KINGMA, D. P.; BA, J. Adam: A Method for Stochastic Optimization. **arXiv**, 1412.6980/v9, 30 Jan 2017. *Preprint*. DOI 10.48550/arXiv.1412.6980.

KIRILOVA, E. G. Artificial Neural Networks: Applications in Chemical Engineering. *In*: BOYADJIEV, C. **Modeling and Simulation in Chemical Engineering: Project Reports on Process Simulation**. Suíça: Springer International Publishing, 2022

KRIZHEVSKY, A.; SUTSKEVER, I.; HINTON, G. E. ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks. *In*: Advances in Neural Information Processing Systems, 25, Red Hook, NY, EUA. **Advances in Neural Information Processing Systems 25 (NIPS 2012)**. Red Hook, NY, EUA: Curran Associates, Inc., 2012, p. 1097-1105.

LEE, J.; CAMERON, I.; HASSALL, M. Improving process safety: What roles for Digitalization and Industry 4.0? **Process Safety and Environmental Protection**, v. 132, p. 325-339, 2019.

LEE, W. J.; NA, J.; KIM, K.; LEE, C.-J.; LEE, Y.; LEE, J. M. NARX modeling for real-time optimization of air and gas compression systems in chemical processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 115, p. 262, 2018.

LEONZIO, G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 27, p. 326-354, 2018.

LEONZIO, G.; FOSCOLO, P. U. Analysis of a 2-D model of a packed bed reactor for methanol production by means of CO<sub>2</sub> hydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 18, p. 10648-10663, 2020.

LEONZIO, G.; ZONDERVAN, E. FOSCOLO, P. Mathematical modeling of a methanol reactor by using different kinetic models. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 130-140, 2020.

LEONZIO, G.; ZONDERVAN, E.; FOSCOLO, P. U. Methanol production by CO<sub>2</sub> hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 7915-7933, 2019.

MAIER, Juergen. **Made smarter**: review 2017. Disponível em: [https://www.madesmarter.uk/media/y12d3ywe/20171027\\_madesmarter\\_final\\_digital.pdf](https://www.madesmarter.uk/media/y12d3ywe/20171027_madesmarter_final_digital.pdf). Acesso em: 19 fev. 2021.

MANENTI, F.; CIERI, S.; RESTELLI, M.; BOZZANO, G. Dynamic modeling of the methanol synthesis fixed-bed reactor. **Computers & Chemical Engineering**, v. 48, p. 325-334, 2013.

MANENTI, F.; CIERI, S.; RESTELLI, M. Considerations on the steady-state modeling of methanol synthesis fixed-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 152-162, 2011.

MASOUDI, S.; FARSI, M.; RAHIMPOUR, M. R. Dynamic optimization of methanol synthesis section in the dual type configuration to increase methanol production. **Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles**, v. 74, p. 90, 2019.

MCCULLOCH, W. S.; PITTS, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. **Bulletin of Mathematical Biophysics**, v. 5, n. 4, p. 115, 1943.

MELESSE, T. Y.; PASQUALE, V. Di; RIEMMA, S. Digital Twin Models in Industrial Operations: A Systematic Literature Review. **Procedia Manufacturing**, v. 42, p. 267-272, 2020.

NAGY, B.; GALATA, D. L.; FARKAS, A.; NAGY, Z. K. Application of Artificial Neural Networks in the Process Analytical Technology of Pharmaceutical Manufacturing—a Review. **The AAPS Journal**, v. 24, n. 4, p. 74, 2022.

OLAH, George A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 2636-2639, 2005.

PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B.; GRISEL, O.; BLONDEL, M.; PRETTENHOFER, P.; WEISS, R.; DUBOURG, V.; VANDERPLAS, J.; PASSOS, A.; COURNAPEAU, D.; BRUCHER, M.; PERROT, M.; DUCHESNAY, E. Scikit-learn: Machine Learning in Python. **Journal of Machine Learning Research**, v. 12, p. 2825-2830, 2011.

PODROJKOVÁ, N.; SANS, V.; ORIŇAK, A.; ORIŇAKOVÁ, R. Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO<sub>2</sub> Conversion to Chemicals. **ChemCatChem**, v. 12, n. 7, p. 1802-1825, 2020.

RA, E. C.; KIM, K. Y.; KIM, E. H.; LEE, H.; AN, K.; LEE, J. S. Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 19, p. 11318-11345, 2020.

RAHIMPOUR, M.R.; MOGHADDERI, B.; JAHANMIRI, A.; REZAIE, N. Operability of an Industrial Methanol Synthesis Reactor with Mixtures of Fresh and Partially Deactivated Catalyst. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, p. 226-234, 2005.

RAMESH, K.; AZIZ, N.; ABD SHUKOR, S. R. Development of NARX Model for Distillation Column and Studies on Effect of Regressors. **Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 7, p. 1214, 2008.

RUMELHART, D. E.; HINTON, G. E.; WILLIAMS, R. J. Learning representations by back-propagating errors. **Nature**, v. 323, n. 6088, p. 533, 1986.

SAMIMI, F.; RAHIMPOUR, M. R.; SHARIATI, A. Development of an Efficient Methanol Production Process for Direct CO<sub>2</sub> Hydrogenation over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 332, 2017.

SHAO, G.; HELU, M. Framework for a digital twin in manufacturing: Scope and requirements. **Manufacturing Letters**, v 24, p. 105-107, 2020.

SIEGEL, A. F. **Practical business statistics**. 7 ed. London: Academic Press, 2016.

SILVA, I. N.; SPATTI, D. H.; FLAUZINO, R. A.; LIBONI, L. H. B.; ALVES, S. F. R. **Artificial neural networks: a practical course**. Suíça: Springer, 2017.

SPATENKA, S.; MATZOPOULOS, M.; URBAN, Z.; CANO, A. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 28, p. 12571-12585, 2019.

SUN, B.; YANG, C.; WANG, Y.; GUI, W.; CRAIG, I.; OLIVIER, L. A comprehensive hybrid first principles/machine learning modeling framework for complex industrial processes. **Journal of Process Control**, v. 86, p. 30-43, 2020.

TAO, F.; CHENG, J.; QI, Q. et al. Digital twin-driven product design, manufacturing and service with big data. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 94, p. 3563–3576, 2018.

TENG, S. Y.; TOUŠ, M.; LEONG, W. D.; HOW, B. S.; LAM, H. L.; MÁŠA, V. Recent advances on industrial data-driven energy savings: Digital twins and infrastructures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110208, 2021.

VAN THIENEN, S.; CLINTON, A.; MAHTO, M.; SNIDERMAN, B. Industry 4.0 and the chemicals industry: Catalyzing transformation through operations improvement and

business growth. [S. l.]: **Deloitte University Press**, 2016. Disponível em: [https://www2.deloitte.com/content/dam/insights/us/articles/chemicals-industry-value-chain/DUP\\_3263\\_Industry4\\_chemicals.pdf](https://www2.deloitte.com/content/dam/insights/us/articles/chemicals-industry-value-chain/DUP_3263_Industry4_chemicals.pdf). Acesso em: 19 jul. 2019.

VANDEN BUSSCHE, K. M.; FROMENT, G. F. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 1-10, 1996.

VERBOVEN, P.; DEFRAEYE, T.; DATTA, A. K.; NICOLAI, B. Digital twins of food process operations: the next step for food process models? **Current Opinion in Food Science**, v. 35, p. 79-87, 2020.

VERMA, A. K. **Process Modelling and Simulation in Chemical, Biochemical and Environmental Engineering**. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press, 2015.

VIRTANEN, P.; GOMMERS, R.; OLIPHANT, T. E.; HABERLAND, M.; REDDY, T.; COURNAPEAU, D.; BUROVSKI, E.; PETERSON, P.; WECKESSER, W.; BRIGHT, J.; VAN DER WALT, S. J.; BRETT, M.; WILSON, J.; MILLMAN, K. J.; MAYOROV, N.; NELSON, A. R. J.; JONES, E.; KERN, R.; LARSON, E.; CAREY, C.J.; POLAT, I.; FENG, Y.; MOORE, E. W.; VANDERPLAS, J.; LAXALDE, D.; PERKTOLD, J.; CIMRMAN, R.; HENRIKSEN, I.; QUINTERO, E. A.; HARRIS, C. R.; ARCHIBALD, A. M.; RIBEIRO, A. H.; PEDREGOSA, F.; MULBREGT, P. V. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. **Nature Methods**, v.17, p.261-272, 2020.

WILAMOWSKI, B. M.; YU, H. Improved Computation for Levenberg–Marquardt Training. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v. 21, n. 6, p. 930, 2010.

XIE, J.; WANG, Q. Benchmark Machine Learning Approaches with Classical Time Series Approaches. *In: 3rd International Workshop on Knowledge Discovery in Healthcare Data co-located with the 27th International Joint Conference on Artificial Intelligence and the 23rd European Conference on Artificial Intelligence (IJCAI-ECAI 2018)*, 2018, Estocolmo, Suíça. **Proceedings [...]**. Estocolmo, Suíça, 2018. p. 97-102.

YANG, S.; NAVARATHNA, P.; GHOSH, S.; BEQUETTE, B. W. Hybrid Modeling in the Era of Smart Manufacturing. **Computers & Chemical Engineering**, v. 140, p. 106874, 2020.