

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Modelagem da solubilidade de CO₂ em soluções aquosas de monoetanolamina via MLP-ANN e KNN

AUTORES:

Antônio Matheus Lima Bezerra, Domingos Fabiano Santana de Souza, Carlos Eduardo de Araújo Padilha, Jackson Araújo de Oliveira, Osvaldo Chiavone Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

MODELAGEM DA SOLUBILIDADE DE CO₂ EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE MONOETANOLAMINA VIA MLP-ANN E KNN

Resumo

A captura de dióxido de carbono é crucial para cumprir acordos climáticos internacionais e mitigar o aquecimento global. A tecnologia consolidada de absorção por soluções aquosas de alcanolaminas é amplamente usada na indústria de petróleo e gás para sequestrar CO₂ de correntes gasosas. O cálculo preciso da solubilidade de CO₂ nessas soluções é essencial para o sucesso dos processos de captura de carbono. Neste estudo, dados experimentais para a captura de dióxido de carbono por soluções aquosas de MEA foram coletados, modelando a solubilidade por meio de algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado: KNN e MLP-ANN. Os resultados dos dois modelos apresentados foram comparados. Avaliando os valores de parâmetros de R², AARD%, MSE e RMSE, constatou-se que os modelos propostos de Multilayer Perceptron para os sistemas de amina investigados apresentam saídas mais precisas e confiáveis em comparação com os resultados dos modelos baseados em K-Nearest Neighbors. Os resultados atuais indicam que os modelos baseados em RNA podem produzir previsões altamente precisas tanto para o banco de dados de treinamento quanto para os dados não vistos com alto coeficiente de determinação (R² = 0,988) e baixo erro médio quadrático (MSE = 0,0006).

Palavras-chave: Captura de CO₂, Absorção, Monoetanolamina, MLP, KNN.

Abstract

The capture of carbon dioxide is crucial to meet international climate agreements and mitigate global warming. The well-established technology of absorption using aqueous solutions of alkanolamines is widely used in the oil and gas industry to sequester CO₂ from gas streams. Accurate calculation of CO₂ solubility in these solutions is essential for the success of carbon capture processes. In this study, experimental data for the capture of carbon dioxide by aqueous MEA solutions were collected, modeling the solubility using supervised machine learning algorithms: KNN and MLP-ANN. The results of the two presented models were compared. By evaluating the parameter values of R², AARD%, MSE, and RMSE, it was found that the proposed Multilayer Perceptron models for the investigated amine systems provide more accurate and reliable outputs compared to the results of the models based on K-Nearest Neighbors. The current results indicate that ANN-based models can produce highly accurate predictions for both the training database and unseen data, with a high coefficient of determination (R² = 0.988) and low mean squared error (MSE = 0.0006).

Keywords: CO₂ Capture, Absorption, Monoethanolamine, MLP, KNN.

Introdução

Com o objetivo de combater o aquecimento global, causado por atividades humanas, e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, é necessário tomar medidas para diminuir a emissão de carbono. As concentrações globais de CO₂ na atmosfera aumentaram de cerca de 316 partes por milhão (ppm) em 1958 para aproximadamente 371 ppm em 1999 e acelerando para 426 ppm em junho de 2024 (NOAA, 2024). O Acordo de Paris, um tratado internacional sobre mudanças climáticas, foi firmado por 195 países em 2015. Ele estabelece limites para o crescimento da temperatura global a 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais e determina a mitigação da emissão de CO₂, principal gás de efeito estufa (GEE), como fator essencial para o desenvolvimento sustentável. O aumento da temperatura média global pode levar ao aumento do nível do mar, o que, se não for controlado adequadamente, pode causar sérios problemas ambientais, como tempestades e inundações em todo o mundo.

Na indústria de gás natural, o CO₂ é considerado uma das principais impurezas. A composição inicial do gás natural e biogás durante a produção revela teores de dióxido de carbono superiores a 30% e na faixa de 30-50%, respectivamente. Esses índices não estão em conformidade com a legislação n° 16 estabelecida em 2008 pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) para o gás natural, nem com a resolução n° 886/2022 para biogás. A redução efetiva do dióxido de carbono é necessária para alcançar 3% molar tanto para o gás natural quanto para o biogás. Além disso, prevenir problemas de corrosão em tubulações e tanques é uma razão adicional para o tratamento desses gases combustíveis.

Os métodos para separar gases, especialmente a captura de carbono após a queima usando soluções aquosas de alcanolaminas por absorção, são de grande importância. Esses processos utilizam a natureza reversível da reação química de uma solução aquosa de um solvente alcalino, geralmente uma amina. Os solventes líquidos comumente empregados são misturas aquosas de alcanolaminas, como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) e metildietanolamina (MDEA). Entre esses solventes, o MEA é o mais prevalente devido à sua rápida reação com o CO₂, permitindo uma absorção eficaz em colunas mais curtas (IPCC, 2005; Leung et al., 2014; Veawab et al., 2002).

Um dos fatores mais importantes no projeto e na manutenção de qualquer processo que utilize aminas para a absorção de dióxido de carbono como método de captura é a capacidade de solubilização do CO₂ em soluções de aminas nas condições reais de operação. Para lidar com essa questão, a aprendizagem de máquina pode ser uma técnica poderosa que prevê diretamente as propriedades do CO₂ no ambiente da solução, utilizando entradas simples de alguns dados facilmente mensuráveis. Com os dados experimentais existentes, um modelo de aprendizado de máquina bem treinado pode se tornar uma alternativa ultra-rápida para avaliações práticas.

Metodologia

Foram escolhidos métodos de *Machine Learning* baseados em aprendizado supervisionado: o modelo de multilayer perceptrons (MLP) em comparação com o modelo de k-nearest neighbors (KNN) para descrever o comportamento da solubilidade de CO₂ nas soluções de monoetanolamina.

Base de dados

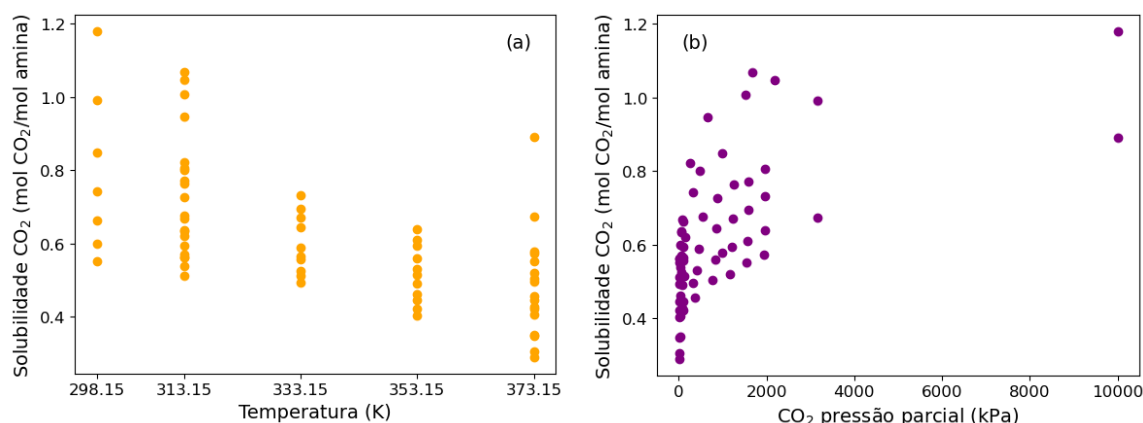
Neste estudo, os dados experimentais sobre a absorção de equilíbrio de dióxido de carbono em soluções aquosas de MEA foram coletados a partir de trabalhos publicados na literatura por Lee et al. (1976), Park et al. (2002), Shen e Li (1992), como mostra a Tabela 1.

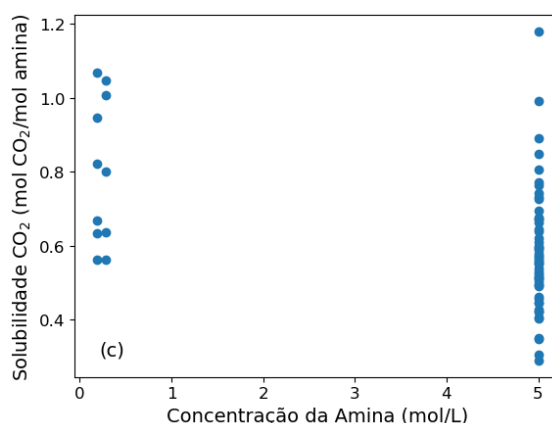
Tabela 1. Intervalos do banco de dados coletado para a solubilidade de CO₂ em solução aquosa de monoetanolamina (MEA).

Ref.	T (K)	P _{CO2} (kPa)	C _{amina} (mol/L)	α (mol CO ₂ /mol amina)	NPE
Park et al. (2002)	313,15	13,1–2189,1	0,1836–0,279	0,562–1068	11
Lee et al. (1976)	298,15–373,15	10–10000	5	0,289–851	14
Shen e Li (1992)	313,15–373,15	8,22–1184	5	0,306–0,646	41
Total	298,15–373,15	8,22–10000	0,1836 – 5	0,289–1068	66

As variáveis de entrada utilizadas na modelagem incluíram: temperatura (K), pressão parcial de CO₂ (kPa), concentração da solução de monoetanolamina (mol/L). A análise de dados da "variável independente versus variável dependente" está representada na Figura 1.

Figura 1. Relações entre variáveis independentes e dependentes: (a) Temperatura vs. Solubilidade de CO₂; (b) Pressão parcial vs. Solubilidade de CO₂; (c) Concentração de MEA vs. Solubilidade de CO₂.





Algoritmo e parâmetros

O Python foi a linguagem de programação utilizada – em especial as bibliotecas Pandas, Numpy e Scikit-learn – para a criação dos algoritmos de aprendizado.

O conjunto de dados experimental foi dividido em dois grupos: treinamento e teste. Devido ao tamanho do conjunto de dados, não foram separados dados de validação. A metodologia do algoritmo MLP abrange algumas etapas. Inicialmente, realiza-se a normalização dos recursos. Esse processo é crucial para garantir que as diferentes características tenham escalas comparáveis, o que pode aprimorar o desempenho do modelo. Após a normalização, os dados são divididos em conjuntos de treinamento e teste. Neste algoritmo, 30% dos dados são alocados para o conjunto de teste, enquanto o restante é destinado ao treinamento. O modelo de rede neural possui duas camadas ocultas, com 10 neurônios na primeira e 8 neurônios na segunda. Parâmetros como número máximo de iterações, tolerância para convergência, exibição detalhada do treinamento e taxa de aprendizado inicial são definidos para otimizar o treinamento.

Em relação ao algoritmo KNN (K-Nearest Neighbors), este opera de maneira diferente. Em vez de usar uma abordagem baseada em redes neurais, o KNN determina as previsões com base na proximidade de vizinhos mais próximos. O número de vizinhos considerados influencia a precisão do modelo.

A performance dos modelos foi avaliada utilizando as medidas estatísticas erro quadrático médio (RMSE), porcentagem de desvio relativo médio absoluto (AARD%) e coeficiente de determinação (R^2), conforme descrito nas equações abaixo (1–4).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (E_i^{exp} - E_i^{sim})^2}{\sum_{i=1}^n \left(E_i^{exp} - \frac{\sum_{i=1}^n E_i^{exp}}{N} \right)^2} \quad (1)$$

$$AARD (\%) = \left(\sum_{i=1}^n \left| \frac{E_i^{exp} - E_i^{sim}}{E_i^{exp}} \right| \right) \times \frac{100}{n} \quad (2)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (E_i^{exp} - E_i^{sim})^2 \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (E_i^{exp} - E_i^{sim})^2} \quad (4)$$

Resultados e Discussão

As estatísticas obtidas para os modelos apresentados de MLP-ANN e KNN para soluções de MEA são fornecidas na Tabela 2, respectivamente.

Tabela 2. Resultados das métricas dos modelos de aprendizagem de máquina.

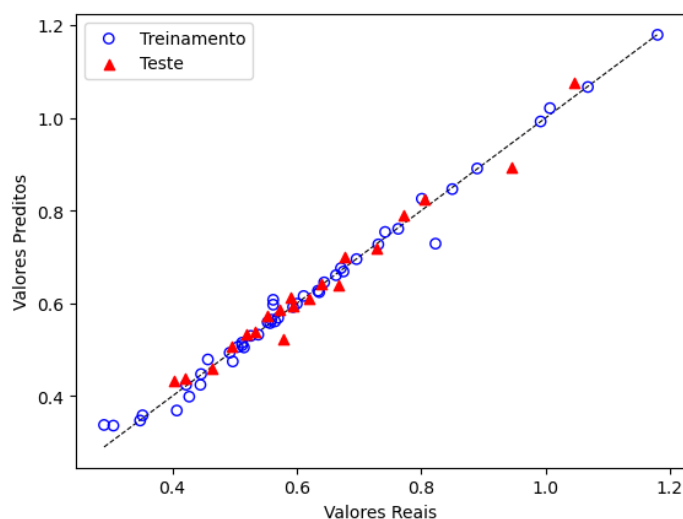
Modelo	Etapa	Parâmetro	Valor
MLP-ANN	Treinamento	AARD%	1,94
		RMSE	0,02
		R ²	0,99
	Teste	AARD%	3,09
		RMSE	0,02
		R ²	0,98
KNN	Treinamento	AARD%	5,00
		RMSE	0,04
		R ²	0,95
	Teste	AARD%	5,51
		RMSE	0,04
		R ²	0,93

Fonte: Autor (2024).

De acordo com a Tabela 2, os modelos desenvolvidos com base na metodologia MLP-ANN para a estimativa da capacidade de carga de CO₂ dos sistemas de amina estudados apresentam as

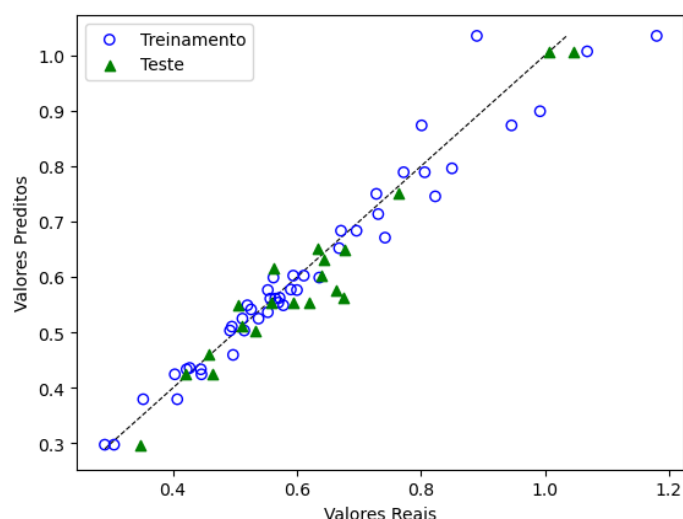
melhores previsões. Os valores de RMSE indicam melhor desenvoltura do modelo MLP-ANN. Os valores de R^2 para os modelos MLP desenvolvidos são próximos a 0,99, indicando uma excelente concordância entre as previsões e os valores-alvo correspondentes. Os gráficos de dispersão dos modelos MLP- ANN e KNN para os conjuntos de subdados de treinamento e teste são mostrados nas Figuras 2 a 3, respectivamente.

Figura 2. Gráfico de dispersão dos resultados do modelo MLP-ANN apresentado em comparação com os valores experimentais correspondentes da solubilidade de CO₂ em solução de MEA



Fonte: Autor (2024).

Figura 3. Gráfico de dispersão dos resultados do modelo KNN apresentado em comparação com os valores experimentais correspondentes da solubilidade de CO₂ em solução de MEA



Fonte: Autor (2024).

Conclusões

Neste trabalho, foram selecionados e coletados, ao todo, 66 dados da literatura. Alguns modelos foram desenvolvidos para estimar a absorção de CO₂ em soluções aquosas de MEA utilizando os dados experimentais relatados para sistemas de equilíbrio. Os modelos desenvolvidos são baseados em abordagens de aprendizado de máquina, nomeadamente MLP-ANN e KNN. Os valores obtidos dos parâmetros estatísticos revelaram o desempenho robusto dos modelos propostos MLP-ANN para a aplicação de interesse. Desta forma, se comparado com os dados experimentais, o MLP-ANN resultou em previsões significantes e fidedignas àsquelas encontradas na literatura, bem como foi possível obter desempenho satisfatório em indicação de parâmetros que não foram coletados e sim simulados.

Agradecimentos

Agradecimento ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH 44.1 – ANP.

Referências Bibliográficas

- A. Veawab, A. Aroonwilas e P. Tontiwachwuthikul: CO₂ absorption performance of aqueous alkanolamines in packed columns. Fuel Chemistry Division Preprints 47.1 (2002): 49-50.
- D.Y.C. Leung, G. Caramanna e M.M. Maroto-Valer: An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renew. Sustain. Energy Rev. 2014.
- IPCC, 2005. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University press, Cambridge, UK.
- Jung-Yeon Park et al: Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-ethyl-1, 3-propanediol. Fluid phase equilibria, v. 202, n. 2, p. 359-366, 2002.
- J. I. Lee, F. D. Otto e A. E. Mather: Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, v. 26, n. 1, p. 541-549, 1976.
- K. P. Shen e M. H. Li: Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. Journal of chemical and Engineering Data, v. 37, n. 1, p. 96-100, 1992.
- NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). Global Monitoring Laboratory, 2024. Carbon Cycle Greenhouse Gases. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>>. Acesso em: 10 jul. 2024.