

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**WANDERSON FELIPE ARAÚJO DOS PASSOS**

**ANÁLISE TRANSIENTE E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE  
CONTROLE PARA UMA PLANTA DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> VIA  
CONTATORES DE MEMBRANA**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2024**

**WANDERSON FELIPE ARAÚJO DOS PASSOS**

**ANÁLISE TRANSIENTE E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE CONTROLE PARA  
UMA PLANTA DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> VIA CONTADORES DE MEMBRANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Junior

**Coorientador:** Prof. Dr. Leopoldo Alcazar Oswaldo Rojas

**JOÃO PESSOA - PB  
2024**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

P289a Passos, Wanderson Felipe Araujo dos.

Análise transiente e avaliação de um sistema de controle para uma planta de captura de CO<sub>2</sub> via contadores de membrana / Wanderson Felipe Araujo dos Passos. - João Pessoa, 2025.

100 f. : il.

Orientação: Arioston Araújo de Moraes Junior, Leopoldo Alcazar Oswaldo Rojas.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Captura de carbono. 2. Modelagem e simulação dinâmica. 3. HFMC. 4. Controle de processos. I. Moraes Junior, Arioston Araújo de. II. Rojas, Leopoldo Alcazar Oswaldo. III. Título.

UFPB/BC

CDU 66.01(043)

## **WANDERSON FELIPE ARAÚJO DOS PASSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 26 de julho de 2024.

**APROVADO EM: 26/07/2024**

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Junior – PPGEQ/CT/UFPB  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas - PPGEQ/CT/UFPB  
Examinador interno

---

Prof. Dra. Karoline Dantas Brito – PPGEQ-UFCG  
Examinadora externo

---

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior – PPGEQ-UFCG  
Examinador externo

---

Prof. Dr. Márcio André Fernandes Martins – PEI-UFBA  
Examinador externo

*“Mas, como está escrito: ‘As coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu, e não subiram ao coração do homem são as que Deus preparou para os que o amam’.”*

*1 Coríntios 2.9 (Bíblia Sagrada)*

## **AGRADECIMENTOS**

Minha total gratidão a Deus, por ter me permitido chegar aonde cheguei e alcançar o que sempre busquei. Ele é O que nos dá saúde, graça, prosperidade, e todo o mais que não merecemos, mas recebemos por misericórdia. A Ele a honra, a glória e o louvor.

Em segundo lugar, à minha esposa, Emilly, que me suportou durante dias, passando a noite acordado, compreendendo toda a trajetória, e me amando e amparando nos momentos de crise. Amo sem receios.

Também aos meus pais, Adilânia e Arly, e seus ensinamentos, sem os quais, talvez, eu não estivesse onde estou agora. Muito obrigado.

Aos meus orientadores, professor Arioston e professor Leopoldo, que me acompanharam em toda a minha jornada desde a graduação, os quais foram pacientes inúmeras vezes, como também atenciosos e compreensivos. Meus sinceros agradecimentos.

Gratidão a todos os amigos, parentes, colegas, e todos que atravessaram meu caminho, e que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha carreira. Que cada um seja recompensado da melhor forma possível. Gratidão.

## RESUMO

Os contadores de membrana de fibra oca (HFMCs) são eficientes em separar o CO<sub>2</sub> a partir de gases pós-combustão, haja vista a sua alta área de superfície de contato gás-líquido (solvente). Ele une as tecnologias de membrana e absorção, onde o nível de maturidade tecnológica se encontra em expansão e o conhecimento da dinâmica do processo é crucial para o aumento da escala. Por isso, modelos precisos de HFMCs à captura de carbono são necessários para compreender e otimizar sua operação, porém a maioria daqueles disponíveis são de estado estacionário e estão limitados à análise de parâmetros do projeto. Além disso, à medida que os processos de absorção de gases por membranas se consolidam e suas aplicações crescem, surge a necessidade de avaliar estratégias de controle para melhor operá-los. Neste trabalho, foram avaliados dois modelos dinâmicos rigorosos para um HFMC, validados com dados experimentais, um modelo isotérmico e outro não isotérmico. Por conseguinte, o HFMC foi inserido em uma planta de captura de CO<sub>2</sub> (equipamentos da planta: torre de absorção, trocador de calor integrado e tanque pulmão/de solvente) substituindo o principal equipamento do sistema, a torre absorvedora. As simulações dinâmicas foram realizadas e demonstraram que o modelo não linear reagiu bem frente às perturbações, alcançando estados estacionários em consonância com os limites práticos de estabilidade. Foram inseridas no processo estratégias de controle convencionais, que incluem um controlador razão para a taxa de captura de CO<sub>2</sub>- $\theta(\%)$  (CC) e dois controladores realimentação, controlador da temperatura do tanque pulmão- $T_{BT}$  (TC-01) e controlador da temperatura de saída do solvente rico -  $T^{C2}$  (TC-02). Além disso, para contornar o problema multivariável (3 x 3), fortes não linearidades do modelo paramétrico distribuído (conjunto de equações diferenciais parciais-EDPs) e restrições operacionais do sistema, foi inserido um controlador preditivo adaptativo baseado em programação quadrática (AQDMC). Assim, de acordo com os resultados apresentados, verificou-se que os controladores CC, TC-01 e TC-02 foram capazes de rejeitar distúrbios e, após a correção com a ação de controle PID, manter as variáveis em seus *setpoints*. No entanto, percebeu-se que, para alguns distúrbios inseridos no processo, o controlador CC não foi capaz de rejeitar a dinâmica de resposta inversa de e/ou limitar a variável  $\theta(\%)$  em seu valor máximo. Por fim, notou-se que o AQDMC, em comparação com CC, TC-01 e TC-02, permite menores flutuações para variáveis  $\theta(\%)$ ,  $T^{C2}$ ,  $T_{BT}$ , menores sob/sobre-elevações percentuais (*under/overshoot percentage*) e cumpre restrições de barreiras impostas ao sistema, demonstrando ser mais eficiente e um potencial sistema de controle à planta de captura de carbono em estudo.

Palavras-chave: captura de carbono; modelagem e simulação dinâmica; HFMC; controle de processos.

## ABSTRACT

Hollow fiber membrane contactors (HFMCs) are efficient in separating CO<sub>2</sub> from post-combustion gases, given their high gas-liquid (solvent) contact surface area. It combines membrane and absorption technologies, where the level of technological maturity is expanding and knowledge of the process dynamics is crucial for scaling up. Therefore, accurate models of HFMCs for carbon capture are necessary to understand and optimize their operation, but most of those available are steady-state and are limited to the analysis of design parameters. Furthermore, as membrane gas absorption processes become more consolidated and their applications grow, there is a need to evaluate control strategies to better operate them. In this work, two rigorous dynamic models for an HFMC were evaluated, validated with experimental data, an isothermal model and a non-isothermal model. Therefore, the HFMC was inserted into a CO<sub>2</sub> capture plant (plant equipment: absorption tower, integrated heat exchanger and buffer/solvent tank) replacing the main equipment of the system, the absorber tower. Dynamic simulations were performed and demonstrated that the nonlinear model reacted well to disturbances, reaching steady states in line with practical stability limits. Conventional control strategies were inserted into the process, which include a ratio controller for the CO<sub>2</sub> capture rate- $\theta(\%)$  (CC) and two feedback controllers, the buffer tank temperature controller-TBT (TC-01) and the rich solvent outlet temperature controller - TC2 (TC-02). Furthermore, to overcome the multivariable problem (3 x 3), strong nonlinearities of the distributed parametric model (set of partial differential equations-PDEs) and operational constraints of the system, an adaptive predictive controller based on quadratic programming (AQDMC) was inserted. Thus, according to the results presented, it was verified that the CC, TC-01 and TC-02 controllers were able to reject disturbances and, after correction with the PID control action, maintain the variables at their setpoints. However, it was noticed that, for some disturbances inserted in the process, the CC controller was not able to reject the inverse response dynamics of and/or limit the variable  $\theta(\%)$  to its maximum value. Finally, it was noted that the AQDMC, compared to CC, TC-01 and TC-02, allows smaller fluctuations for variables  $\theta(\%)$ ,  $T^{C2}$ ,  $T_{BT}$ , smaller under/overshoot percentages and meets the barrier restrictions imposed on the system, demonstrating to be more efficient and a potential control system for the carbon capture plant under study.

Keywords: carbon capture; dynamic modeling and simulation; HFMC; process control.



## SUMÁRIO

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                     | 10 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL                                                      | 14 |
| 1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS                                                | 14 |
| <b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>                                          | 15 |
| 2.1 CONTADORES DE MEMBRANA                                              | 15 |
| 2.2 MODELAGEM DINÂMICA                                                  | 16 |
| 2.3 CONTROLE DE PLANTAS DE CAPTURA DE CARBONO                           | 20 |
| <b>3 METODOLOGIA</b>                                                    | 22 |
| 3.1 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO HFMC ISOTÉRMICO                            | 22 |
| 3.1.1 Características do sistema                                        | 22 |
| 3.1.1.1 Geometria e escoamento                                          | 22 |
| 3.1.1.2 Principais hipóteses do modelo                                  | 23 |
| 3.1.2 Desenvolvimento do modelo                                         | 24 |
| 3.1.2.1 Equações de balanço molar parcial                               | 24 |
| 3.1.2.2 Transferência de massa                                          | 25 |
| 3.1.2.3 Cinética                                                        | 28 |
| 3.1.2.4 Solução numérica e parâmetros de validação                      | 29 |
| 3.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO HFMC NÃO ISOTÉRMICO E DEMAIS EQUIPAMENTOS  | 32 |
| 3.2.1 HFMC não-isotérmico                                               | 33 |
| 3.2.1.1 Equações de balanço                                             | 34 |
| 3.2.1.2 Transferência de massa                                          | 35 |
| 3.2.1.3 Transferência de calor                                          | 36 |
| 3.2.1.4 Cinética química                                                | 37 |
| 3.2.2 Trocador de calor                                                 | 38 |
| 3.2.3 Tanque de solvente                                                | 38 |
| 3.2.4 Solução numérica e parâmetros                                     | 39 |
| 3.3 CONTROLE DO PROCESSO                                                | 42 |
| 3.3.1 Controle básico da unidade                                        | 43 |
| 3.3.2 Proposta de controlador preditivo                                 | 44 |
| 3.3.2.1 Controle de matriz de dinâmica em programação quadrática (QDMC) | 45 |
| 3.3.2.2 Controlador Adaptativo de Matriz Dinâmica Quadrática (AQDMC)    | 49 |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                        | 52 |

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1 MODELO DO HFMC ISOTÉRMICO.....                                                 | 52        |
| 4.1.1 Validação do modelo.....                                                     | 52        |
| 4.1.2 Condições de simulação .....                                                 | 53        |
| 4.1.3 Comportamento do sistema.....                                                | 53        |
| 4.1.4 Resultados do estado estacionário .....                                      | 55        |
| 4.1.5 Respostas dinâmicas frente a perturbações .....                              | 57        |
| <i>Caso 1 - Distúrbios na vazão do líquido.....</i>                                | <i>57</i> |
| <i>Caso 2 - Disturbances in the gas flow rate .....</i>                            | <i>59</i> |
| <i>Caso 3 - Distúrbios na composição de CO<sub>2</sub>.....</i>                    | <i>62</i> |
| <i>Caso 4 – Distúrbios no lean loading de CO<sub>2</sub>.....</i>                  | <i>64</i> |
| 4.2 MODELO DA PLANTA DE CAPTURA COM HFMC NÃO-ISOTÉRMICO .....                      | 67        |
| 4.2.1 Análise de malha e validação do modelo do HFMC não-isotérmico .....          | 67        |
| 4.2.2 Avaliação da dinâmica da planta.....                                         | 68        |
| 4.3 ESTRATÉGIA DE CONTROLE CLÁSSICO.....                                           | 74        |
| 4.3.1 Sintonia dos controladores PID .....                                         | 74        |
| 4.3.2 Controlador Razão da taxa de captura (CC).....                               | 74        |
| 4.3.3 Controlador da Temperatura do Solvente Rico (TC-01).....                     | 77        |
| 4.3.4 Controlador da Temperatura do Tanque Pulmão (TC-02) .....                    | 80        |
| 4.4 ESTRATÉGIA DE CONTROLE PREDITIVO .....                                         | 83        |
| 4.4.1 Sintonia do AQDMC.....                                                       | 84        |
| 4.4.2 Avaliação do controlador AQDMC .....                                         | 84        |
| <i>Caso A – Perturbação na vazão de gás .....</i>                                  | <i>84</i> |
| <i>Caso B – Perturbação na composição de entrada de CO<sub>2</sub> no gás.....</i> | <i>86</i> |
| <i>Caso C – Perturbação na temperatura de entrada do gás .....</i>                 | <i>88</i> |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>                                                          | <b>90</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                           | <b>92</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

É de comum acordo que as altas emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) proveniente das atividades industriais que surgiram nos últimos séculos, como a queima de combustíveis fósseis para geração de energia e outros processos que envolvem mecanismos de combustão ou oxidação, possuem uma alta parcela de contribuição para o aumento da temperatura global (KERR, 2006; WILCOX, 2012).

A produção de  $\text{CO}_2$  pode ser dada de três maneiras distintas: (1) como o produto de uma reação de combustão a partir de um combustível fóssil, por exemplo, na geração de energia em usinas termoeletricas, onde o  $\text{CO}_2$  é altamente diluído da corrente de exaustão e sua concentração depende do combustível utilizado; (2) como um coproduto de uma reação química, como na descarbonatação do calcário, na produção de ureia, amônia, bioetanol ou de aço, em que algum desses processos também geram  $\text{CO}_2$  por requererem energia; (3) ou quando o dióxido de carbono é naturalmente encontrado em jazidas de hidrocarbonetos, dando origem a necessidade da separação do  $\text{CO}_2$  do gás para atender aos critérios de venda e exportação (AL-FATTAH et al., 2011).

No ano de 2021, as emissões totais de  $\text{CO}_2$  atingiram o valor de 36.3 giga toneladas de  $\text{CO}_2$  (Gt), onde mais de 40% dessa quantidade é gerado pela produção de calor e energia (IEA, 2022). O Painel Internacional de Mudanças Climáticas (tradução livre de *International Panel on Climate Change - IPCC*) relata no *Climate Change 2023* que o ano de 2019 atingiu as maiores concentrações atmosféricas de  $\text{CO}_2$  (410 ppm) em comparação aos últimos 2 milhões de anos. Portanto, para mitigar tais emissões e sua contribuição para o efeito estufa, são necessárias estratégias efetivas de abate de emissões de  $\text{CO}_2$ , a exemplo da Captura e Armazenamento de Carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*), que consiste em tecnologias para separação do  $\text{CO}_2$  de correntes gasosas proveniente de indústrias ou captura direta do ar (DAC), como também o estudo de estratégias para o seu armazenamento e transformação/utilização (WANG et al., 2011; LEE et al., 2024).

As três maiores abordagens de tecnologias para CCS se baseiam nos processos de captura de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. Todavia, os processos de pós-combustão se destacam por não precisarem mudar o processo de combustão em si e trazerem uma facilidade de *retrofitting* em plantas industriais (AL-FATTAH et al., 2011; LEUNG et al., 2014). Algumas tecnologias de separação são listadas por Wang et al. (2011), as quais consistem na adsorção, absorção física ou química, separação criogênica e operações com membranas. Dentre estas, a que apresenta maior maturidade tecnológica é a técnica de captura

empregando torres de absorção, separação do soluto-gás, e desabsorção para a regeneração do solvente, emprega-se como solvente, na maioria dos casos, soluções aquosas de alcanolaminas (JAYARATHNA et al., 2013). Mesmo assim, o processo de absorção possui uma série de limitações, especialmente em processos à base de monoetanolamina (MEA), a exemplo da aplicação na captura pós-combustão, que incluem a decomposição do MEA por causa do oxigênio residual na corrente gasosa, ou degradação devido a reações com substâncias como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , corrosão, formação de espumas e tamanho dos equipamentos (*foodprint*), além da alta demanda energética por parte do processo de *stripping*, junto a problemas relativos aos equipamentos, como corrosão e formação de espumas (AL-FATTAH et al., 2011; MARKEWITZ et al., 2012; WILBEFORCE et al., 2021). Assim, surge a necessidade de tecnologias de intensificação do processo (PI) para o desenvolvimento de alternativas viáveis no sequestro de  $\text{CO}_2$ .

Uma alternativa que vem se destacando é a utilização de membranas para processos de separação. Os processos envolvendo separação com membranas podem ser divididos de acordo com sua força motriz, envolvendo gradientes de pressão, temperatura, concentração e potencial elétrico (NATH, 2017; PURKAIT e SINGH, 2018). Entretanto, alguns problemas estão associados à tecnologia, que incluem (FRAVE, 2007): a maioria dos sistemas requerem membranas altamente seletivas, mesmo com a difusão das pesquisas e aplicações industriais o alto custo da membrana é evidente, além disso é requerido grande quantidade de energia ou um alto custo com compressão quando a força motriz é o gradiente de pressão, haja vista que a resistência à transferência de massa é inversamente proporcional à seletividade da membrana ao soluto. Nestes processos, a transferência de massa é dada puramente pela difusão de Knudsen (ou difusão efetiva), e a força motriz é o gradiente de pressão parcial (THEO et al., 2019). Porém, alternativamente aos processos que envolve apenas a seletividade da membrana para separação, uma estratégia de PI altamente promissora e eficiente é a integração do processo de absorção gasosa em membranas (MGA – *Membrane Gas Absorption*), o qual não requer um alta seletividade do material, além de trazer inúmeras vantagens em relação aos outros processos convencionais, especialmente quando está atrelado à absorção química, utilizando solventes com alta afinidade química com o  $\text{CO}_2$  (WANG et al., 2011; RIVERO et al., 2020).

Um vasto número de trabalhos na literatura é direcionado para a absorção de  $\text{CO}_2$  usando contactores de membranas de fibra oca (HFMC – *Hollow Fiber Membrane Contactor*), equipamento mais comumente utilizado para o processo de MGA, seguindo diversas vertentes. Uma delas é a captura em diferentes fontes gasosas, seja separando o  $\text{CO}_2$  oriundo de jazidas de gás natural ou biogás, onde a principal mistura gasosa é  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , o que é de grande

importância no setor de refino, petroquímicas e gás natural (IARIKOV e OYAMA, 2011; ZHANG et al., 2013; CANNONE et al., 2021); ou capturando o CO<sub>2</sub> de uma corrente de pós-combustão, corrente proveniente de uma usina termoeletrica, onde o CO<sub>2</sub> é o soluto da mistura gasosa contendo CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapor d'água e O<sub>2</sub> (WANG et al., 2011; RIVERO et al., 2020; CHAO et al., 2021). Também foram estudados os diferentes efeitos da captura em membranas para diferentes tipos de solventes, como água, alcanolaminas (MEA, MDEA, EDA, DEA), piperazina, diferentes blends e até líquidos iônicos (WANG et al., 2013; LU et al., 2014; ZHANG, 2016). Outros trabalhos trazem o acoplamento do processo MGA com outras unidades, como a integração da unidade de absorção de CO<sub>2</sub> em membranas em usinas termoeletricas de ciclo combinado (TURI et al., 2017; LEE e KIM, 2020), com sistemas bioeletroquímicos para conversão de CO<sub>2</sub> (RODRÍGUEZ-ALEGRE et al., 2019), ou até mesmo o design da planta completa de absorção e *stripping* com emprego de membranas (ZAIDIZA et al., 2017; KIANFAR et al., 2017).

Embora a grande maioria dos trabalhos se propuseram a analisar os parâmetros de projeto dos HFMC para captura de CO<sub>2</sub>, otimizando os *designs*, avaliando as configurações, diferentes tipos de solventes e propondo modelos matemáticos cada vez mais acurados e precisos, validando tais abordagens com dados experimentais, pouquíssimos trabalhos desenvolveram estudos de análise transiente do processo. Porcheron e Drozd (2009) utilizaram um contactor de membrana operando em escoamento paralelo, analisando os efeitos de algumas perturbações em variáveis que são de difícil controle, utilizando absorção de CO<sub>2</sub> em água. Paksiová et al. (2016) compara a abordagem de um modelo matemático, concentrado apenas no tempo, com uma abordagem simplificada baseada no número de células de membrana, para entender também o comportamento do processo frente às diversas perturbações. Outra proposta utilizando a abordagem de células foi descrita por Rosli et al (2019), comparando dados experimentais com resultados do modelo proposto, em regime transiente, e para diferentes solventes: água, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e dietanolamina (DEA). Asadi e Kasempoor (2022) avaliaram o desempenho dinâmico de um módulo de membrana para separação de CO<sub>2</sub> utilizando um sistema gás/gás, aplicando perturbações nas condições de operação. Enquanto Bonzoc et al. (2022) apresentaram uma análise simplória de um modelo transiente não-isotérmico para separar CO<sub>2</sub> de metano. O estudo da implementação de estratégias de controle em processos de captura de CO<sub>2</sub> que empregam absorção vem sendo bastante discutido na literatura, com aplicações de diferentes estratégias de controle, seja o controle clássico ou avançado, com análises da influência de cada variável de processo, estabilidade, e utilizando as mais variadas abordagens de modelos matemático (LIN et al., 2011;

SALVINDER et al., 2019; WU et al., 2020). Mesmo com alguns estudos voltados para a análise transiente, não foi encontrado na literatura nenhum estudo voltado para o controle do processo de captura de CO<sub>2</sub> e das respostas de variáveis importantes frente a distúrbios, como a taxa de captura de CO<sub>2</sub>, com a tecnologia de MGA via HFMC.

O HFMC tem como principal desafio o aumento de escala para a aplicação no campo industrial e a durabilidade da membrana, principalmente pela perda de efetividade de separação devido aos efeitos de molhamento (*wetting*). Assim, estudos voltados para a estabilidade do sistema, rejeição de distúrbios e o efetivo controle do processo é essencial para que tecnologia alcance níveis superiores de maturidade tecnológica. A possibilidade de integração do modelo transiente e do controle do processo é a maior contribuição desse trabalho. Com o crescente desenvolvimento de sistemas de membranas em escala laboratorial ou piloto, e a previsão de aplicações industriais desse processo (KLAASSEN, FERON e JANSEN, 2005; CHABANON et al., 2014; CHUAH et al., 2019), faz-se necessário investigar mais profundamente o comportamento transiente destas unidades para analisar e implementar estratégias de controle subsequentes que melhor se adequem à tecnologia.

Pesquisas anteriores se concentraram em modelos simples ou modelos baseados em taxas (*Rate-based model*), e abordando diferentes dimensões, bidimensionais ou tridimensionais, que trazem uma melhor acurácia para os resultados, porém exigem um grande esforço computacional, mesmo quando abordagens unidimensionais podem dar resultados satisfatórios, e usando soluções relativamente robustas, obtendo resultados mais precisos em termos de projeto que, todavia, dificultam a aplicação de algoritmos de controle. Pensando nisso, este trabalho propõe um modelo dinâmico, unidimensional de uma unidade de captura de CO<sub>2</sub> de pós-combustão utilizando HFMC, analisar a estabilidade do comportamento transiente e sua capacidade de prever coerentemente os efeitos das perturbações. Por fim, são implementados algoritmos de controle que consigam acompanhar as condições de operação que forem conFiguradas e excluir os efeitos causados pelas variações dos distúrbios ao longo do processo.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste na proposta de um modelo matemático e análise transiente de um processo de captura de CO<sub>2</sub> através de contadores de membrana de fibra oca HFMC – *Hollow Fiber Membrane Contactor*) e na implementação de estratégias de controle preditivo baseado em modelo para o sistema.

## 1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja alcançado, os seguintes objetivos específicos devem ser desenvolvidos:

- Modelagem e simulação de um HFMC em estado estacionário, com a validação do modelo;
- Modelagem e simulação de um HFMC em regime transiente, como tecnologia alternativa da absorção em uma planta de captura de CO<sub>2</sub>, além de outros equipamentos do processo;
- Análise de variáveis de projeto e estimativa de parâmetros físico-químicos;
- Análise através da simulação do processo, apresentando a resposta das principais variáveis frente à inserção de distúrbios;
- Desenvolvimento de três estratégias de controle: controle básico da unidade, controladores preditivos lineares e controladores preditivos adaptativos;
- Análise dos parâmetros de sintonia dos controladores ( $k_c$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$  para os controladores PID; intervalo de amostragem, horizonte de controle, predição e restrições dos MPCs) e testes (distúrbios) em simulações do problema regulatório e servomecanismo;
- Análise e comparação dos resultados obtidos pelos controladores desenvolvidos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CONTADORES DE MEMBRANA

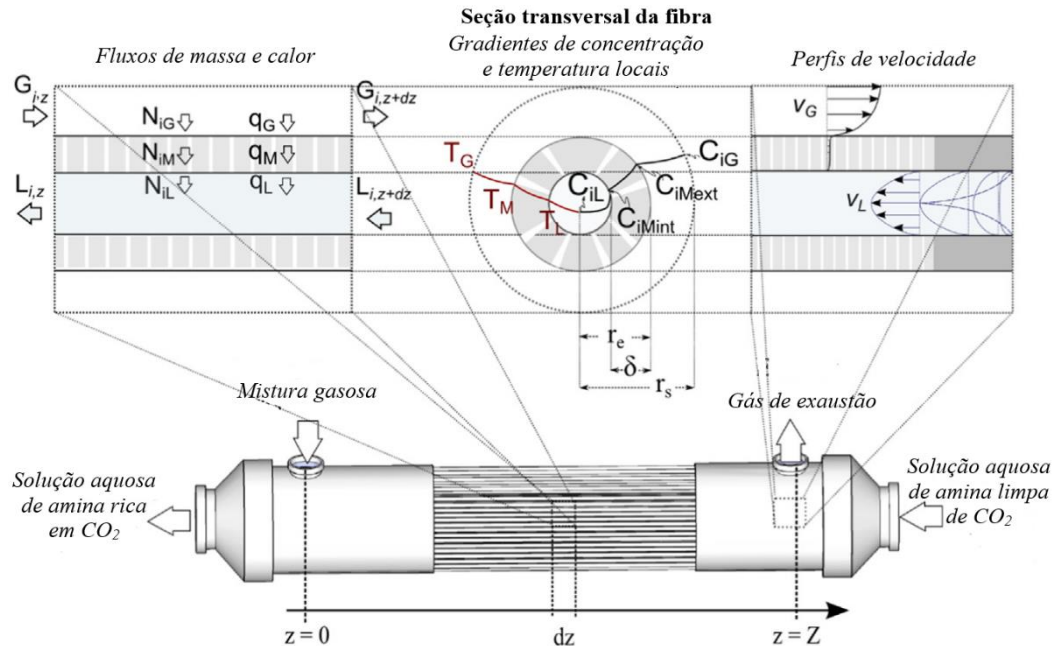
Os processos de separação por membranas podem ser definidos, basicamente, como técnicas de filtração onde as membranas fazem o papel de barreira seletiva entre duas fases distintas (o permeado e o retido), e o componente selecionado (o soluto) atravessa a barreira, sendo transportado para a fase do permeado sob a influência de uma força motriz (PURKAIT e SINGH, 2018). Tais processos são usualmente classificados de acordo com a força motriz utilizada, e podem ser divididos em quatro grupos distintos: (1) processos guiados por pressão, onde a força motriz é um gradiente de pressão, e está presente processos como osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração; (2) processos guiados por concentração, cuja força motriz é um gradiente de concentração, e se dá em processos como separação gasosa em membranas densas, pervaporação, diálise e extração; (3) processos guiados por temperatura, em que o gradiente de temperatura é a força motriz e ocorre na destilação por membrana e na osmose térmica; e (4) processos guiados eletricamente, onde o potencial elétrico é a força motriz, e são utilizados na eletrodialise, eletrofiltração e na troca eletroquímica de íons (NATH 2017; PURKAIT e SINGH, 2018). Destes, os mais usuais são os gradientes de pressão e de concentração.

Um contador de membrana é um equipamento que consiste em um casco recheado com diversas fibras membranas longas, estreitas, ocas e tubulares, as quais são organizadas em uma matriz, ou um feixe de cilindros, usufruindo das vantagens existentes na tecnologia das membranas com as do processo de absorção líquida, onde a membrana atua como uma interface entre a fase gasosa da alimentação com o solvente (SIMONS et al., 2009). Tendo em vista que o sistema utiliza um solvente líquido de varredura ao invés de do vácuo para transportar o soluto através da membrana, como na maioria das tecnologias de captura de carbono em plantas de geração de energia, o processo torna-se mais efetivo (a depender da afinidade de solvente com o soluto), além de reduzir significativamente os custos, pois a necessidade de se ter uma membrana seletiva é descartada, como a também a necessidade da criação de vácuo no sistema (RIVERO et al., 2020).

A Figura 2.1 ilustra o processo de absorção de CO<sub>2</sub> em um HFMC, apresentando um sistema em que a mistura gasosa de CO<sub>2</sub> escoar no lado do casco e o solvente líquido escoar no lúmen das membranas, e o fluxo de massa e calor é representado atravessando a membrana porosa.



Figura 2.1 – Representação esquemática do HFMC



Fonte: Adaptado de Zaidiza et al. (2016)

## 2.2 MODELAGEM DINÂMICA

Os estudos relacionados com a modelagem da captura de  $CO_2$  através de HFMCs são variados. Como citado no capítulo anterior, vertentes como fontes de  $CO_2$ , tipos de solvente, integração e intensificação de processos são levados em consideração e tratados de maneiras distintas na literatura. Porém, quando se trata da modelagem matemática em regime transiente, existem alguns aspectos que são comuns em diversos trabalhos, seja no desenvolvimento das equações, no tipo da membrana que está sendo utilizada ou no cálculo de parâmetros como os coeficientes transferência de massa.

A abordagem mais simples é a baseada em taxas, proposta inicialmente por Atchariyawut et al. (2008), o qual confrontou os resultados com dados experimentais de uma unidade em laboratório para captura de  $CO_2$  a partir de  $CH_4$  utilizando água pura e uma solução de 2M NaOH como solventes, e avaliada posteriormente por Pakšiová et al. (2016), o qual analisou o efeito de vários distúrbios e comparou a abordagem de apenas uma unidade com a abordagem em células, para um sistema com  $CO_2/CH_4$  utilizando MEA como solvente. Rosli et al. (2019) também se utilizou desta abordagem para avaliar a captura de  $CO_2$  com diferentes solventes, também confrontando com dados experimentais.

As Eqs. (2.1) e (2.2) descrevem os balanços molares parciais de CO<sub>2</sub> para o líquido e o gás, respectivamente, onde  $V$  é o volume da fase,  $Y_{ent}$  e  $Y$  são as concentrações de entrada e saída no gás,  $X_{ent}$  e  $X$  são as concentrações de entrada e saída no líquido,  $Q$  é a taxa de transferência de massa e  $G$  e  $L$  são as vazões volumétricas das correntes gasosa e líquida, respectivamente.

$$V_L \frac{dX}{dt} = LX_{ent} - LX + Q \quad (2.1)$$

$$V_G \frac{dY}{dt} = GY_{ent} - GY - Q \quad (2.2)$$

A transferência de massa dá-se a partir de um coeficiente global de transferência de massa ( $K_{global}$ ) e da média logarítmica das diferenças de concentrações ( $\Delta C_{ML}$ ) entre as fases, considerando uma configuração de escoamento em contracorrente. As Eqs. (2.3) e (2.4) definem a taxa mássica e a média logarítmica para esta abordagem.

$$Q = K_{global} \Delta C_{ML} \quad (2.3)$$

$$\Delta C_{ML} = \frac{(HY_{ent} - X) - (HY - X_{ent})}{\ln \left( \frac{HY_{ent} - X}{HY - X_{ent}} \right)} \quad (2.4)$$

Na descrição da força motriz, percebe-se a presença do parâmetro  $H$ , o qual representa a constante de Henry adimensional (ou coeficiente de partição volumétrico), seguindo a Lei de Henry para definir a solubilidade do soluto em uma solução diluída (PENTTILÄ et al., 2011).

Outra abordagem na literatura é a adição dos efeitos espaciais no sistema, os quais são importantes para melhor representar o comportamento do processo. Porcheron e Drozd (2009) incluíram em seu modelo transiente e isotérmico os efeitos de difusão axial de massa para a fase gasosa, e acrescentaram também os efeitos radiais na fase líquida, confrontando com dados experimentais de um sistema em escoamento paralelo de captura de CO<sub>2</sub> em água pura. O sistema de equações diferenciais parciais, descrito pelas Eqs. (2.5) à (2.9), fornecem os resultados dos balanços molares obtidos pelos autores, consistindo em: um balanço molar parcial de CO<sub>2</sub> para o gás, eq. (2.5), um balanço molar parcial de CO<sub>2</sub> no gás que percorre os poros das membranas, eq. (2.6), um balanço molar para o CO<sub>2</sub> na fase líquida dentro dos poros

das membranas, eq. (2.7), o balanço molar parcial de CO<sub>2</sub> na fase líquida (dentro das fibras), eq. (2.8) e um balanço molar total para o gás, eq. (2.9), o qual provém de uma restrição do sistema. O termo  $C$  denota a concentração; o índice  $A$  indica o soluto (CO<sub>2</sub>);  $R_e$ ,  $R_i$  e  $R_o$  são os raios do casco, interno da membrana e externo da membrana, respectivamente;  $D$  indica o coeficiente de difusividade.

$$\frac{\partial C_G^A}{\partial t} = -\frac{\partial C_G^A v_G}{\partial z} - \frac{2R_o \varepsilon k_G}{R_e^2 - R_o^2} (C_G^A - C_{MG}^A) \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial C_{MG}^A}{\partial t} = \frac{2R_o k_G}{R_o^2 - (R_i + e)^2} (C_G^A - C_{MG}^A) - \frac{2(R_i + e)k_L}{R_o^2 - (R_i + e)^2} (HC_{MG}^A - C_{ML}^A) \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial C_{ML}^A}{\partial t} = \frac{2(R_i + e)k_L}{(R_i + e)^2 - R_i^2} (HC_{MG}^A - C_{ML}^A) - \frac{2R_i D_L^A}{((R_i + e)^2 - R_i^2)\varepsilon} \left. \frac{\partial C_L^A(r)}{\partial r} \right|_{r=R_i} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial C_L^A}{\partial t} = -v_L(r) \frac{\partial C_L^A(r)}{\partial z} + D_L^A \left[ \frac{\partial^2 C_L^A(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_L^A(r)}{\partial r} \right] \quad (2.8)$$

$$\frac{P}{RT} \frac{\partial v_G}{\partial t} = -\frac{2R_o \varepsilon k_G}{R_e^2 - R_o^2} (C_G^A - C_{MG}^A) \quad (2.9)$$

Percebe-se que, além do trabalho citado não utilizar o conceito do coeficiente global de transferência de massa, ou seja, os efeitos de convecção e difusão estarem presentes em cada balanço separadamente, os autores levaram em consideração os efeitos do “molhamento” dos poros das membranas, analisando os poros parcialmente molhados, o que impacta significativamente a eficiência do processo, tendo em vista o sistema apresentar uma resistência a mais à transferência de massa (WANG et al., 2005).

Uma abordagem transiente e bidimensional para ambas as fases foi estudada por Sohaib et al. (2020), onde os efeitos axiais e radiais foram considerados para separar CO<sub>2</sub> de uma corrente de gás hélio (He) utilizando o líquido iônico dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][DCA]), como solvente base. O modelo consiste em três balanços molares, descritos nas Eqs.s (2.10) à (2.12), representando o tubo, a membrana e o casco, respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{CO_2-tubo}}{\partial t} = & -D_{CO_2-tubo} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_{CO_2-tubo}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-tubo}}{\partial z^2} \right] \\ & - U_{z-tubo} \frac{\partial C_{CO_2-tubo}}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2-mem}}{\partial t} = -D_{CO_2-mem} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_{CO_2-mem}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-mem}}{\partial z^2} \right] \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{CO_2-casco}}{\partial t} = & -D_{CO_2-casco} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_{CO_2-casco}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_{CO_2-casco}}{\partial z^2} \right] \\ & - U_{z-casco} \frac{\partial C_{CO_2-casco}}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Embora esta seja uma abordagem mais complexa, que leva em consideração os efeitos espaciais predominantes, a resolução deste modelo requer um esforço computacional maior, em comparação com outras propostas.

Bonzoc et al. (2022) propõe um modelo matemático transiente, unidimensional e não-isotérmico, para separar CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, utilizando MEA aquoso como solvente escoando em paralelo. A proposta consiste em dois balanços totais, três balanços molares parciais (um para o MEA livre no líquido e dois para o CO<sub>2</sub> no gás e no líquido), e dois balanços de energia, um para cada fase. As Eqs. (2.13) à (2.19) descrevem o sistema de EDP's.

$$\frac{\partial F_L}{\partial t} = -v_L \frac{\partial F_L}{\partial z} + v_L \frac{A_L a_e N_{CO_2} M_{CO_2}}{\rho_L} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial F_G}{\partial t} = -v_G \frac{\partial F_G}{\partial z} - v_G \frac{A_G a_e N_{CO_2} M_{CO_2}}{\rho_G} \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial C_{MEA}}{\partial t} = -v_L \frac{\partial C_{MEA}}{\partial z} - 2N_R \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}^L}{\partial t} = -v_L \frac{\partial C_{CO_2}^L}{\partial z} + a_e N_{CO_2} - N_R \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}^G}{\partial t} = -v_G \frac{\partial C_{CO_2}^G}{\partial z} - a_e N_{CO_2} - N_R \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = -v_L \frac{\partial T_L}{\partial z} + \frac{ha_e(T_G - T_L)}{\rho_L c_{pL}} - \frac{\Delta H_r N_R}{\rho_L c_{pL}} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -v_G \frac{\partial T_G}{\partial z} + \frac{ha_e(T_G - T_L)}{\rho_G c_{pG}} \quad (2.19)$$

### 2.3 CONTROLE DE PLANTAS DE CAPTURA DE CARBONO

Apesar de não serem encontrados trabalhos relacionados ao controle de plantas de captura de carbono (PCC) que empregam HFMC, alguns manuscritos trazem discursões importantes acerca das estratégias de controle de unidades de PCC por absorção, buscando superar as características multivariáveis, não linearidades, efeito bola de neve e grandes interações no processo (LUYBEN et al., 2016). Portanto, as estratégias de controle desempenham um papel crucial na otimização, rejeição de distúrbios e redução dos custos operacionais. Diversas estratégias têm sido propostas para controlar variáveis-chave em uma PCC, tais como a taxa de captura de carbono (%CC) e a temperatura do retervedor ( $T_{reb}$ ), sendo comum manipular a vazão de amina pobre e a vazão de vapor do retervedor para controlar, respectivamente, a %CC e  $T_{reb}$  (LIN et al., 2012 a). Com essa estratégia, Gaspar et al. (2015) introduziram perturbações abruptas, variando a vazão de vapor do retervedor, vazão de amina pobre e vazão de pós-combustão em até  $\pm 30\%$ . Nittaya et al. (2014 a, b) propuseram três esquemas de controle sujeitos a alterações nos pontos de referência da %CC e perturbações nas condições de operação de pós-combustão (vazão e composição). O estudo concluiu, de modo comparativo, que a estratégia definida por Lin et al. (2012 a) resultou em respostas mais rápidas para rejeitar distúrbios e rastrear os pontos de referência do que outras duas estruturas de controle estudadas.

As estratégias de controle citadas nos trabalhos anteriores se baseiam na ação de controle PID (proporcional-integral-derivativa) do tipo realimentação, razão, cascata e/ou cascata-razão, para lidar com o problema multivariável. Entretanto, essas estratégias não assumem restrições nas variáveis controladas e manipuladas, regulamentações ambientais, mensuração de distúrbios e penalidades energéticas ou econômicas (SALVINDER et al., 2019; ZHANG et al., 2022). Para superar esses problemas o Controle Preditivo baseado em Modelo (MPC) é utilizado efetivamente em sistemas de captura de  $\text{CO}_2$  (CORMOS et al., 2015; ZHANG et al., 2016). A maioria dos MPCs é aplicado usando modelos lineares contínuos ou discretos, que incluem funções de transferência, espaço de estado e modelos de média móvel

autorregressivo com variáveis exógenas (ARMAX) (ARCE et al., 2012; PANAHI e SKOGESTAD, 2012; SAHRAEI e RICARDEZ-SANDOVAL, 2014; WU et al., 2018; MEHLERI et al., 2019). Modelos não lineares, baseados em sistemas inteligentes ainda possuem poucas ou raras aplicações (ZHANG et al., 2018).

O MPC tem se mostrado eficaz na gestão de sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, embora muitos desafios permaneçam no desenvolvimento de estratégias de controle avançadas que considerem de maneira abrangente as complexidades do processo (HE et al., 2018). Recentemente, Tang & Wu (2023) propuseram um MPC inteligente de controle distribuído para uma unidade de PCC, apesar da relevância do trabalho, limitam-se ao uso de redes neurais sem características recorrentes e um algoritmo de MPC sem horizontes infinitos. Fica evidenciado que os trabalhos com MPC para PCC consideram os modelos de referência sem a mensuração dos distúrbios, variáveis de folga e/ou não consideram a tratativa da dinâmica não-linear. Neste trabalho, apresenta-se como contribuição a construção de controladores clássicos e preditivo, que assumem tais considerações, comparando-se o desempenho da estratégia de controle clássico PID e do controle inferencial com modelo de predição linear através de linearização sucessiva, ou *Adaptive Quadratic Dynamic Matrix Control* (AQDMC).

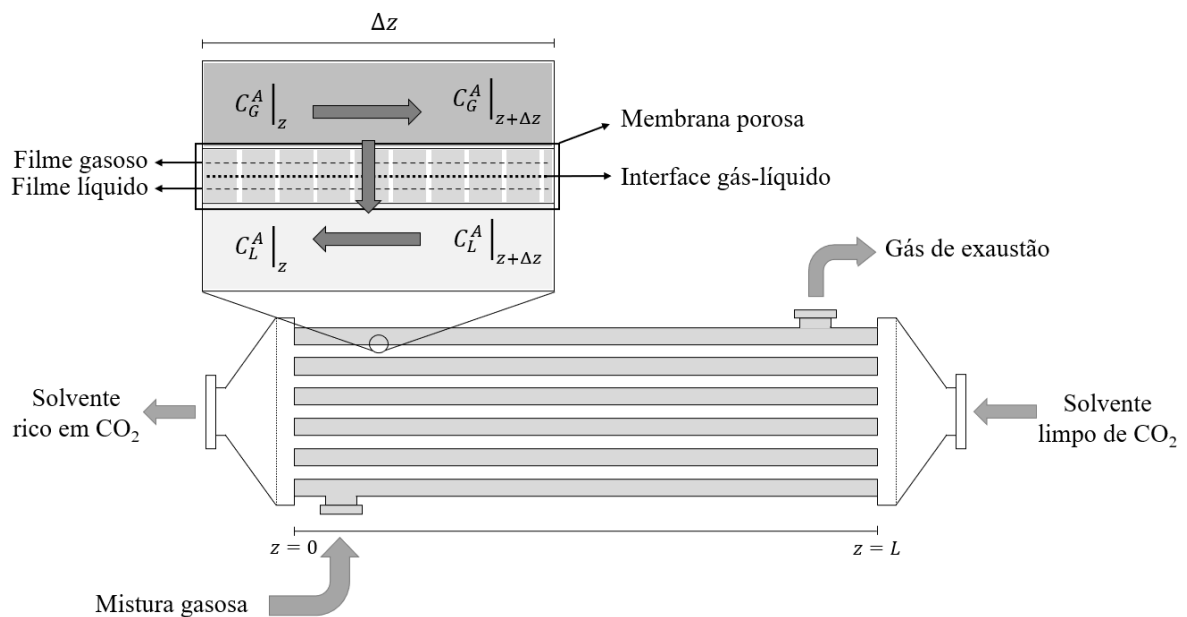
### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO HFMC ISOTÉRMICO

##### 3.1.1 Características do sistema

O sistema consiste em um contator de membrana de fibra oca (HFMC), operando em contracorrente, como ilustrado na Figura 3.1. A corrente gasosa (gás de pós-combustão), que está escoando no lado do casco, é uma mistura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), enquanto a corrente líquida, que escoar no lúmen das fibras, consiste em uma solução aquosa de monoetanolamina (MEA) 30% (massa). Esta solução já é bastante difundida na literatura, pois gera bons resultados devido sua afinidade química com o  $\text{CO}_2$  (RIVERO et al., 2020; WANG et al., 2011).

Figura 3.1 - Representação esquemática do contator de membrana utilizado



Fonte: o autor

##### 3.1.1.1 Geometria e escoamento

As membranas capilares apresentam uma elevada área específica, o que melhor o processo de transferência de massa. As unidades piloto e laboratorial estudadas por Chabanon

et al. (2014) e Kimball et al. (2014) foram utilizadas para a simulação - análise dinâmica e validação. A Tabela 3.1 define os parâmetros destas unidades.

Tabela 3.1 – Parâmetros das unidades de captura

|        | Parâmetro                                                     | Escala lab.                 | Escala piloto               |
|--------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Módulo | Raio interno do casco (m)                                     | $r_s = 6,2 \times 10^{-3}$  | $r_s = 5,25 \times 10^{-2}$ |
|        | Comprimento efetivo (m)                                       | $L = 0,30$                  | $L = 0,88$                  |
|        | Número de fibras (-)                                          | $N_t = 119$                 | $N_t = 8521$                |
|        | Fração volumétrica (-)                                        | $\varphi = 0,59$            | $\varphi = 0,648$           |
|        | Área interfacial específica (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ) | 1331                        | 1329                        |
| Fibra  | Raio interno (m)                                              | $r_i = 2,15 \times 10^{-4}$ | $r_i = 2,15 \times 10^{-4}$ |
|        | Raio externo (m)                                              | $r_e = 4,35 \times 10^{-4}$ | $r_e = 4,35 \times 10^{-4}$ |
|        | Porosidade (-)                                                | $\varepsilon = 0,336$       | $\varepsilon = 0,336$       |
|        | Material (-)                                                  | <i>PTFE</i>                 | <i>PTFE</i>                 |

Fonte: Adaptado de Kimball et al. (2014)

Os diâmetros hidráulicos foram utilizados para descrever o fluxo no lúmen e no casco, uma vez que a seção transversal é circular. As áreas transversais de fluxo total para as fases gasosa e líquida foram calculadas usando a fração volumétrica do módulo, os raios de membrana e o número de fibras. Dadas as vazões volumétricas de gás e líquido e as respectivas áreas de escoamento, as velocidades podem ser calculadas utilizando a razão entre a vazão e a área. A Tabela 3.2 mostra as expressões utilizadas para estimar os parâmetros utilizados.

Tabela 3.2 - Expressões para cálculo de parâmetros geométricos do sistema.

| Parâmetro                                  | Expressão                                                     | Unidades       | Referências       |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|
| Raio do casco                              | $r_s = r_e \sqrt{\frac{N_t}{\varphi}}$                        | m              | Happel (1959) ·   |
| Área transversal do fluxo de gás           | $A_G^t = \pi r_s^2 (1 - \varphi)$                             | m <sup>2</sup> | -                 |
| Área transversal total do fluxo de líquido | $A_L^t = N_t \pi r_i^2$                                       | m <sup>2</sup> | -                 |
| Diâmetro hidráulico externo                | $d_{ext}^h = 2r_e \left( \frac{1 - \varphi}{\varphi} \right)$ | m              | Rode et al (2012) |
| Diâmetro hidráulico interno                | $d_{int}^h = 2r_e \left( 1 - \frac{\delta}{r_e} \right)$      | m              | Rode et al (2012) |

### 3.1.1.2 Principais hipóteses do modelo



As principais premissas do modelo (fluxo, sistema, características da membrana, termodinâmica, transferência de massa e cinética) estão resumidas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Considerações do modelo isotérmico.

|                        |     |                                                                       |
|------------------------|-----|-----------------------------------------------------------------------|
| Fluxo                  | 1.  | A configuração está em um fluxo de contracorrente.                    |
|                        | 2.  | Corrente de gás no casco e líquido no lúmen.                          |
| Restrições do sistema  | 3.  | Operação em regime transiente.                                        |
|                        | 4.  | A queda de pressão é negligenciada para ambas as fases.               |
|                        | 5.  | Condições isotérmica.                                                 |
|                        | 6.  | A evaporação do solvente e a condensação do gás foram negligenciadas. |
| Membranas              | 7.  | Poros de membrana hidrofóbica parcialmente molhados.                  |
| Termodinâmica          | 8.  | A Lei de Henry é aplicável na interface gás-líquido.                  |
|                        | 9.  | Solubilidade de N <sub>2</sub> negligenciada.                         |
| Transferência de massa | 10. | Fluxo uniforme da parede ao longo das fibras.                         |
| Reação química         | 11. | Cinética irreversível, bimolecular e de segunda ordem.                |

O sistema opera em fluxo de contracorrente, com temperatura constante e queda de pressão desprezível, como abordado por vários trabalhos na literatura. (PORCHERON e DROZDZ, 2009; BOUCIF et al., 2011; RODE et al., 2012; ZAIDIZA et al., 2014; FARJAMI et al., 2015; PAKŠIOVÁ et al., 2016; NAKHIJIRI et al., 2018). As mudanças na concentração de CO<sub>2</sub> nas correntes de gás e líquido não afetam suas propriedades, mantendo a vazão constante ao longo do processo. Wang et al. (2005) e Keshavarz et al. (2008) analisaram o efeito do molhamento dos poros, e concluíram que, dependendo da pressão do líquido, esta fase poderia entrar nos poros, aumentando a resistência à transferência de massa, mesmo em uma porcentagem muito pequena de molhamento. Neste trabalho, o molhamento da membrana foi fixado em 5%, o que mostrou se encaixar neste sistema. Considerando a alta afinidade do solvente com o CO<sub>2</sub>, a solubilidade do N<sub>2</sub> foi negligenciada (ZAIDIZA et al. 2016).

### 3.1.2 Desenvolvimento do modelo

#### 3.1.2.1 Equações de balanço molar parcial

Seguindo a proposta de Bonzoc et al. (2022), onde considera-se apenas a velocidade axial (coordenadas cilíndricas), descrevendo o fluxo molar pelo coeficiente de transferência de

massa global e negligenciando a taxa de reação, o balanço molar para o CO<sub>2</sub> na fase gasosa é dado pela Eq. (3.1).

$$\frac{\partial C_G^A}{\partial t} = -v_G \frac{\partial C_G^A}{\partial z} - a_i E K_{OV} (C_G^A - C_L^A/m) \quad (3.1)$$

onde  $C$  é a concentração molar do componente (mol/m<sup>3</sup>), o sobrescrito  $A$  representa o soluto (CO<sub>2</sub>),  $K_{OV}$  representa o coeficiente global de transferência de massa (m/s), o termo  $a_i$  é a área interfacial específica (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>),  $E$  é o fator de aumento,  $m$  é o coeficiente de partição volumétrico,  $v$  é a velocidade do fluido (m/s), e os subscritos  $G$  e  $L$  indicam as fases gasosa e líquida, respectivamente.

Para a fase líquida, o balanço molar é semelhante ao anterior, porém o termo reação não é negligenciado, e o fluxo molar do CO<sub>2</sub> é positivo. Assim, considerando um fluxo em contracorrente, a equação pode ser expressa pela eq. (3.2):

$$\frac{\partial C_L^A}{\partial t} = v_L \frac{\partial C_L^A}{\partial z} + a_i E K_{OV} (C_G^A - C_L^A/m) + R_A''' \quad (3.2)$$

Onde  $R_A'''$  representa a taxa de consumo de CO<sub>2</sub> por reação química na fase líquida.

O consumo de CO<sub>2</sub> pela reação química depende também da concentração de MEA no líquido. Assim, uma equação para definir a concentração do segundo reagente é necessária, e ela pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{\partial C_L^B}{\partial t} = v_L \frac{\partial C_L^B}{\partial z} + R_B''' \quad (3.3)$$

onde  $B$  denota o MEA livre na solução aquosa.

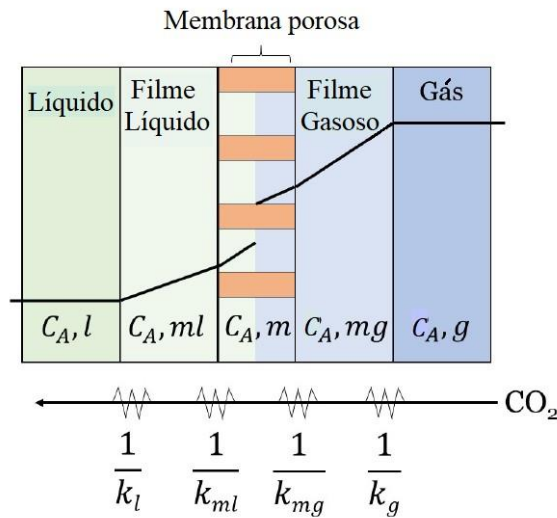
### 3.1.2.2 Transferência de massa

A teoria do duplo-filme foi aplicada ao sistema para modelar a transferência de massa, a qual é descrita pelo conceito de resistências em série, e o coeficiente global de transferência de massa é dado pela equação abaixo (MAVROUDI et al. 2006; RIVERO et al 2020; BONZOC et al., 2022):

$$\frac{1}{K_{OV}} = \frac{1}{k_G} + \frac{1 - e_p}{k_{m,G}} + \frac{e_p}{mk_{m,L}} + \frac{1}{mk_L} \quad (3.4)$$

onde  $e_p$  é a razão de molhamento (a fração do volume molhado nos poros) e  $k$  representa o coeficiente de transferência de massa em cada fase. A Figura 3.2 apresenta o esquema das resistências à transferência de massa em série.

Figura 3.2 – Representação das resistências em série



Fonte: Adaptado de Rivero et al. (2020)

A lei de Henry foi aplicada para descrever o equilíbrio na interface gás-líquido, e a concentração de  $\text{CO}_2$  na superfície interna das fibras é função do coeficiente de partição volumétrica líquido-gás ( $m$ ), que é definido pelo inverso da constante de Henry adimensional para  $\text{CO}_2$  na solução de MEA da seguinte forma:

$$m = \frac{RT}{H_A} \quad (3.5)$$

Os coeficientes de transferência de massa para as fases foram calculados usando o número de Sherwood dado a partir de diferentes abordagens da equação de Graetz (SKELLAND 1974; MIYATAKE e IWASHITA 1991; GABELMAN e HWANG 1999; BAO e LIPSCOMB 2002a, 2002b; ZAIDIZA et al., 2016). Rode et al. (2012) analisa a aplicabilidade deste método para estimar o número de Sherwood local através de uma matriz cilíndrica e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa local para o gás, e conclui que

também é adequado, considerando um fluxo laminar e uniforme através da membrana. Esses pressupostos também são utilizados por Zaidiza et al. (2014, 2015, 2016, 2017).

Os números de Sherwood ( $Sh$ ) e Graetz ( $Gz$ ) para uma espécie  $i$  nas fases gasosa e líquida são correlacionados pelas equações (3.6) e (3.7), respectivamente, e definidos pelas equações (3.8) e (3.9) para um fluido  $F$ .

$$Sh_G = (4.36^3 + 1.3^3(Gz_G^{-1}))^{1/3} \quad (3.6)$$

$$Sh_L = 1.62Gz_L^{-1/3} \quad (3.7)$$

$$Gz_F = \frac{D_{i,F}Z}{v_F d_h^2} \quad (3.8)$$

$$Sh_F = \frac{k_F d_h}{D_{j,F}} \quad (3.9)$$

Para a membrana, os coeficientes foram estimados utilizando-se o conceito proposto por Kreulen et al (1993), considerando também a operação parcialmente molhada. A equação usada para calcular os coeficientes de membrana para um componente  $i$  em um fluido  $F$  segue abaixo.

$$k_{m,F} = \frac{D_{i,F}}{\delta} \left( \frac{\varepsilon}{\tau} \right) \quad (3.10)$$

onde  $D_{i,F}$  é o coeficiente de difusividade,  $\delta$  é a espessura da membrana,  $\varepsilon$  é a porosidade e  $\tau$  é a tortuosidade da membrana.

Para monitorar o CO<sub>2</sub> absorvido, a razão de captura percentual ( $\Theta$ ) foi definida como a razão entre a quantidade absorvida de soluto e a quantidade na entrada do absorvedor. Em termos das frações molares do soluto, a razão de captura pode ser calculada pela eq. (3.11).

$$\Theta = \frac{y_A^{ent} - y_A^{sai}}{y_A^{ent}} 100\% \quad (3.11)$$

A quantidade de CO<sub>2</sub> na fase líquida é frequentemente descrita pelo seu carregamento no solvente, que pode ser estimado, utilizando-se a estequiometria de reação (RODE et al. 2012), pela eq. (3.12):

$$\alpha = 0.5 - \frac{C_L^B M_{MEA}}{2W_{MEA}\rho_L} \quad (3.12)$$

onde  $M_{MEA}$  é a massa molar do MEA,  $w_{MEA}$  é a fração mássica de MEA na solução e  $\rho_L$  é a massa específica da solução.

### 3.1.2.3 Cinética

Uma vez que a reação química entre  $\text{CO}_2$  e alcanolaminas é frequentemente cineticamente controlada, a cinética global da reação é considerada irreversível e com características de segunda ordem (HIKITA et al., 1977; DANCKWERTS, 1978). Assim, ocorrendo na fase líquida, a expressão e a cinética são dadas pelas equações (3.12) e (3.13).



$$R_A''' = -k_r C_L^A C_L^B \quad (3.13)$$

onde  $k_r$  é a constante cinética ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ).

De acordo com a estequiometria, a taxa de consumo de MEA livre é:

$$R_B''' = 2R_A''' = -2k_r C_L^A C_L^B \quad (3.14)$$

O número de Hatta ( $Ha$ ) e o fator de aumento assintótico (ou limitante) foram utilizados para definir o regime da reação química no sistema, e são calculados pelas equações (3.15) e (3.16):

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{A,L} k_r C_L^B}}{k_L} \quad (3.15)$$

$$E_\infty = \left( 1 + \frac{C_L^B D_{B,L}}{2m C_M^A D_{A,L}} \right) \quad (3.16)$$

onde  $D_{A,L}$  e  $D_{B,L}$  são os coeficientes de difusão para o  $\text{CO}_2$  e MEA, respectivamente, na solução aquosa. Os tipos de regime e sua relação com os números adimensionais mencionados são mostrados na Tabela 3.4 (LEVENSPIEL, 1999).

Tabela 3.4 - Definição do regime de reação

| Regime de reação                                                                              | Relação          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Reação de pseudo primeira ordem pela interface gás-líquido (reação está limitando o processo) | $E_\infty > 5Ha$ |

|                                                                                                  |                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Reação rápida de segunda ordem (a transferência de massa está limitando parcialmente o processo) | $5E_{\infty} > Ha > \frac{E_{\infty}}{5}$ |
| Reação instantânea no filme (a transferência de massa está limitando o processo)                 | $E_{\infty} < \frac{Ha}{5}$               |

Fonte: Adaptado de Levenspiel (1999)

Portanto, o fator de aumento ( $E$ ) pode ser calculado, seguindo a correlação de Porter (1966), pelas equações (3.17) e (3.18).

$$\alpha_1 = \sqrt{\left(\frac{D_{A,L}}{D_{B,L}}\right)} + \sqrt{\left(\frac{D_{A,L}}{D_{B,L}}\right) \left(\frac{C_L^B}{2mC_G^A}\right)} \quad (3.17)$$

$$E = 1 + (\alpha_1 - 1) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Ha - 1}{\alpha_1 - 1}\right) \right] \quad (3.18)$$

### 3.1.2 Solução numérica e parâmetros de validação

Para a resolução de equações diferenciais parciais (EDPs), o método de linhas (MOL) foi escolhido pela facilidade na implementação dos demais algoritmos de controle utilizados, transformando o sistema EDP em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) de primeira ordem (VANDE WOUWER et al., 2001). O domínio espacial unidimensional foi discretizado e um espaço de composição foi definido em cada nó. As derivadas espaciais foram aproximadas por um esquema de diferenças finitas. O sistema EDOs foi implementado no software Python e resolvido pela função interna `odeint`, uma ferramenta do pacote `scipy.integrate`. O procedimento numérico está descrito no fluxograma da Figura 3.3, e as condições de contorno e iniciais são definidas na Tabela 3.5.

Figura 3.3 – Fluxograma de resolução

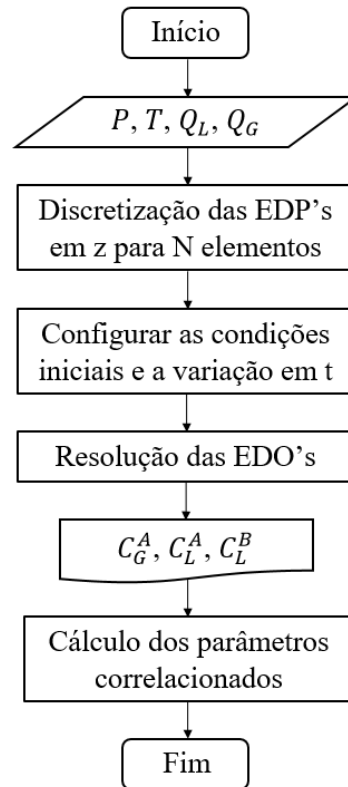


Tabela 3.5 – Condições iniciais e de contorno.

|         |                                                                   |                       |
|---------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $t = 0$ | $C_G^A = C_{G,0}^A$<br>$C_L^A = C_{L,0}^A$<br>$C_L^B = C_{L,0}^B$ | for $0 \leq z \leq L$ |
| $z = 0$ | $C_G^A = C_{G,0}^A$                                               | for $0 < t < \infty$  |
| $z = L$ | $C_L^A = C_{L,0}^A$<br>$C_L^B = C_{L,0}^B$                        |                       |

Na Tabela 3.5, o subscrito 0 indica os valores no lado da entrada ou na condição inicial, pois foram considerados iguais para ambos os casos.

Vários trabalhos na literatura, utilizando diferentes abordagens, solventes e configurações já foram validados com dados experimentais (WANG et al. 2005; ZHANG et al. 2006; ZAIDIZA et al. 2015; ZAIDIZA et al. 2016; SOHAIB et al. 2020). Todos esses estudos não tratam de validação em regime transiente, devido à falta de dados transientes em escala piloto ou mesmo em escala laboratorial na literatura. Embora este trabalho também não valide o comportamento dinâmico, uma validação em estado estacionário foi realizada utilizando os dados em escala laboratorial de Kimball et al. (2014), para um sistema de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão por solução MEA. Além disso, especificações de planta piloto de uma unidade estudada por Chanabon et al. (2014) e Kimball et al. (2014) foram utilizados para

realizar as simulações e analisar o comportamento transitório. As especificações em escala laboratorial e piloto estão resumidas na Tabela 3.1.

A correlações dos parâmetros utilizados na simulação estão descritos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Correlações e parâmetros

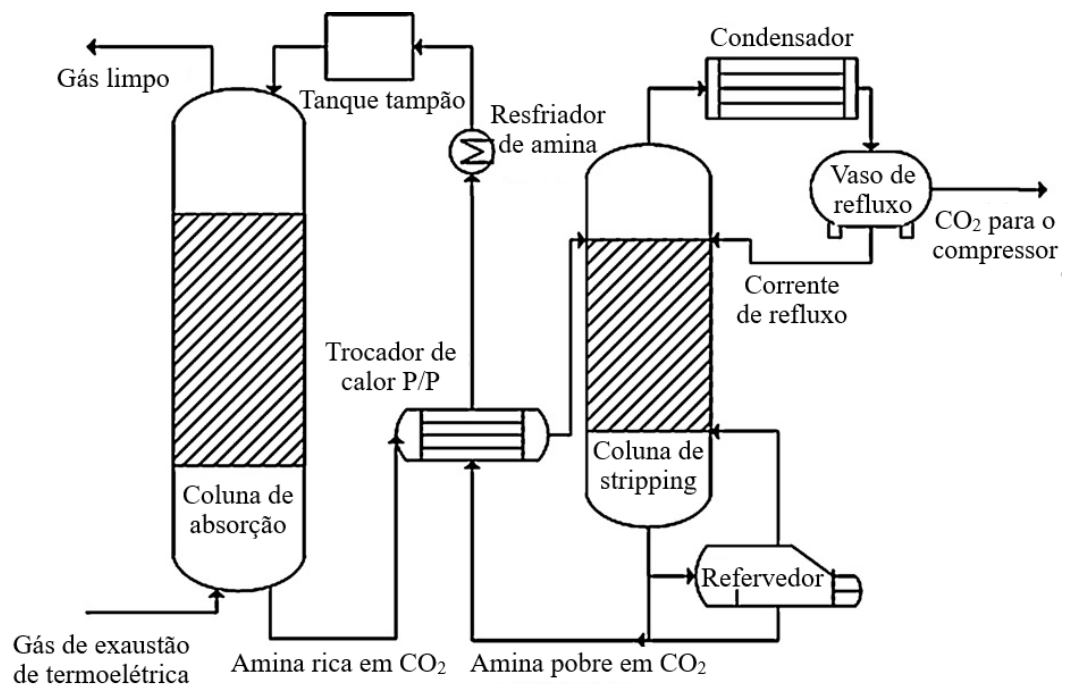
| Parâmetros                                                  | Expressão                                                                                                                                                                                                                                                                   | Unidade                                          | Referência                     |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| Constante de Henry para o CO <sub>2</sub> na solução de MEA | $H_A = H_{N_2O,MEA} \left( \frac{H_{A,water}}{H_{N_2O,water}} \right)$ $H_{i,j} = \exp \left( C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \right)$ $i: \text{CO}_2, \text{N}_2$ $j: \text{H}_2\text{O}, \text{MEA } 30\% \text{ (massa)}$                                       | Pa.m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>              | Ma'mun and Svendsen (2009)     |
| Coeficiente de difusividade do CO <sub>2</sub> no gás       | $D_{A,G} = \left( \sum_i \frac{y_i}{D_{A,i}} \right)^{-1};$ $D_{A,i} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{A,i}^{1/2} [(\sum \nu)_A^{1/3} + (\sum \nu)_i^{1/3}]^2};$ $M_{A,i} = 2 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_i} \right)^{-1}$ $i: \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                   | Poling et al. (2001)           |
| Densidade da solução de MEA                                 | $\rho_L = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i (x_i \hat{V}_i) + x_{i=1} x_{i=2} \hat{V}^* + x_{i=1} x_{i=3} \hat{V}^{**}}$ $i: \text{MEA}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$                                                                                                        | 10 <sup>-3</sup> kg.m <sup>-3</sup>              | Weiland et al. (1998)          |
| Concentração inicial de MEA                                 | $C_{L,0}^B = \frac{w_{MEA} \rho_L}{M_{MEA}}$                                                                                                                                                                                                                                | mol.m <sup>-3</sup>                              | -                              |
| Viscosidade da solução de MEA                               | $\mu_L = \exp \left[ 0.16 C_{L,0}^B + 19.1 \exp \left( -\frac{298.3}{T} \right) \right]$                                                                                                                                                                                    | Pa.s                                             | Marceiras et al. (2008)        |
| Coeficiente de difusividade do CO <sub>2</sub> na solução   | $D_{A,L} = D_{A,water} \left( \frac{\mu_{water}}{\mu_L} \right)^{0.8}$                                                                                                                                                                                                      | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                   | Versteeg and Van Swaaij (1988) |
| Coeficiente de difusividade do MEA na solução               | $D_{B,L} = \exp \left( -13.275 - \frac{2198.3}{T} - 7.8142 \times 10^{-5} C_{L,0}^B \right)$                                                                                                                                                                                | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                   | Snijder et al (1993)           |
| Constante cinética                                          | $k_r = 4.4 \times 10^8 \exp \left( -\frac{5400}{T} \right)$                                                                                                                                                                                                                 | m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | Versteeg et al. (1996)         |



### 3.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO HFMC NÃO ISOTÉRMICO E DEMAIS EQUIPAMENTOS

O propósito deste capítulo é modelar e simular uma unidade de captura de CO<sub>2</sub>, levando em consideração os efeitos isotérmicos do sistema e o comportamento de outros equipamentos necessários em uma unidade física. A Figura 3.4 apresenta um esquema de uma planta convencional de captura de CO<sub>2</sub> de pós-combustão por absorção.

Figura 3.4 – Fluxograma de absorção convencional de CO<sub>2</sub>

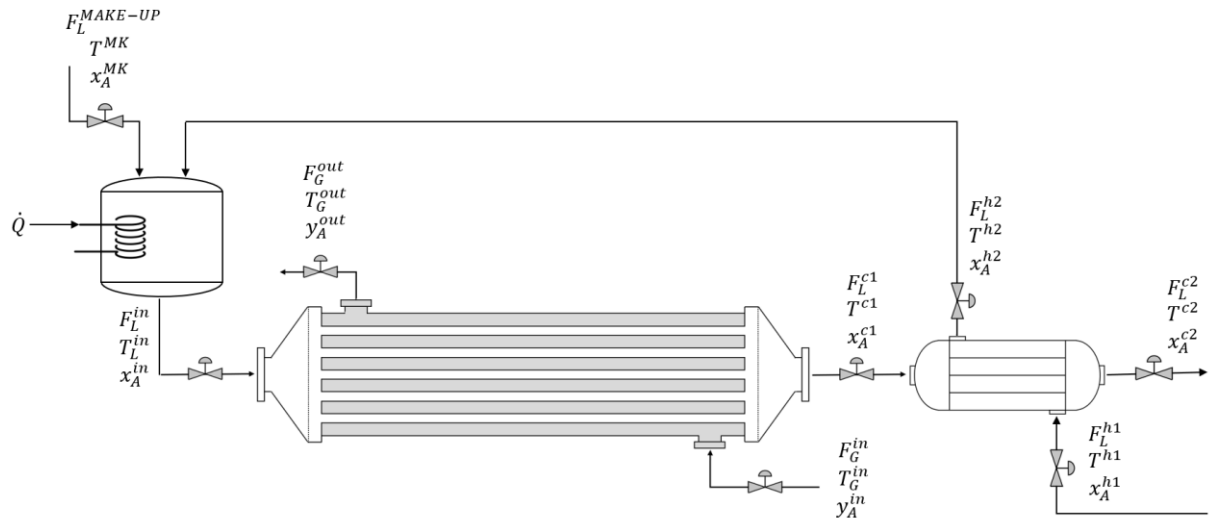


Fonte: Adaptado de Jayarathna et al. (2013)

Uma planta convencional de captura de CO<sub>2</sub> por torres de absorção possui alguns equipamentos que são comuns a outros tipos de processos de captura. Ao realizar a substituição das torres de absorção e *stripping* por contadores de membrana de fibra oca, tem-se uma unidade completa de captura de CO<sub>2</sub> através de contadores de membranas.

O presente capítulo desenvolve o modelo matemático de parte de uma planta de captura por contadores. A Figura 3.5 ilustra o fluxograma considerado com os equipamentos a serem modelados e simulados neste processo: um HFMC para promover a absorção, um trocador de calor fluido de processo / fluido de processo (P/P) que utiliza a corrente de solvente rico em CO<sub>2</sub> para resfriar a corrente que retorna do processo desabsorção, e um tanque de solvente para ajuste de concentração e temperatura da corrente de entrada do solvente.

Figura 3.5 – Parte de uma planta de captura de CO<sub>2</sub> por membranas



Fonte: o autor

### 3.2.1 HFMC não-isotérmico

Semelhantemente ao capítulo anterior, o sistema apresenta as mesmas características: uma corrente gasosa simulando pós combustão (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) escoando no lado do casco em contracorrente com uma solução aquosa de MEA 30% (m/m) que escoa dentro das fibras, em um HFMC de escala piloto conforme a Tabela 1 (CHABANON et al., 2014; KIMBALL et al., 2014).

As considerações para o desenvolvimento do modelo estão sintetizadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Considerações do modelo não-isotérmico.

|                       |     |                                                                       |
|-----------------------|-----|-----------------------------------------------------------------------|
| Restrições do sistema | 12. | Operação em regime transiente.                                        |
|                       | 13. | A queda de pressão é negligenciada para ambas as fases.               |
|                       | 14. | Condições adiabáticas para o ambiente.                                |
|                       | 15. | A evaporação do solvente e a condensação do gás foram negligenciadas. |
| Membranas             | 16. | Poros de membrana hidrofóbica parcialmente molhados.                  |
| Termodinâmica         | 17. | A Lei de Henry é aplicável na interface gás-líquido.                  |
|                       | 18. | Solubilidade de N <sub>2</sub> negligenciada.                         |
| Reação química        | 19. | Reação global reversível, bimolecular e de segunda ordem.             |

A literatura mostra que a influência da queda de pressão é mínima para sistemas com configurações de fração de volume de fibras ( $\varphi$ ) de aproximadamente 0,60 (ZAIDIZA et al., 2014); portanto, os efeitos da queda de pressão no sistema estudado não foram considerados. Para um sistema de absorção por membrana, o modelo não isotérmico é geralmente considerado em regime adiabático, permitindo a troca térmica entre os fluidos do processo (fases líquida e gasosa) atravessando a membrana, todavia sem transferir ou receber calor do ambiente externo (RONGWONG et al., 2013; ZAIDIZA et al., 2015, 2016, 2017). Apesar da variação na temperatura do sistema, a evaporação do solvente e condensação do gás foram desconsiderados. Como discutido anteriormente sobre a influência do molhamento dos poros da membrana, o processo considerou o molhamento parcial dos poros.

### 3.2.1.1 Equações de balanço

Tomando como base o modelo apresentado por Bonzoc et al. (2022), os balanços molares parciais para o CO<sub>2</sub> nas fases gasosa e líquida, e para o MEA livre na fase líquida, escoando em contracorrente, seguem conforme as Eqs. (3.19) à (3.21), respectivamente, onde foram considerados o termo de acúmulo e a dispersão no eixo axial em  $z$ .

$$\frac{\partial C_G^{CO_2}}{\partial t} = -v_G \frac{\partial C_G^{CO_2}}{\partial z} - a_i E K_{OV} (C_G^{CO_2} - C_L^{CO_2}/m) \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial C_L^{CO_2}}{\partial t} = v_L \frac{\partial C_L^{CO_2}}{\partial z} + a_i E K_{OV} (C_G^{CO_2} - C_L^{CO_2}/m) + R_{CO_2}''' \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial C_L^j}{\partial t} = v_L \frac{\partial C_L^j}{\partial z} + R_j''' \quad (3.21)$$

onde o termo  $C$  representa a concentração molar (mol/m<sup>3</sup>),  $v$  é a velocidade (m/s),  $a_i$  é a área interfacial específica,  $E$  é o fator de aumento,  $K_{OV}$  indica o coeficiente global de transferência de massa,  $m$  representa o coeficiente de partição volumétrico (adimensional),  $R'''$  é a taxa de reação química (mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>), os subscritos  $G$  e  $L$  representam os fluidos gasoso e líquido e o índice  $j$  indica os demais espécies que estão presentes na reação química: MEA livre em solução, carbamato (MEACOO<sup>-</sup>) e MEA protonado (MEA<sup>+</sup>H). A cinética química será descrita posteriormente.

As equações resultantes dos balanços de energia do sistema para as fases gasosa e líquida são descritos pelas Eqs. (3.22) e (3.23), respectivamente, seguindo uma abordagem transiente e unidimensional em  $z$ .

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -v_G \frac{\partial T_G}{\partial z} - \frac{U a_i (T_G - T_L)}{\rho_g c_{pG}} \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = v_L \frac{\partial T_L}{\partial z} + \frac{U a_i (T_G - T_L)}{\rho_L c_{pL}} - \frac{\Delta H_r R_A'''}{\rho_L c_{pL}} \quad (3.23)$$

em que  $T$  representa a temperatura (K),  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor ( $\text{W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ),  $\rho$  é a massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ),  $c_p$  é o calor específico ( $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $\Delta H_r$  é o calor de absorção reativa gerado ( $\text{J/mol}$ ).

### 3.2.1.2 Transferência de massa

A transferência de massa para este sistema se dá de maneira idêntica à descrita no capítulo anterior, utilizando o conceito do duplo filme e resistências em série para calcular os coeficientes de transferência de massa. O número de Graetz ( $Gz$ ) foi adotado para o cálculo do número de Sherwood ( $Sh$ ), e a difusividade efetiva define os coeficientes de transferência de massa na membrana. As Eqs. (3.24) à (3.29) descrevem os parâmetros para o cálculo de cada coeficiente.

$$\frac{1}{K_{OV}} = \frac{1}{k_G} + \frac{1 - e_p}{k_{m,G}} + \frac{e_p}{m k_{m,L}} + \frac{1}{m k_L} \quad (3.24)$$

$$Sh_G = (4.36^3 + 1.3^3 (Gz_G^{-1}))^{1/3} \quad (3.25)$$

$$Sh_L = 1.62 Gz_L^{-1/3} \quad (3.26)$$

$$Gz_F = \frac{D_{i,F} Z}{v_F d_h^2} \quad (3.27)$$

$$Sh_F = \frac{k_F d_h}{D_{j,F}} \quad (3.28)$$

$$k_{m,F} = \frac{D_{i,F}}{\delta} \left( \frac{\varepsilon}{\tau} \right) \quad (3.29)$$

Sendo a Lei de Henry também aplicada a este sistema, o coeficiente de partição volumétrico, utilizado para descrever o equilíbrio termodinâmico na interface líquido-gás, pode ser calculado através do inverso da constante de Henry adimensional para o  $\text{CO}_2$  na solução aquosa de MEA 30%, conforme a Eq. (3.30).

$$m = \frac{RT}{H_{\text{CO}_2}} \quad (3.30)$$

### 3.2.1.3 Transferência de calor

O conceito de resistências em série, consequentemente, o cálculo de um coeficiente global de transferência de calor ( $U_{OV}$ ) pode ser aplicado a este sistema. Este trabalho descreve uma abordagem similar ao cálculo de  $K_{OV}$  para o cálculo de  $U_{OV}$  para um sistema com poros parcialmente molhados, utilizando a fração de molhamento ( $e_p$ ) para ponderar a contribuição das resistências à troca de calor das partes molhada e não molhada dos poros da membrana, como demonstra a Eq. (3.31).

$$\frac{1}{U_{OV}} = \frac{1}{h_G} + \frac{1 - e_p}{h_{M,G}} + \frac{e_p}{h_{M,L}} + \frac{1}{h_L} \quad (3.31)$$

A analogia de Chilton-Colburn correlaciona o coeficiente de transferência de massa com o coeficiente de transferência de calor (JOHNSON et al., 2003). Havendo calculado o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa ( $k_G$ ), é possível calcular o coeficiente de transferência de calor do gás (RONGWONG et al., 2013), conforme a Eq. (3.32):

$$h_G = k_G \left( \frac{\rho_G c_{pG} \lambda_G^2}{D_{CO_2,G}^2} \right) \quad (3.32)$$

onde  $\lambda_G$  é a condutividade térmica do gás e  $D_{CO_2,G}$  é o coeficiente de difusividade do  $CO_2$  na fase gasosa.

Para a fase líquida, a correlação de Hausen é a mais indicada para o cálculo do coeficiente de transferência de calor (ZHANG e HUANG, 2011; HONGWONG et al, 2013). Tal correlação é descrita na Eq. (3.33):

$$h_L = \frac{\lambda_L}{d_i} \left( 3.658 + \frac{0.085 \left( \frac{Re Pr d_i}{Z} \right)}{1 + 0.047 \left( \frac{Re Pr d_i}{Z} \right)^{0.067}} \left( \frac{\eta_B}{\eta_{ML}} \right)^{0.14} \right) \quad (3.33)$$

em que  $\lambda_L$  é a condutividade térmica do líquido,  $d_i$  é o diâmetro interno das membranas,  $Re$  e  $Pr$  representam os números de Reynolds e de Prandtl, e  $\eta_B$  e  $\eta_{ML}$  representam a viscosidade cinemática no seio da fase líquida e na superfície interna da membrana, respectivamente.

Para as membranas, os coeficientes de troca de calor para cada fase  $F$  nos poros da membrana podem ser estimados através da Eq. (3.34) (SCHOFIELD et al., 1987; JOHNSON et al., 2003; RONGWONG et al., 2013):

$$h_{M,F} = \frac{\varepsilon \lambda_F + (1 - \varepsilon) \lambda_M}{\delta} \quad (3.34)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana,  $\lambda_M$  é a condutividade térmica do material da membrana e  $\delta$  é a espessura da membrana.

#### 3.2.1.4 Cinética química

A equação de reação química resultante controlada cineticamente apresentada por Zaidiza et al. (2016) foi utilizada neste trabalho, abordagem na qual utiliza o mecanismo termolecular para descrever a cinética de sistemas com aminas primárias parcialmente carregadas de CO<sub>2</sub> (PLAZA et al., 2009). A equação estequiométrica, lei de velocidade e equações das constantes cinéticas direta ( $k_r$ ) e reversa ( $k_{-r}$ ) estão descritas nas Eqs. (3.35) à (3.38).



$$R'''_{CO_2} = k_r C_{CO_2} C_{MEA}^2 - k_{-r} C_{MEACOO^-} C_{MEA^+} \quad (3.36)$$

$$k_r = 5,310 \times 10^3 \exp \left[ -\frac{14610}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (3.37)$$

$$k_{-r} = 475 \exp \left[ -\frac{102740}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (3.38)$$

Para incluir os efeitos cinéticos da reação na transferência de massa, o fator de aumento foi utilizado como incremento no cálculo das resistências, o qual foi definido utilizando a proposta de DeCoursey (1974) para uma reação química reversível entre CO<sub>2</sub> e MEA, de acordo com a Eq. (3.39), tomando como parâmetros o módulo de Hatta ( $Ha$ ), descrito pela Eq. (3.40), e o fator de aumento limitante ( $E_\infty$ ), conforme a Eq. (3.41).

$$E = \frac{-Ha^2}{2(E_\infty - 1)} + \sqrt{\frac{Ha^4}{4(E_\infty - 1)^2} + \frac{E_\infty Ha^2}{(E_\infty - 1)} + 1} \quad (3.39)$$

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{CO_2,L} k_r C_L^{MEA}}}{k_L} \quad (3.40)$$

$$E_\infty = \left( 1 + \frac{C_L^{MEA} D_{MEA,L}}{2m C_G^{CO_2} D_{CO_2,L}} \right) \left( \frac{D_{CO_2,L}}{D_{MEA,L}} \right)^{1/3} \quad (3.41)$$

### 3.2.2 Trocador de calor

O trocador de calor utilizado no processo se utiliza na corrente de solvente rico em CO<sub>2</sub> que emerge do HFMC para resfriar a corrente de solvente que retorna do processo de recuperação à uma temperatura significativamente mais elevada em relação à primeira, devido ao processo de recuperação demandar temperaturas superiores, seja em um sistema convencional, através de uma torre de *stripping*, onde é utilizada uma variação energética para separação, ou até mesmo em um módulo de membranas de fibra oca, onde a recuperação é efetuada através de um gás de arraste, geralmente vapor d'água (ZOIDIZA et al., 2017).

O modelo do trocador de calor baseia-se no proposto por Jayarathna et al. (2013) para uma planta convencional de captura, em que dois balanços de energia são apresentados, um para cada fluido de processo na unidade. As Eqs. (3.42) e (3.43) descrevem as equações de balanço para a corrente de solvente rico (fluido frio) e de solvente recuperado (fluido quente), respectivamente.

$$\frac{dT^{c2}}{dt} = \frac{F_L^c}{V^c} (T^{c1} - T^{c2}) + \frac{UA_{HX}\Delta T_{ML}}{\rho_L^c c_{pL}^c V^c} \quad (3.41)$$

$$\frac{dT^{h2}}{dt} = \frac{F_L^h}{V^h} (T^{h1} - T^{h2}) - \frac{UA_{HX}\Delta T_{ML}}{\rho_L^h c_{pL}^h V^h} \quad (3.43)$$

onde  $T$  é a temperatura (K),  $F$  é a vazão volumétrica da corrente (m<sup>3</sup>/s),  $V$  é o volume disponível para cada corrente,  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor do trocador,  $A_{HX}$  é a área disponível para troca térmica,  $\Delta T_{ML}$  é a média logarítmica das diferenças de temperatura (K),  $\rho_L$  os índices  $c$  e  $h$  representam os fluidos frio e quente e os índices 1 e 2 denotam a entrada e a saída do trocador de calor, respectivamente. A média logarítmica das diferenças de temperatura é dada pela Eq. (3.44), para um escoamento em contracorrente no sistema.

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T^{h1} - T^{c2}) - (T^{h2} - T^{c1})}{\ln\left(\frac{T^{h1} - T^{c2}}{T^{h2} - T^{c1}}\right)} \quad (3.44)$$

### 3.2.3 Tanque de solvente

Levando em consideração as variações na concentração de MEA na corrente de solvente ao decorrer do processo, como também a necessidade do ajuste da temperatura na corrente de entrada do solvente no HFMC de absorção, torna-se necessário uma unidade para a

regulagem destas variáveis. O tanque de solvente, ou tanque tampão (tradução direta de *buffer tank*), foi considerado como equipamento ideal para este processo, em que uma corrente para ajuste da concentração do solvente (*make-up*) é inserida e a temperatura pode ser ajustada através de uma carga térmica introduzida no processo através de uma serpentina no tanque (RODRIGUEZ et al., 2014; CORMOS et al., 2019).

Jayarathna et al. (2013) apresenta as equações do modelo de um *buffer tank*, as quais consistem em um balanço de massa para determinação do nível, um balanço molar para descrever o comportamento das concentrações molares das espécies envolvidas no sistema e um balanço de energia para o cálculo da temperatura do tanque, e, consequentemente, da corrente de saída (considerando um sistema perfeitamente agitado), conforme as Eqs. (3.45) e (3.46), simultaneamente. Todas as variáveis do tanque são referentes à fase líquida, tendo em vista que a fase vapor não é de interesse deste processo.

$$\frac{dC_{BT}^j}{dt} = \frac{1}{A_{BT}H_{BT}} \left( \dot{N}_{j,BT} + A_{BT}H_{BT}R_j''' - \frac{C_{BT}^j \dot{m}_{ent}^{BT}}{\rho_L^{BT}} \right) \quad (3.45)$$

$$\frac{dT_{BT}}{dt} = \frac{\sum_j (\dot{N}_{j,BT} c_{p,j}^{ent}) (T_{BT}^{ent} - T_{BT})}{\sum_j (C_{BT}^j V_{BT} c_{p,j})} - \frac{\sum_j ((-\Delta H_r) r_m)}{\sum_j (C_{BT}^j c_{p,j})} - \frac{Q_{BT}}{\sum_j (C_{BT}^j V_{BT} c_{p,j})} \quad (3.46)$$

### 3.2.4 Solução numérica e parâmetros

Toda a solução das equações diferenciais e algébricas apresentadas no modelo da planta foram solucionadas no ambiente Matlab® 2024a.

O sistema de equações diferenciais parciais do HFMC foi solucionado utilizando o método de linhas, em que o sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi resolvido em integração com as demais equações dos equipamentos de toda a planta, utilizando o solver de equações diferenciais ordinárias *ode15s*, nativo do matlab. O domínio do espaço unidimensional do HFMC foi discretizado após realizar uma análise de desempenho da malha e definida uma tolerância ao erro.

Para a validação em estado estacionário do modelo do HFMC, também foram utilizados os dados em escala laboratorial de Kimball et al. (2014), para um sistema de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão por solução MEA, enquanto a especificações de planta piloto da unidade estudada por Chanabon et al. (2014) e Kimball et al. (2014) foram utilizados para realizar as simulações e analisar o comportamento transiente. Tais especificações foram apresentadas na Tabela 3.1 no capítulo anterior.



A correlações dos parâmetros utilizados na simulação estão descritos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Correlações e parâmetros

| Parâmetros                                                  | Expressão                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Unidade                             | Referência                     |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Constante de Henry para o CO <sub>2</sub> na solução de MEA | $H_A = H_{N_2O,MEA} \left( \frac{H_{A,water}}{H_{N_2O,water}} \right)$ $H_{i,j} = \exp \left( C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \right)$ <p style="text-align: center;"><math>i</math>: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><br/><math>j</math>: H<sub>2</sub>O, MEA 30% (massa)</p>                                                        | Pa.m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> | Ma'mun and Svendsen (2009)     |
| Coeficiente de difusividade do CO <sub>2</sub> no gás       | $D_{A,G} = \left( \sum_i \frac{y_i}{D_{A,i}} \right)^{-1};$ $D_{A,i} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P M_{A,i}^{1/2} \left[ (\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_i^{1/3} \right]^2};$ $M_{A,i} = 2 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_i} \right)^{-1}$ <p style="text-align: center;"><math>i</math>: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O</p> | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>      | Poling et al. (2001)           |
| Densidade da solução de MEA                                 | $\rho_L = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i (x_i \hat{V}_i) + x_{i=1} x_{i=2} \hat{V}^* + x_{i=1} x_{i=3} \hat{V}^{**}}$ <p style="text-align: center;"><math>i</math>: MEA, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub></p>                                                                                                                                 | 10 <sup>-3</sup> kg.m <sup>-3</sup> | Weiland et al. (1998)          |
| Concentração inicial de MEA                                 | $C_{L,0}^B = \frac{w_{MEA} \rho_L}{M_{MEA}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                               | mol.m <sup>-3</sup>                 | -                              |
| Viscosidade da solução de MEA                               | $\mu_L = \exp \left[ 0.16 C_{L,0}^B + 19.1 \exp \left( -\frac{298.3}{T} \right) \right]$                                                                                                                                                                                                                                                   | Pa.s                                | Marceiras et al. (2008)        |
| Coeficiente de difusividade do CO <sub>2</sub> na solução   | $D_{A,L} = D_{A,water} \left( \frac{\mu_{water}}{\mu_L} \right)^{0.8}$                                                                                                                                                                                                                                                                     | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>      | Versteeg and Van Swaaij (1988) |
| Coeficiente de difusividade do MEA na solução               | $D_{B,L} = \exp \left( -13.275 - \frac{2198.3}{T} - 7.8142 \times 10^{-5} C_{L,0}^B \right)$                                                                                                                                                                                                                                               | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>      | Snijder et al (1993)           |
| Número de Reynolds no líquido                               | $Re^L = \frac{\rho_L u_L d_{int}}{\mu_L}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | (-)                                 | -                              |
| Número de Prandtl no líquido                                | $Pr^L = \frac{\mu_L C_{P,L}}{\lambda_L}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | (-)                                 | -                              |
| Condutividade térmica do gás                                | $\lambda_G = 2.6 \times 10^{-2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>    | Wilke and Chang, 1995          |
| Condutividade térmica do líquido                            | $\lambda_L = 0.40$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>    | Danckwerts, 1979               |

|                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                        |                           |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Condutividade térmica da membrana         | $\lambda_M = 0.043$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$                                          | Izquierdo-Gil et al, 1999 |
| Capacidade calorífica do líquido          | $C_{P,H_2O} = 4185$<br>$C_{P,MEA} = 1411.264 + 4.7151T_L$<br>$C_{P,CO_2} = 983.240 + 0.2605T - \frac{1.86 \times 10^{-7}}{T_L^2}$<br>$C_{P,L} = (1 - wt)C_{P,H_2O} + wtC_{P,MEA}$<br>$+ wt(1 - wt) \left( 0.9198 \right.$<br>$+ 0.01369T_L$<br>$\left. + 69.6243 \frac{wt}{T_L^{1.5859}} \right)$                                                               | $\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$                                        | -                         |
| Capacidade calorífica do gás              | $\frac{C_{P,N_2}}{R} = 3.539 - 0.261 \times 10^{-3}T$<br>$+ 0.007 \times 10^{-5}T^2$<br>$+ 0.157 \times 10^{-8}T^3$<br>$- 0.099 \times 10^{-11}T^4$<br>$\frac{C_{P,CO_2}}{R} = 3.259 + 1.356 \times 10^{-3}T$<br>$+ 1.502 \times 10^{-5}T^2$<br>$- 2.374 \times 10^{-8}T^3$<br>$+ 1.056 \times 10^{-11}T^4$                                                     | $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$                                       | -                         |
| Calor de absorção                         | Para $\alpha < 0,55$<br>$\Delta H_r = (-2.798(\alpha^5) + 1.6545(\alpha^4)$<br>$- 0.1686(\alpha^3)$<br>$- 0.04535(\alpha^2)$<br>$+ 0.00839\alpha$<br>$+ 0.085017) \times 10^6$<br>Para $\alpha > 0,55$<br>$\Delta H_r = (-0.1256(\alpha^5) + 0.6377(\alpha^4)$<br>$- 1.2818(\alpha^3)$<br>$+ 1.2757(\alpha^2)$<br>$- 0.6319\alpha + 0.129077)$<br>$\times 10^7$ |                                                                        | -                         |
| Dimensões do trocador de calor            | Raio interno: $r1 = 0.05$<br>Raio externo: $r2 = 0.1$<br>Comprimento: $L_{HX} = 0.3$<br>Volume fase fria: $V_{HX}^c = \pi(r_2^2 - r_1^2)L_{HX}$<br>Volume fase quente: $V_{HX}^h = \pi(r_1^2)L_{HX}$                                                                                                                                                            | $\text{m}$<br>$\text{m}$<br>$\text{m}$<br>$\text{m}^3$<br>$\text{m}^3$ | -                         |
| Coeficiente global vezes área do trocador | $UA_{HX} = 450,3782$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\text{Wm}^2\text{K}^{-1}.\text{m}^2$                                  |                           |

Volume do  
tanque de  
solvente

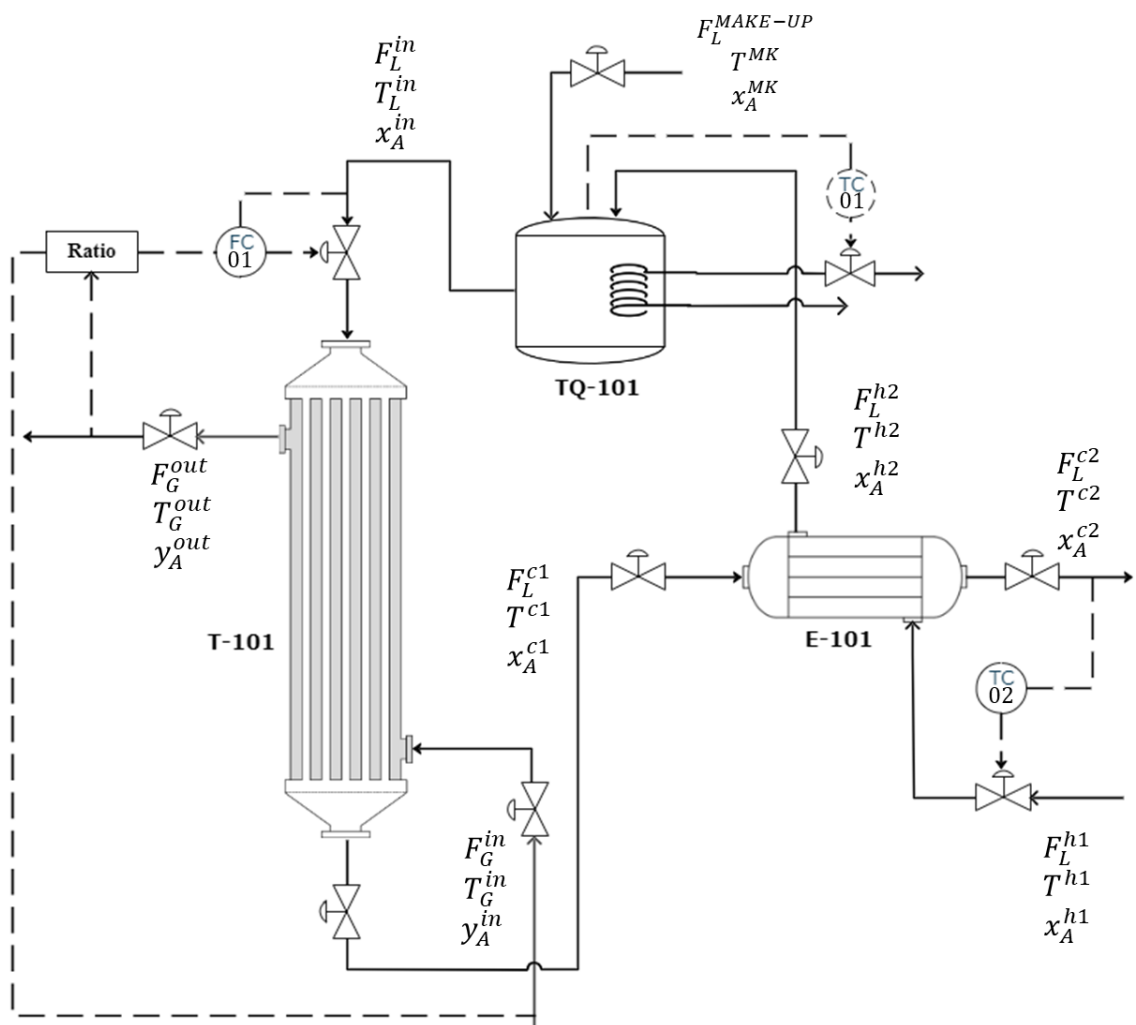
$$V_{bt} = 0.008$$

$\text{m}^3$

### 3.3 CONTROLE DO PROCESSO

A Figura 3.6 apresenta a proposta de controle para a planta de captura de Carbono, empregando contactores de membrana de fibra oca (HFMC), cuja unidade foi anteriormente apresentada na Figura 3.5.

Figura 3.6 - Planta de captura de carbono empregando HFMC.



Fonte: o autor.

De acordo com o Fluxograma da Figura 3.6, T-101 é o HFMC, TQ-101 é o tanque de solvente (*buffer tank*) e E-101 é trocador de calor de integração energética. Além disso, é

possível identificar na mesma Figura que os controladores *ratio*, CC, TC-01 e TC-02 controlam, respectivamente, as seguintes variáveis: taxa de captura de carbono ( $\% \theta$ ), temperatura do *buffer tank* ( $T_{bt}$ ), da temperatura de saída do solvente rico (*rich solvent*) ( $T^{C2}$ ).

O modelo de referência de planta para o controle PID e para o controle preditivo foi obtido através da linearização do processo em torno de um ponto de referência (utilizando série de Taylor), obtendo um modelo de espaço de estado linear.

### 3.3.1 Controle básico da unidade

A família de controladores PID é construída a partir de várias combinações dos termos proporcional, integral e derivativo, conforme necessário para cumprir os requisitos de desempenho específicos, sendo sua forma básica, conforme a Eq (3.47), que é um algoritmo PID ideal, também chamado de algoritmo ISA, não-interativo, forma padrão ou forma independente. Enquanto a Eq. (3.48) é a função de transferência do controlador PID na sua forma ideal (ÅSTRÖM, K. J & HÄGGLUND, 2006; ROHANI, 2017)

$$c(t) = c_0 + K_c e(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + K_c \tau_D \frac{de(t)}{dt} \quad (3.47)$$

$$\frac{C(s)}{E(s)} = K_c \left[ 1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right] \quad (3.48)$$

onde  $c(t)$  é o sinal de controle,  $c_0$  é o bias,  $K_c$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$  e são o ganho proporcional, a constante de tempo integral e a constante de tempo derivativa, respectivamente, e  $e(t) = y_{SP}(t) - y_{med}(t)$  é o *off-set*, erro de estado estacionário.

Uma desvantagem das Eqs. (3.47) e (3.48) é que uma mudança rápida no *setpoint* e, portanto, no  $e(t)$ , torna o termo derivativo muito grande e, assim, gera um salto no atuador. Uma das formas de eliminar o salto derivativo, que se tornou padrão para a maioria dos controladores comerciais, é fazer com que o modo derivativo se baseie no erro filtrado,  $e_f(t)$ , conforme a Eq. (3.49) (SEBORG et al, 2016; SMITH e CORRÍPIO, 2016). O erro filtrado é dado pela Eq. (3.50) e a nova equação do PID com redução do salto derivativo-proporcional é dada pela Eq. (3.51)

$$c(t) = c_0 + K_c e(t) + \frac{K_c}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + K_c \tau_D \frac{de_f(t)}{dt} \quad (3.49)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{de_f(t)}{dt}\right\} = \frac{s}{\alpha\tau_D s + 1} \quad (3.50)$$

$$\frac{C(s)}{E(s)} = K_c \left[ 1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D \frac{N}{1 + N \frac{1}{s}} \right] \quad (3.51)$$

A Tabela 3.9 apresenta as estratégias de controle, variáveis manipuladas (MV), variáveis controladas (PV).

Tabela 3.9 - Estratégias de controle da Figura 5.1

| Controlador | Estratégia de controle   | PV           | MV                                 |
|-------------|--------------------------|--------------|------------------------------------|
| CC          | <i>Ratio</i> (T-101)     | $\theta$ (%) | <i>Lean Solvent</i> ( $F_L^{in}$ ) |
| TC-01       | <i>Feedback</i> (TQ-101) | $T_{bt}$ (K) | Carga térmica ( $Q_{BT}$ )         |
| TC-02       | <i>Feedback</i> (E-101)  | $T^{h2}$ (K) | <i>Lean Solvent</i> ( $F_L^h$ )    |

### 3.3.2 Proposta de controlador preditivo

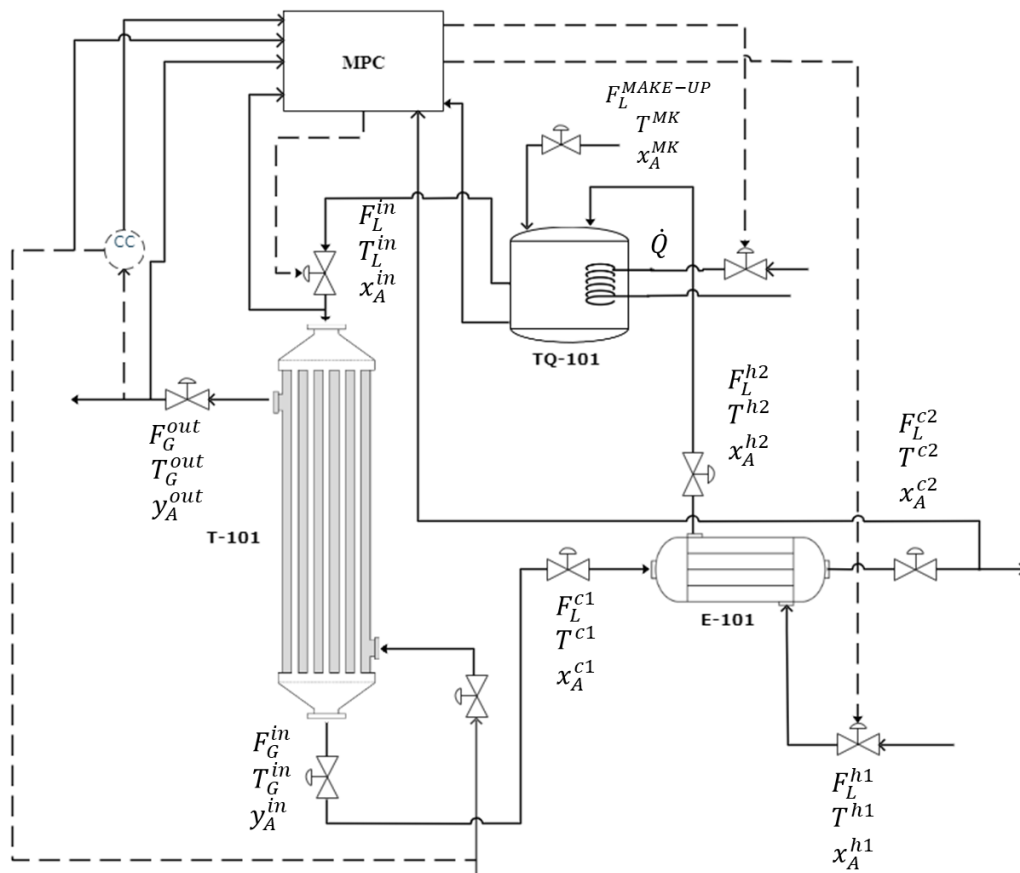
Os controladores MPC lineares, como o DMC, possuem uma estrutura relativamente simples e foram previamente estudados para plantas de captura pós-combustão (PCC) via absorção, por exemplo, os trabalhos de Zang et al. (2016) e Zang et al. (2018). Nesta estrutura, os controladores MPC de horizonte finito são normalmente considerados. Embora o Controle Preditivo de Horizonte Infinito (IHMP) tenha sido extensivamente estudado na literatura, existem poucas aplicações industriais deste tipo de algoritmo de controle (MARTIN et al., 2019; FORBES et al., 2015; LEE, 2011). No trabalho de MARTIN et al. (2019), um IHMP foi aplicado a uma Unidade de Destilação de Petróleo (CDU) existente de uma refinaria de petróleo. Pataro et al. (2022) propõe um controle preditivo de modelo de horizonte infinito nominalmente estável em malha fechada com ação *feedforward* implícita (IHMPFF) para sistemas estáveis e com atraso no tempo.

A vantagem potencial do IHMP sobre o MPC convencional é a estabilidade nominal do sistema em malha fechada, o que significa dizer que se o processo que está sendo controlado for perfeitamente representado pelo modelo linear considerado no controlador, então a malha fechada será estável não importa os parâmetros de sintonia adotados pelo controlador (ODLOAK, 2004). Isto não significa que o IHMP não exigirá uma sintonia adequada, mas o procedimento de sintonia pode ser mais fácil do que com o controlador de horizonte finito, ou o controlador pode tolerar uma sintonia mais agressiva. Mas, embora o modelo perfeito raramente seja encontrado na prática, a estabilidade nominal é uma propriedade desejável de

qualquer controlador a ser implementado na indústria (QIN E BADGWELL, 2003). Mesmo com alto desempenho e boas condições de estabilidade, o IHMPC podem declinar diante de condições de sistemas altamente não lineares. Para esses sistemas, o Controlador Preditivo de Modelo Não Linear (Nonlinear Model Predictive Control- NLMPC) e/ou o Controlador Adaptativo Preditivo baseado em Modelo (AMPC) podem apresentar desempenho superiores, tendo em vista o alto poder computacional em aplicações de tempo real (MACIEJOWSKI, 2002; PORFIRIO, 2011; LE SHA et al., 2023).

Assim, esse trabalho tem por objetivo aplicar algoritmos e analisar o desempenho de um controlador preditivo multivariável do tipo AQDMC, em substituição aos controladores do tipo PID (*ratio*, TC-01 e TC-02), propostos, inicialmente, para o processo da Figura 3.6. A proposta do controlador preditivo engloba um sistema 3 x 3, que enfoca as três principais variáveis do sistema, % CC,  $T_L^{in}$  e  $T^{C2}$ , conforme a Figura 3.7.

Figura 3.7 - Proposta de controle preditivo para a planta de captura de carbono via HFMC.



Fonte: o autor.

### 3.3.2.1 Controle de matriz de dinâmica em programação quadrática (QDMC)

Normalmente, o MPC é aplicado para sistemas lineares discretos no tempo, o qual apresenta a forma incremental e mais conveniente descrita pela Eq. (3.52) (MACIEJOWSKI, 2002); haja vista que o controlador passar a ser um controlador integral, eliminando o erro de estado estacionário (*offset*).

$$\begin{aligned} x(k+1) &= Ax(k) + B\Delta u(k) \\ y(k) &= Cx(k) \end{aligned} \quad (3.52)$$

O controlador expresso com lei de controle em função de posição é um MPC proporcional, podendo apresentar desvio permanente (*offset*) entre o *setpoint* e a variável de processo (CAMACHO, 1998). Assim, a forma da Eq. (5.52) é mais adequada para um caso real, no caso de o estado estacionário não ser exatamente conhecido, tendo em vista que existem distúrbios não medidos ou ganhos não medidos. Sabendo que  $x(k) \in \mathbb{R}^n$ ,  $u(k) \in \mathbb{R}^n$  e  $y(k) \in \mathbb{R}^n$  denotam, respectivamente, os estados, entradas e as saídas do sistema. A, B e C são matrizes com dimensões adequadas, denominadas, respectivamente, de matriz de estado, matriz de entrada e matriz de saída.

A função objetivo ou função custo de um controlador MPC tradicional tem a seguinte forma (MACIEJOWSKI, 2002):

$$J_k = \sum_{j=0}^{np} e^T(k+j)Qe(k+j) + \sum_{j=0}^{m-1} \Delta u^T(k+j)R\Delta u(k+j) \quad (3.53)$$

sendo,

$$\begin{aligned} e(k+j) &= y(k+j) - y^{sp} \\ \Delta u(k+j) &= u(k+j) - u(k+j-1) \end{aligned}$$

onde  $e(k+j) = y(k+j) - y^{sp}$ , que é erro entre o valor desejado  $y^{sp}$  e a previsão da saída,  $y(k+j)$ , levando em consideração os efeitos das futuras ações de controle;  $y^{sp}$  é a referência de saída (o *setpoint*),  $np$  e  $m$  são, respectivamente, o horizonte de predição e o horizonte de controle. Já  $Q \in \mathbb{R}^{ny \times ny}$  e  $R \in \mathbb{R}^{nu \times nu}$  são matrizes positivas definidas que representam, respectivamente, as ponderações nos estados e controle.

Ao assumir o modelo definido pelas Eqs. (3.52) e (3.53) a função custo, apresentada na (3.53), pode ser colocada na seguinte forma (PORFIRIO, 2011):

$$\begin{aligned} J_k &= \{[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + \bar{B}\Delta u\}^T Q_{Hp} \{[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + \bar{B}\Delta u\} \\ &\quad + \Delta u^T R_m \Delta u \end{aligned} \quad (3.54)$$

onde,

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \begin{bmatrix} C \\ CA \\ CA^2 \\ \vdots \\ CA^{np} \end{bmatrix}, \bar{A} \in \mathbb{R}^{np.ny \times nx} \\ \bar{B} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ CB & 0 & \cdots & 0 \\ CAB & CB & \cdots & 0 \\ CA^{np-1}B & CA^{np-2}B & \cdots & CA^{np-m}B \end{bmatrix} \\ \bar{y}^{sp} &= \begin{bmatrix} y^{sp} \\ y^{sp} \\ \vdots \\ y^{sp} \end{bmatrix} y^{sp} \in \mathbb{R}^{np.ny} \\ \Delta u &= [\Delta u(k)^T \dots \Delta u(k+m-1)^T]^T \\ Q_{np} &= \text{diag}(\underbrace{Q \dots Q}_{np}), Q_{np} \in \mathbb{R}^{np.ny \times ny} \\ R_m &= \text{diag}(\underbrace{R \dots R}_m), R_m \in \mathbb{R}^{m.nu \times nu}\end{aligned}$$

Desenvolvendo a função objetivo da eq. (3.54), tem-se:

$$\begin{aligned}J_k &= \{[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + \bar{B}\Delta u\}^T Q_{Hp} \{[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + \bar{B}\Delta u\} + \Delta u^T R_m \Delta u \\ J_k &= Q_{Hp} [[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T \bar{B}\Delta u \\ &\quad + (\bar{B}\Delta u)^T [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + (\bar{B}\Delta u)^T \bar{B}\Delta u] + \Delta u^T R_m \Delta u\end{aligned} \quad (3.55)$$

Assim,

$$\begin{aligned}(\bar{B}\Delta u)^T [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] &= [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T \bar{B}\Delta u \\ J_k &= Q_{Hp} [[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] + 2[\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T \bar{B}\Delta u \\ &\quad + (\bar{B}\Delta u)^T \bar{B}\Delta u] + \Delta u^T R_m \Delta u\end{aligned} \quad (5.10)$$

Sendo:

$$\begin{aligned}H &= [(\bar{B})^T Q_{Hp} \bar{B} + R_m] \\ c_f &= [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T Q_{Hp} \bar{B} \\ c &= [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}]^T [\bar{A}x(k) - \bar{y}^{sp}] \\ \bar{A} &= \begin{bmatrix} C \\ CA \\ CA^2 \\ \vdots \\ CA^{np} \end{bmatrix}, \bar{A} \in \mathbb{R}^{np.ny \times nx}\end{aligned}$$



$$\bar{B} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ CB & 0 & \cdots & 0 \\ CAB & CB & \cdots & 0 \\ CA^{np-1}B & CA^{np-2}B & \cdots & CA^{np-m}B \end{bmatrix}$$

$$\bar{y}^{sp} = \begin{bmatrix} y^{sp} \\ y^{sp} \\ \vdots \\ y^{sp} \end{bmatrix} y^{sp} \in \mathbb{R}^{np.ny}$$

$$\Delta u = [\Delta u(k)^T \dots \Delta u(k+m-1)^T]^T$$

$$Q_{np} = \text{diag}(\underbrace{Q \dots Q}_{np}), Q_{np} \in \mathbb{R}^{np.ny \times ny}$$

$$R_m = \text{diag}(\underbrace{R \dots R}_m), R_m \in \mathbb{R}^{m.nuxnu}$$

Logo, a função custo escrita da seguinte forma quadrática:

$$J_k = \Delta u_k^T H \Delta u_k + 2c_f^T \Delta u_k + c \quad (3.56)$$

Sujeita às seguintes restrições de entradas:

$$\bar{u}(k+j) = \bar{u}(k) + N\Delta u \quad (3.57)$$

$$\bar{u}(k+j) \leq u_{max}$$

$$\bar{u}(k) + N\Delta u \leq u_{max} \quad (3.58)$$

$$N\Delta u - (u_{max} - \bar{u}(k)) \leq 0$$

$$\bar{u}(k+j) \geq u_{min}$$

$$\bar{u}(k) + N\Delta u \geq u_{min} \quad (3.59)$$

$$(-N)\Delta u - (-u_{max} + \bar{u}(k)) \leq 0$$

As restrições, Eqs. de (3.57) a (3.59), assumem a seguinte forma matricial:

$$AX - b \leq 0 \quad (3.60)$$

Sujeita às seguintes restrições de saídas:

$$y = CAx + CB\Delta u \quad (3.61)$$

$$y_{max} \geq y$$

$$y_{max} \geq CAx + CB\Delta u \quad (3.62)$$

$$(CB)\Delta u - (y_{max} - CAx) \leq 0 \quad (3.63)$$

Agora,

$$y(k) = CAx + CB\Delta u \quad (3.64)$$

$$y_{min} \leq y \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} y_{min} &\leq CAx + CB\Delta u \\ (-CB)\Delta u - (-y_{min} + CAx) &\leq 0 \end{aligned} \quad (3.66)$$

Dessa forma,

$$\begin{bmatrix} I \\ -I \\ N \\ -N \\ CB \\ -CB \end{bmatrix} \Delta u - \begin{bmatrix} \Delta u \\ -\Delta u \\ u_{max} - \bar{u}(k) \\ (-u_{min} + \bar{u}(k)) \\ (y_{max} - CAx) \\ (-y_{min} + CAx) \end{bmatrix} \leq 0 \quad (3.67)$$

Dessa forma, o QDMC tradicional é baseado na solução do seguinte problema de otimização:

$$\min_{\Delta u_k} J_k = \Delta u_k^T H \Delta u_k + 2c_f^T \Delta u_k + c \quad (3.68)$$

Sujeita a:

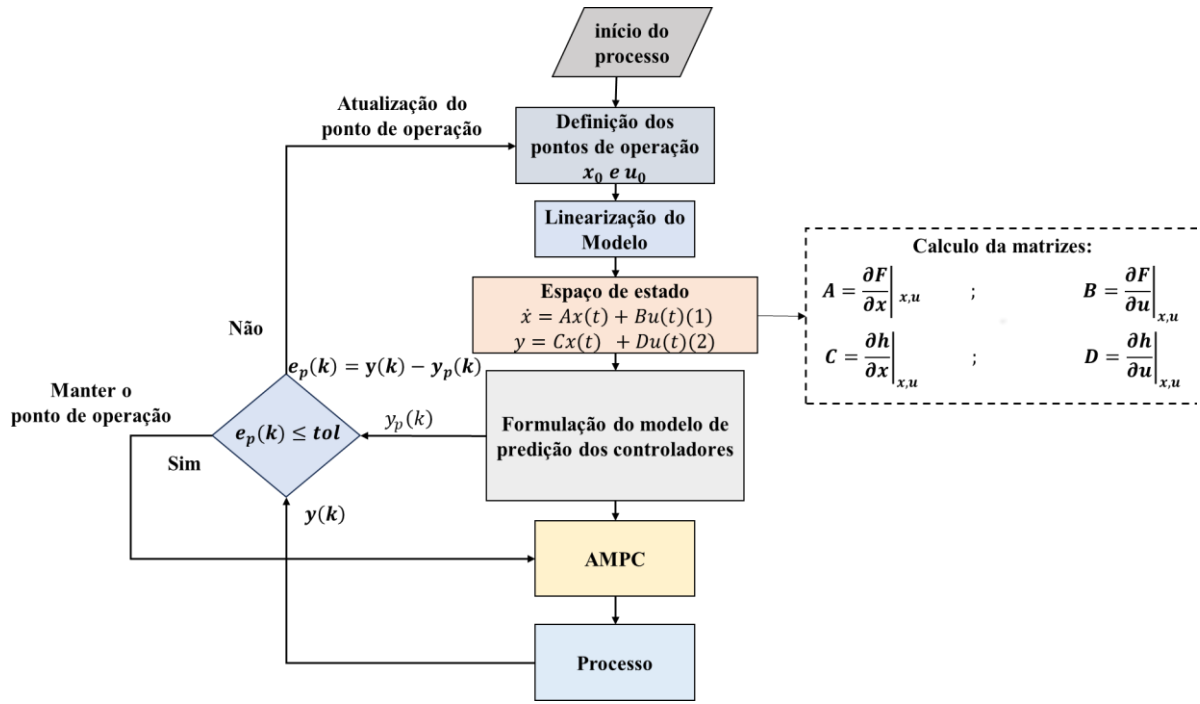
$$\begin{bmatrix} I \\ -I \\ N \\ -N \\ CB \\ -CB \end{bmatrix} \Delta u - \begin{bmatrix} \Delta u \\ -\Delta u \\ u_{max} - \bar{u}(k) \\ (-u_{min} + \bar{u}(k)) \\ (y_{max} - CAx) \\ (-y_{min} + CAx) \end{bmatrix} \leq 0 \quad (3.69)$$

### 3.3.2.2 Controlador Adaptativo de Matriz Dinâmica Quadrática (AQDMC)

A partir do QDMC convencional, foi formulado o um controlador adaptativo baseado em linearizações sucessivas, o Controlador Adaptativo Baseado em Matriz Dinâmica formulado em programação Quadrática (AQDMC). O uso do controle preditivo adaptativo com linearização sucessiva é poderosa ferramenta e, em alguns casos, demonstrou ser mais preciso e computacionalmente mais eficiente do que o MPC não linear. Por isso, aqui será empregado o método de aproximação sucessiva (PRAMUDITHA et al., 2019), tal que a Eq. (3.68), sujeita às restrições da Eq. (3.69), é formulada de tal maneira que as matrizes A, B, C e D, da eq. (3.70), são atualizadas a cada instante de tempo discreto  $k$ .

$$\begin{aligned} x(k+j) &= A(k)x(k) + B(k)u(k) + E(k)d(k) \\ y(k+j) &= C(k)x(k) \end{aligned} \quad (3.70)$$

Figura 3.8 - Algoritmo do MPC adaptativo empregando o método de linearização sucessivas.



Fonte: o autor

A sintonia dos algoritmos de MPC convencionais e adaptativos foi realizada *off-line*, considerando as seguintes recomendações (SEBORG et al., 2016; ULUSOY, 2018):

- Admitir  $N$  normalmente maior ou igual ao tempo de estabilização em malha aberta, que é igual ao tempo para a resposta ao degrau em malha aberta estar 99% completa;
- Com  $T$  e  $N$ , calcular  $\Delta t$  pela Eq. (3.71);

$$\Delta t = \frac{T_e}{N} \quad (3.71)$$

- Quanto ao horizonte de predição ( $R$ ), Eq. (3.72);

$$P \geq \frac{T_e}{\Delta t} \quad (3.72)$$

- Uma estimativa de  $L$ , horizonte de controle, recomenda-se estar entre 1/10 e 1/5 do horizonte de predição Eq. (3.73):

$$\frac{P}{5} \geq m \leq \frac{P}{10} \quad (3.73)$$

As restrições assumidas seguem abaixo:

$$[\Delta MV1_{MAX} \ \Delta MV2_{MAX} \ \Delta MV3_{MAX}] = [1, 10^{-6} \ 1, 10^{-6} \ 10]^T \quad (3.74)$$

$$0 < Q_L < 2,6667 \times 10^{-4} \quad (3.75)$$

$$0 < F_L^h < 1.6667 \times 10^{-4} \quad (3.76)$$

$$0 < Q_{BT} < 10^4 \quad (3.77)$$

$$0 < \theta < 100 \quad (3.78)$$

$$0 < T^{c2} < 500 \quad (3.79)$$

$$0 < T_{BT} < 500 \quad (3.80)$$

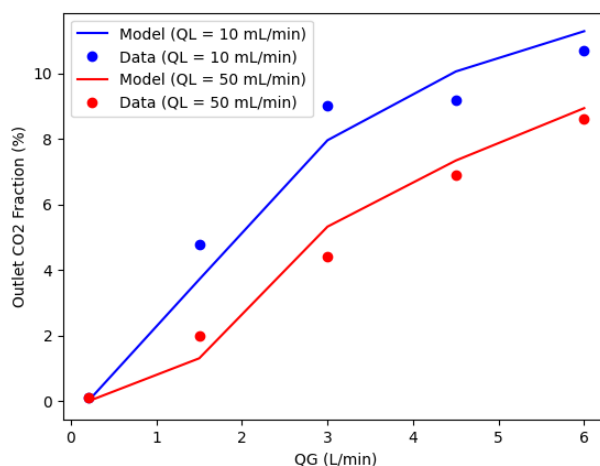
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MODELO DO HFMC ISOTÉRMICO

#### 4.1.1 Validação do modelo

Os dados fornecidos por Kimball et al. (2014) foram utilizados para comparar com o comportamento do modelo em escala laboratorial (usando especificações de laboratório da Tabela 3.1). A comparação foi avaliada tomando fração de  $\text{CO}_2$  de saída (%) no gás para diferentes vazões de gás ( $Q_G$ ) para duas vazões de líquido ( $Q_L$ ) diferentes. A Figura 4.1 compara os resultados teóricos e experimentais em escala de laboratório para vazões de gás de 0,2 a 6,0 L/min e vazões de líquido de 10 (azul) e 50 mL/min (vermelho).

Figura 6.1 – Resultados da validação.



Fonte: o autor

Os perfis da Figura 4.1 demonstram uma concordância aceitável entre os resultados da simulação e os dados experimentais utilizados, apresentando coeficiente de correlação  $R^2 > 0,95$  para ambos os casos. O comportamento de simulação do  $\text{CO}_2$  à medida que o  $Q_G$  varia segue o padrão experimental, conforme esperado, para ambos os valores de  $Q_L$ . O modelo mostrou a capacidade de prever o comportamento da absorção de  $\text{CO}_2$  pós-combustão em solução de MEA utilizando um HFMC, portanto está validado para ser utilizado nas análises pretendidas neste trabalho.

#### 4.1.2 Condições de simulação

A seguir, é estudada a dinâmica da planta de captura de carbono. O modelo foi submetido a perturbações nas condições de operação provenientes da usina à montante. As condições iniciais são apresentadas na Tabela 4.1, e o estado estacionário alcançado nestas condições foi posteriormente utilizado como caso base para analisar a dinâmica da planta.

Tabela 4.1 – Parâmetros de simulação

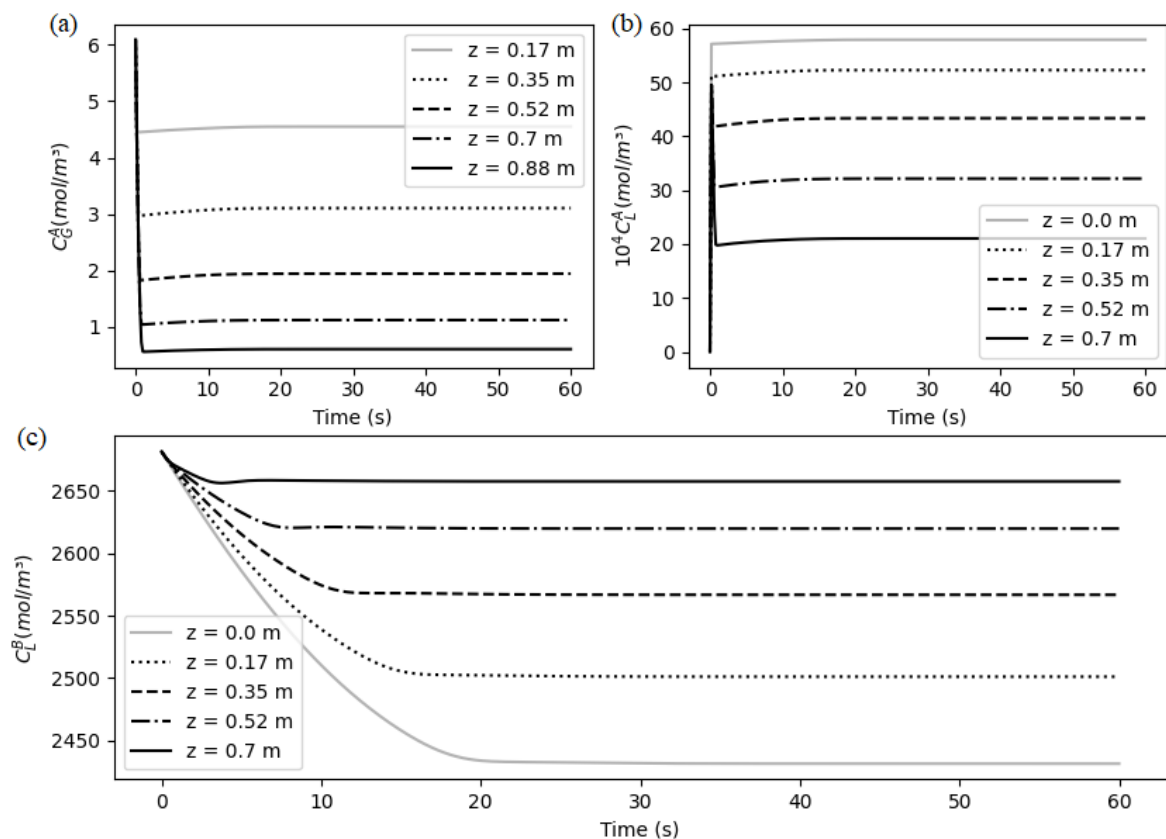
| Parâmetros                                          | Valor ou expressão                          | Unidades                                                |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Pressão de operação                                 | $P = 1.05 \times 10^5$                      | Pa                                                      |
| Temperatura de operação                             | $T = 300.15$                                | K                                                       |
| Vazão volumétrica de gás                            | $Q_G^{in} = 2,78 \times 10^{-3}$            | $\text{m}^3\text{s}^{-1}$                               |
| Vazão volumétrica de líquido                        | $Q_L = 5,56 \times 10^{-5}$                 | $\text{m}^3\text{s}^{-1}$                               |
| Fração molar de entrada de $\text{CO}_2$ no gás     | $y_A^{in} = 0.15$                           | -                                                       |
| Fração molar de entrada de $\text{N}_2$ no gás      | $y_{N_2}^{in} = 1 - y_A^{in}$               | -                                                       |
| Concentração de entrada de $\text{CO}_2$ no gás     | $C_{G,0}^A = y_A^0 \frac{P}{RT}$            | $\text{mol.m}^{-3}$                                     |
| Concentração de entrada de $\text{CO}_2$ no líquido | $C_{L,0}^A = 0$                             | $\text{mol.m}^{-3}$                                     |
| Fração mássica de MEA                               | $w_{MEA} = 0.3$                             | -                                                       |
| Concentração de entrada de MEA livre no líquido     | $C_{L,0}^B = \frac{w_{MEA}\rho_L}{M_{MEA}}$ | $\text{mol.m}^{-3}$                                     |
| <i>Lean loading</i> de $\text{CO}_2$                | $\alpha_0 = 0,218$                          | $\text{mol}_{\text{CO}_2}.\text{mol}_{\text{MEA}}^{-1}$ |
| Número de pontos discretizados no espaço            | $N = 100$                                   | -                                                       |
| Tortuosidade da membrana                            | $\tau = 1.0$                                | -                                                       |
| Fração de molhamento dos poros                      | $e_p = 0.05$                                | -                                                       |

#### 4.1.3 Comportamento do sistema

O comportamento dinâmico do contator de membrana para as condições iniciais fornecidas (Tabela 4.1) é mostrado na Figura 4.2, como solução das equações das concentrações de  $\text{CO}_2$  (a) no casco (fase gasosa), (b) no lúmen das fibras (fase líquida) e (c) na concentração de MEA livre no líquido, onde apenas cinco pontos do espaço discretizado foram selecionados para visualização. Pode-se observar que o sistema alcança o estado estacionário em torno dos 30 segundos. As Figuras 4.2 (a) e (b) mostram o comportamento do soluto nas fases gasosa e líquida, respectivamente, onde apresentam uma tendência semelhante e espelhada: ambos sofrem inicialmente uma mudança abrupta, o que representa um pico no fluxo molar de  $\text{CO}_2$ , seguido por um aumento suave, até atingir o estado estacionário. Assim que a quantidade de

CO<sub>2</sub> na fase gasosa migra instantaneamente para a fase líquida, a reação química começa a consumir tanto CO<sub>2</sub> livre quanto MEA livre na corrente de líquido, e esta diminuição na concentração de MEA livre, mostrada na Figura 4.2, ocasiona em um decréscimo também no fluxo molar total de CO<sub>2</sub>. Esta redução explica o crescimento suave nos perfis de concentração de CO<sub>2</sub> e deixa claro que a reação química também controla o processo.

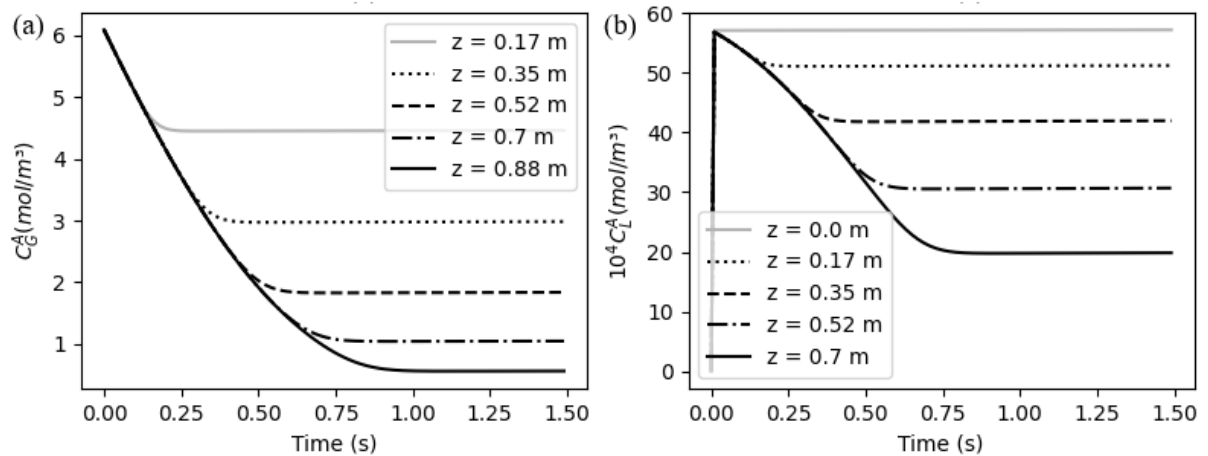
Figura 4.2 – Comportamento das concentrações



Fonte: o autor

Uma aproximação dos perfis de CO<sub>2</sub> nos primeiros instantes pode ser vista na Figura 4.3. Os perfis de concentração na fase gasosa, mostrados na Figura 4.1(a), seguem um padrão esperado, diminuindo uniformemente em cada ponto do espaço, enquanto a concentração no líquido, mostrada na Figura 4.1(b), sofre um crescimento imediato, pois foi considerada inicialmente zero e o rápido processo de transferência de massa faz com que uma pequena quantidade de soluto surja na fase líquida. Uma parte desse CO<sub>2</sub> no líquido começa a ser consumida instantaneamente pela reação química.

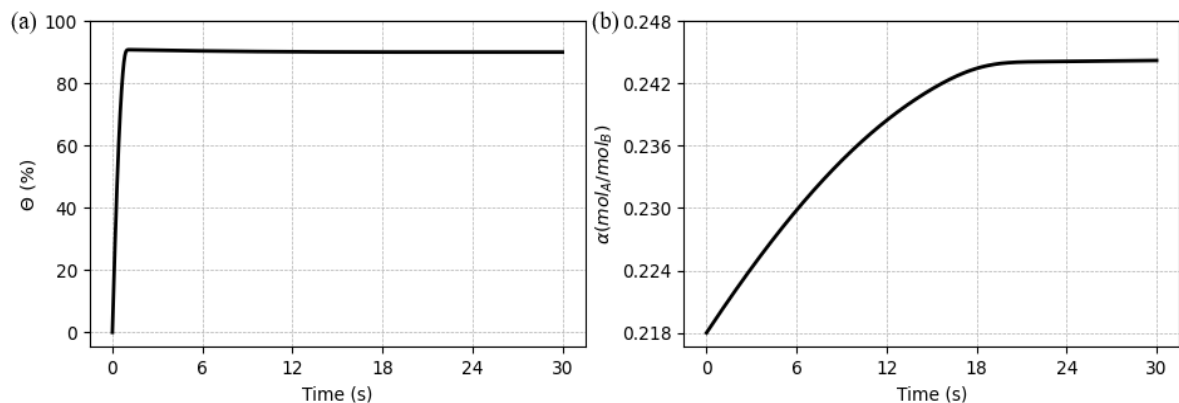
Figura 4.3 – Perfis iniciais de concentração de CO<sub>2</sub>



Fonte: o autor

Através dos resultados também foi possível obter os perfis da razão de captura de CO<sub>2</sub> e do *loading* de CO<sub>2</sub> na saída do HFMC, conforme mostrado na Figura 4.4(a) e (b), respectivamente. É possível observar que a razão de captura possui um padrão muito semelhante à concentração na fase gasosa (de forma invertida), crescendo rapidamente e sofrendo uma diminuição suave após um pico, até estabilizar. Isso ocorre porque o gradiente de concentração é maior nos instantes iniciais, fazendo com que o fluxo de CO<sub>2</sub> atinja um ponto de máximo e diminua devido ao desempenho da reação química. Por outro lado, o *rich loading* de CO<sub>2</sub> demonstra um padrão suave, tal como o comportamento da concentração de MEA livre, mas também seguindo uma tendência espelhada.

Figura 4.4 – Perfis de razão de captura e *rich loading*



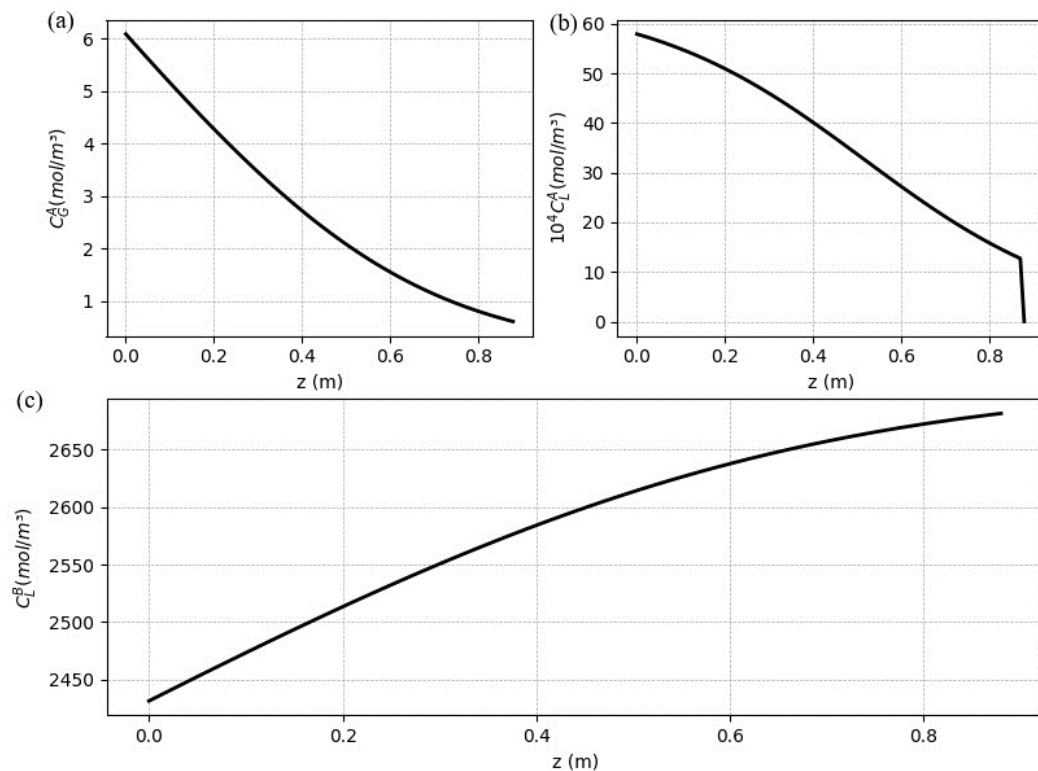
Fonte: o autor

#### 4.1.4 Resultados do estado estacionário



Os perfis de estado estacionário são necessários para entender para onde vai o processo e o que está acontecendo ao longo das fibras. Portanto, os perfis ao longo das fibras são mostrados na Figura 4.5, para a concentração de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa (a) e líquida (b), e a concentração de MEA livre no líquido (c). Espera-se que o perfil de concentração no gás diminua a partir da entrada ( $z=0$ ), à medida que o  $\text{CO}_2$  migra do gás para o líquido. Assim que a corrente de solvente entra no sistema isenta de  $\text{CO}_2$ , a concentração de soluto aumenta rapidamente e permanece crescendo ao longo de  $z$  (partindo de  $z=0,88$ ), embora a concentração de MEA livre comece a diminuir a partir de  $z=0,88$ , devido ao consumo pela reação química,

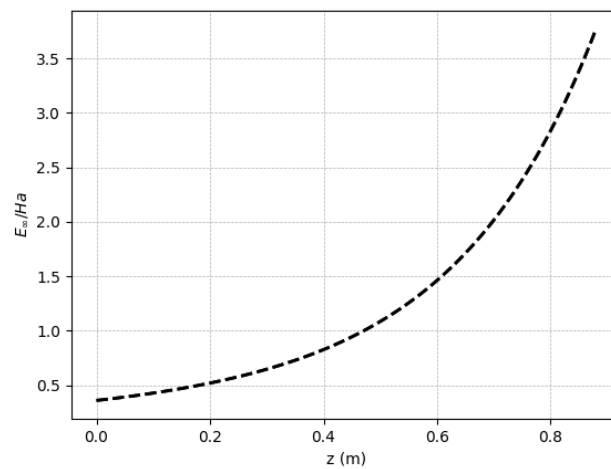
Figura 4.5 – Perfil do sistema em estado estacionário



Fonte: o autor

O regime de reação rápida pode ser confirmado pelo perfil da razão entre o número de Hatta ( $Ha$ ) e o fator de aumento assintótico ( $E_\infty$ ) ao longo do comprimento da membrana (regime de estado estacionário), conforme mostrado na Figura 4.6. Tendo em vista que os valores se situam entre 0,2 e 5, podemos concluir, conforme Tabela 3.4, que a reação é caracterizada como rápida e de segunda ordem, onde tanto a transferência de massa quanto a reação química possuem contribuição significativa.

Figura 4.6 – Perfil do regime da reação



Fonte: o autor

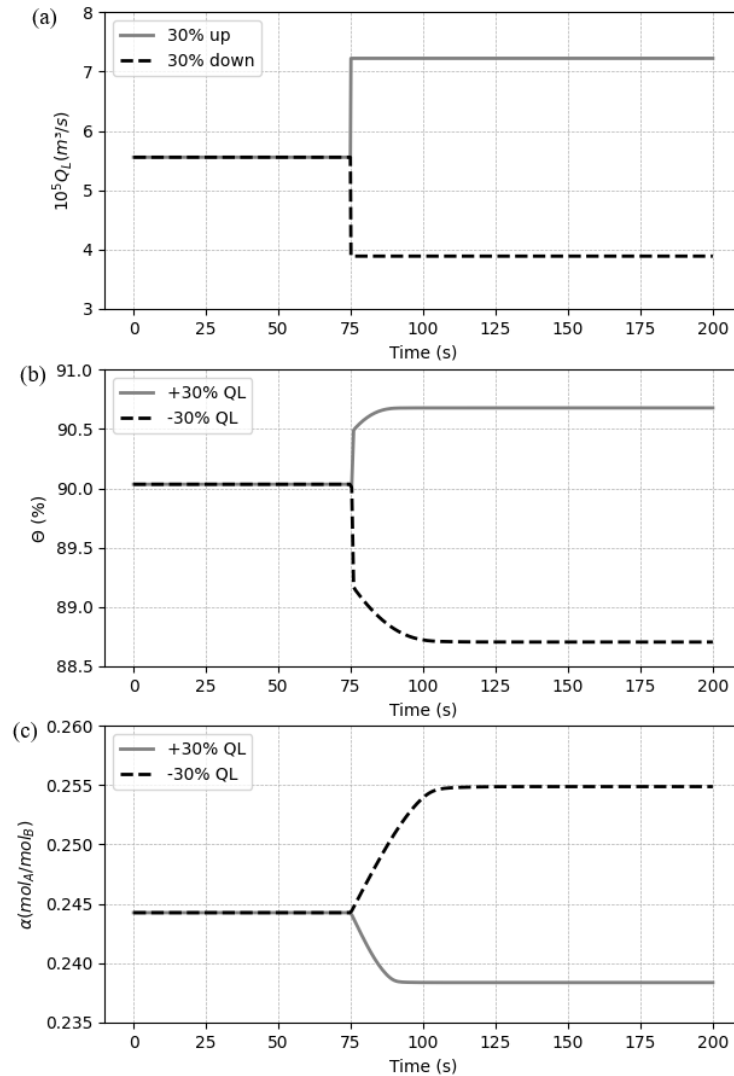
#### 4.1.5 Respostas dinâmicas frente a perturbações

Para verificar a eficácia do modelo dinâmico, foram projetadas algumas perturbações, utilizando funções degrau e pulso, considerando os valores de estado estacionário alcançados na seção anterior como caso base. As variáveis de entrada escolhidas estão distribuídas em quatro casos distintos: distúrbios na vazão do líquido (caso 1); distúrbios na vazão do gás (caso 2); distúrbios na composição do  $\text{CO}_2$  de entrada (caso 3); e distúrbios no *lean loading* de  $\text{CO}_2$  (caso 4).

##### *Caso 1 - Distúrbios na vazão do líquido*

No caso 1, foi realizada uma perturbação de uma vazão de líquido de  $\pm 30\%$  do valor da Tabela 4.1, conforme a Figura 4.7(a), e as respostas dinâmicas foram analisadas. Os resultados do teste dinâmico para essas mudanças são mostrados na Figura 4.7 (b) e (c).

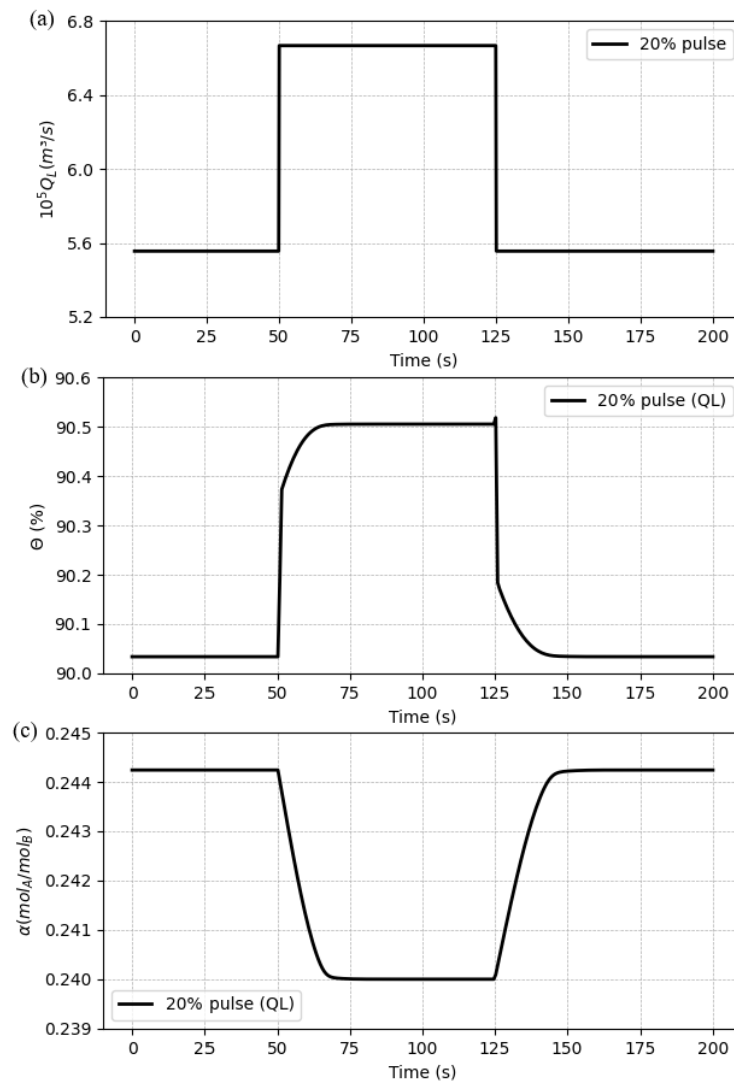
Figura 4.7 – Respostas às perturbações em degrau na vazão do líquido



Fonte: o autor

Para verificar como  $Q_L$  apresentaria uma mudança dinâmica na amplitude de um sinal de um valor base para um valor superior ou inferior, seguido de um rápido retorno ao valor de base, foi implementado um sinal de pulso. O pulso foi configurado com período de 75 segundos e amplitude de 20% do valor inicial. O pulso e as respostas são mostrados na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Respostas à perturbação pulso na vazão de líquido



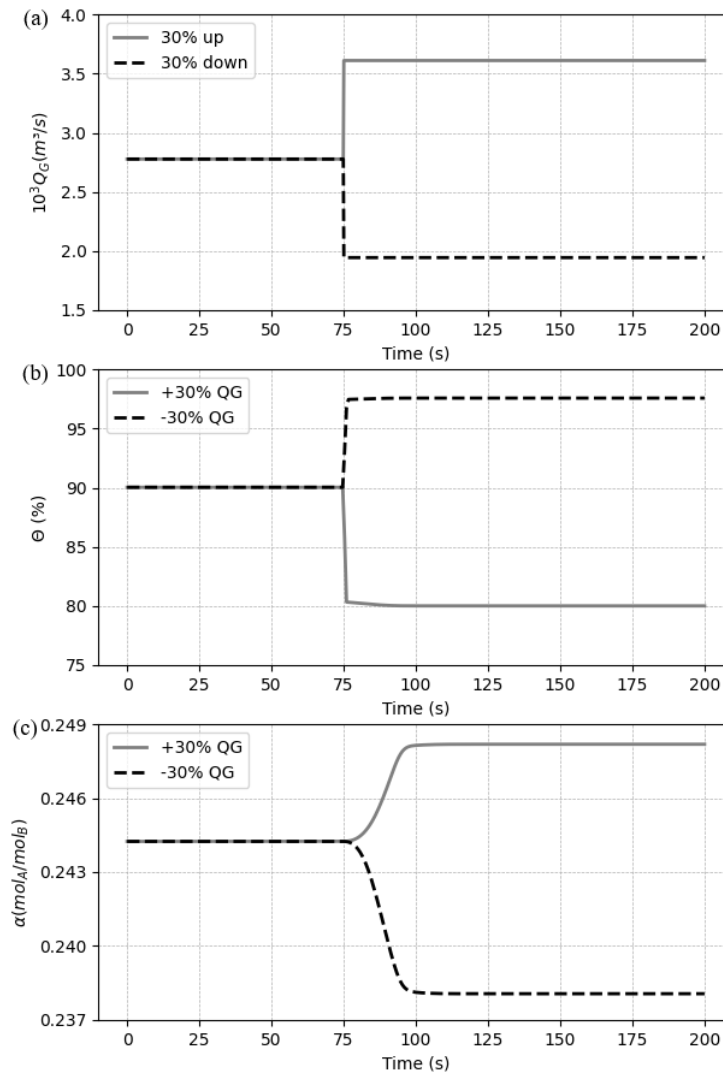
Fonte: o autor

De acordo com a Figura 4.8, o modelo se mostra estável à medida que as variáveis atingem outro estado estacionário e voltam ao estado anterior após o pulso. O comportamento das curvas segue o padrão esperado visto nas mudanças de degrau para ambas as variáveis.

### Caso 2 - Disturbances in the gas flow rate

Similarmente ao caso anterior, é projetada uma resposta ao degrau ( $\pm 30\%$ ) para a vazão dos gases de combustão e analisado o comportamento dinâmico do sistema. As respostas de desempenho transiente para o caso 2 são mostradas na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Respostas às perturbações em degrau na vazão do gás



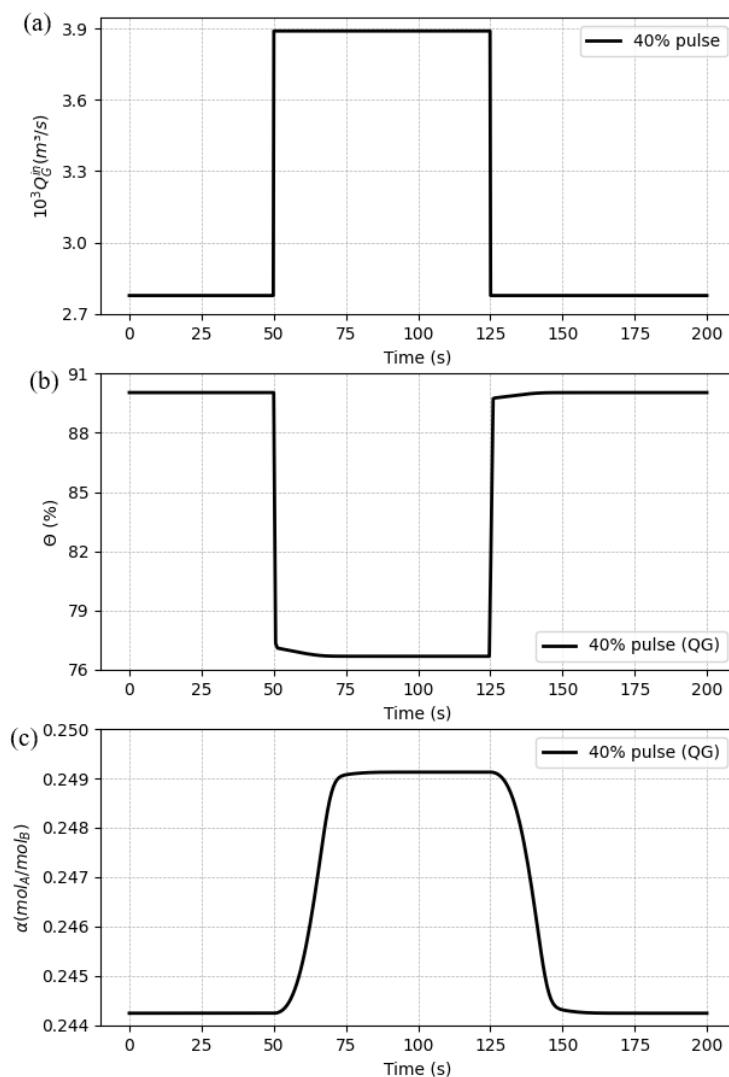
Fonte: o autor

Conforme mostrado na Figura 4.9, a taxa de captura de CO<sub>2</sub> tem uma resposta mais rápida em comparação com o *loading* de CO<sub>2</sub> e, após uma curva acentuada, atinge o estado estacionário. No entanto, o *loading* começa a mudar significativamente logo após a mudança brusca na taxa de captura e segue suavemente até o ponto estacionário. Como o distúrbio é aplicado à corrente gasosa e a razão de captura de CO<sub>2</sub> é calculada com base na concentração na fase gasosa, espera-se que esta variável sofra primeiramente a variação, mas só se estabilize quando a fase líquida atingir o estado permanente. A Figura 4.9(b) mostra que, ao aumentar a vazão de gás, a taxa de captura sofre uma variação negativa, o que pode ser explicado porque a quantidade de gás, e consequentemente a quantidade de CO<sub>2</sub>, aumenta no sistema, o que possui a mesma quantidade de solvente para tratar a nova corrente de gás, reduzindo a capacidade do

sistema de capturar o soluto. O inverso ocorre quando a taxa diminui e a razão de captura aumenta. Para o *loading*, o mesmo aumenta assim que mais CO<sub>2</sub> entra no sistema e diminui quando o gás é reduzido. Esse comportamento ocorre porque, embora a capacidade do sistema de capturar a mesma proporção de CO<sub>2</sub> de antes seja afetada, o incremento na taxa de gás permite que uma maior quantidade de soluto migre para o líquido, apresentando uma tendência inversa para o decréscimo. Pode-se observar também que, diferentemente do caso 1, a variação na vazão do gás afeta as variáveis em proporções distintas: ao aumentar, a razão de captura é mais afetada que o carregamento, e o inverso acontece quando a entrada é diminuída.

Além disso, foi definido um sinal de pulso para este caso, considerando uma amplitude de 40% e um período de tempo de 75 segundos, iniciando no instante de 50 segundos. O perfil do pulso e as respostas nas variáveis do processo são mostrados na Figura 4.10(a), (b) e (c).

Figura 4.10 – Respostas à perturbação pulso na vazão de líquido



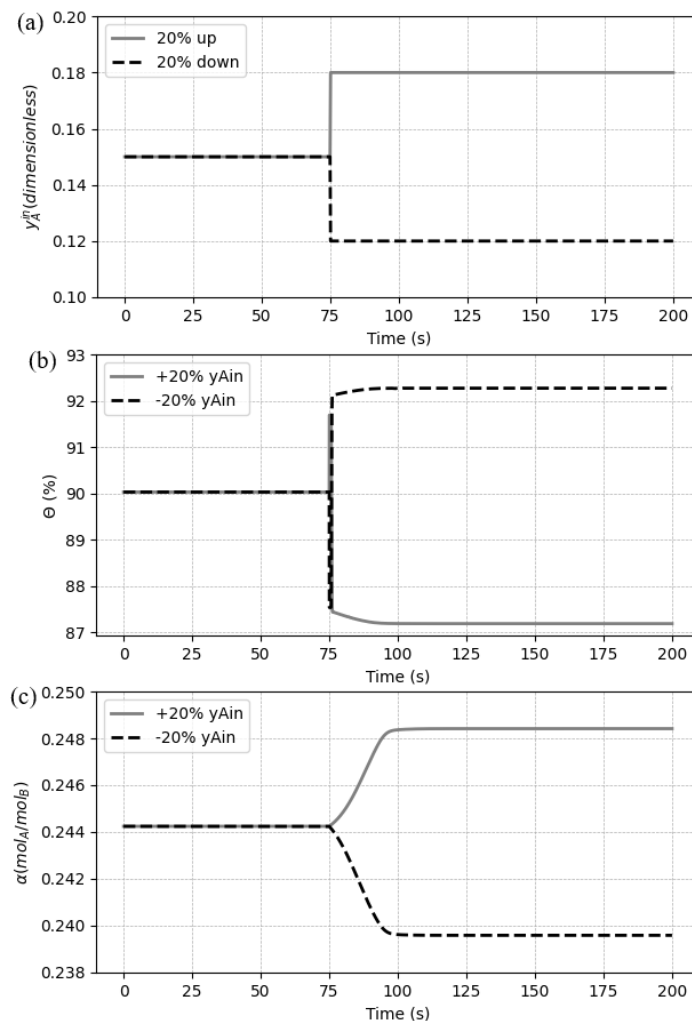
Fonte: o autor

Os padrões de resultados seguem o comportamento das mudanças de degrau, onde a taxa de captura tem uma mudança mais acentuada (Figura 4.10(b)), se comparada ao *loading* (Figura 4.10(b)), que tem uma mudança suave contra os distúrbios, apesar de o primeiro demorar mais para se estabilizar. O modelo mostrou-se estável frente à variação da vazão do gás.

### Caso 3 - Distúrbios na composição de $\text{CO}_2$

O terceiro caso simula uma perturbação na composição molar do  $\text{CO}_2$  no gás de combustão ( $y_A^{in}$ ). Um degrau de +20% do valor inicial foi comparado a um degrau de -20%, como mostrado na Figura 4.11(a). As respostas dinâmicas para  $\theta$  e  $\alpha_{rich}$  podem ser observadas na Figura 4.11 (b) e (c), respectivamente.

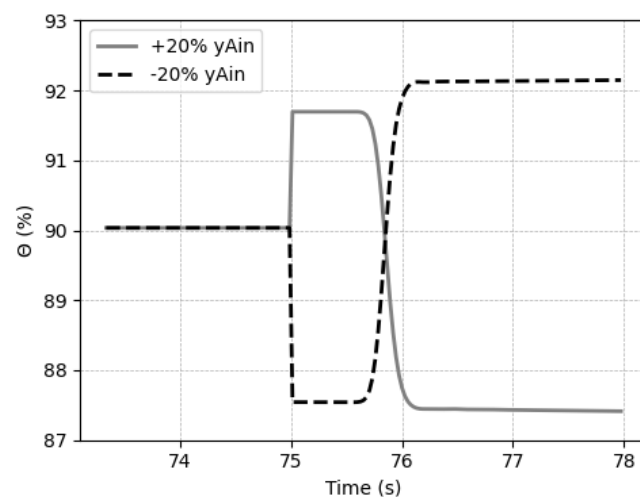
Figura 4.11 – Respostas às perturbações em degrau na composição de  $\text{CO}_2$



Fonte: o autor

A resposta o *loading* de CO<sub>2</sub> possui uma resposta bem definida para ambas as mudanças, alcançando a estabilidade após uma mudança suave, aumentando com a maior quantidade de soluto no sistema e diminuindo com a menor (Figure 4.11 (c)). Por outro lado, perturbar  $y_A^{in}$  faz com que a taxa de captura de CO<sub>2</sub> sofra uma alteração imediata, conforme a Eq. (3.11), e então continue variando com a composição de saída do soluto ( $y_A^{out}$ ). Este comportamento é confirmado na Figura 4.11(b) para ambos os distúrbios ( $\pm 20\%$ ), onde  $\theta$  também apresenta uma característica de resposta inversa, respondendo inicialmente na direção oposta à resposta final. A Figura 4.12 mostra o que acontece no instante em que ocorre a perturbação.

Figura 4.12 - Resposta ampliada da taxa de captura de CO<sub>2</sub> em relação às mudanças na fração molar de CO<sub>2</sub>



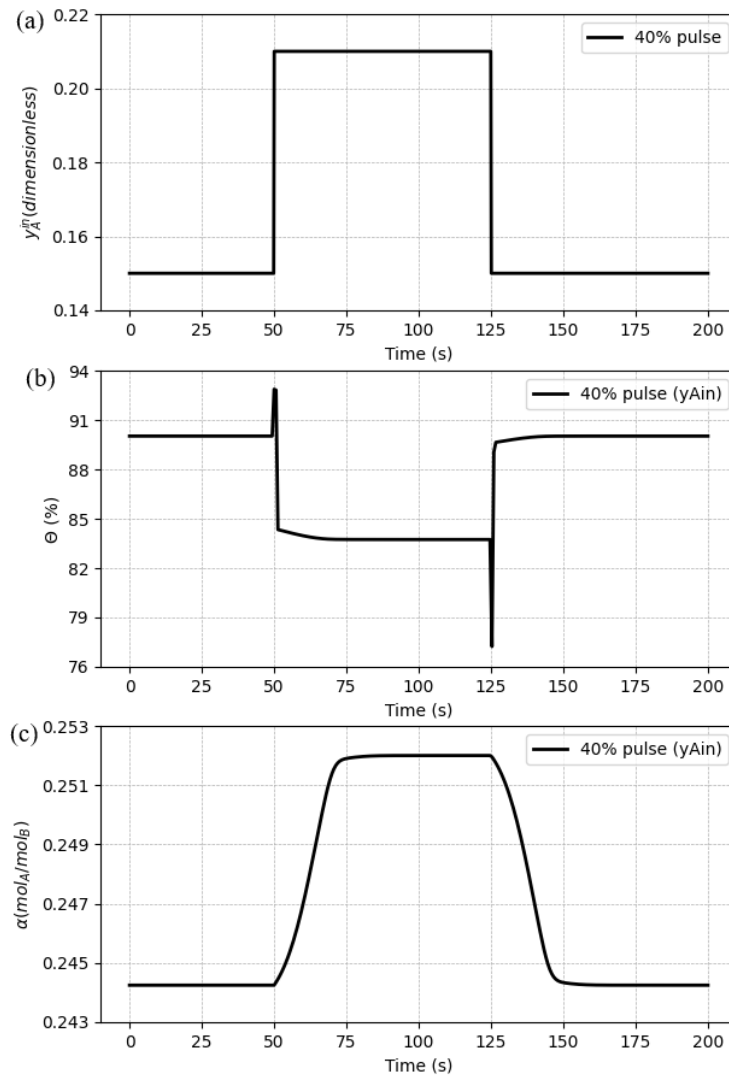
Fonte: o autor

O *overshoot* gerado pode ser visualizado mais nitidamente na Figura 4.12, e uma explicação para esse comportamento é o fato de que mudanças na composição do gás afetam o gradiente de concentração, provocando uma rápida mudança no fluxo molar de soluto na mesma direção da mudança de degrau; entretanto, a quantidade de solvente para arrasar o CO<sub>2</sub> não muda, levando o sistema a um estado estacionário novo e oposto ao primeiro. Depois de atingir a direção real, a taxa de captura continua variando suavemente até que a fase líquida se estabilize.

Também foi projetado um distúrbio de pulso para a composição de entrada de CO<sub>2</sub> no gás, tendo amplitude de 40% do valor anterior e período de 75 segundos, conforme mostrado na Figura 4.13(a).



Figura 4.13 – Respostas à perturbação pulso na composição de CO<sub>2</sub>



Fonte: o autor

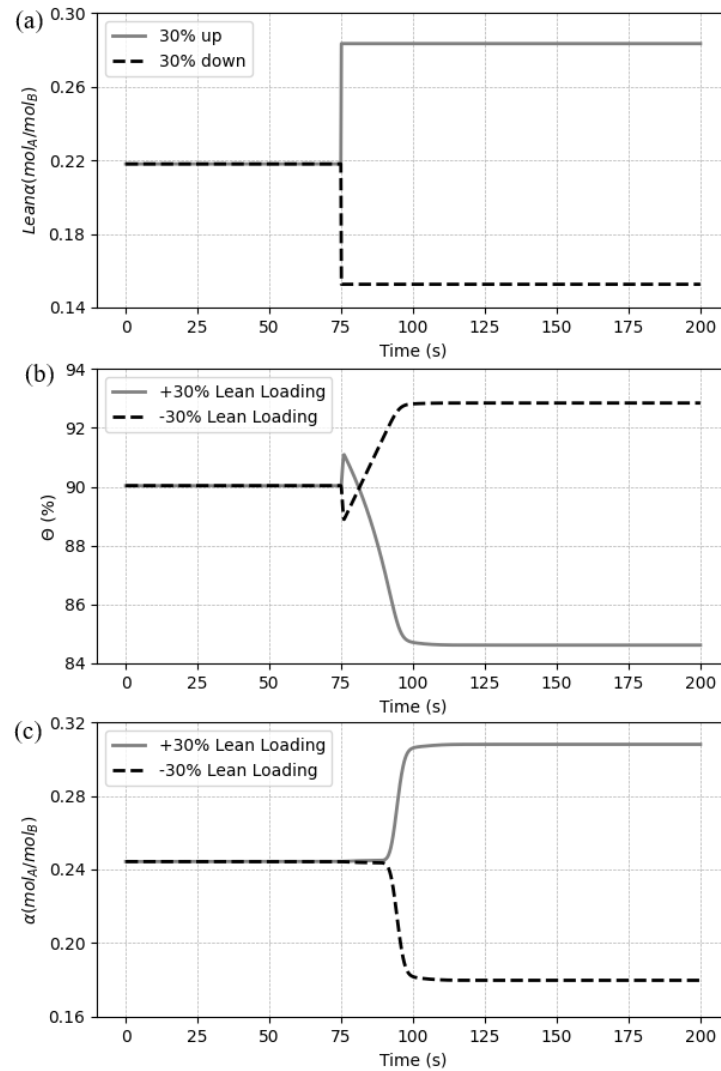
O comportamento da razão de captura de CO<sub>2</sub> frente à perturbação do pulso segue uma tendência semelhante a partir das perturbações em degrau, incluindo a resposta inversa, que apresenta um *overshoot* maior quando a variável de entrada diminui para o valor anterior, comparado ao início do sinal de pulso. Pode-se observar na Figura 4.13(b) que após o período do pulso, ele se estabiliza no mesmo valor do início. A Figura 4.13(c) mostra que  $\alpha$  também retorna ao estado inicial após o pulso, seguindo o padrão esperado.

#### Caso 4 – Distúrbios no lean loading de CO<sub>2</sub>

O último caso faz uma variação no *loading* de CO<sub>2</sub> no lado de entrada do HFMC. Assim como nos casos anteriores, foi definido um conjunto de perturbações em degrau com

variação de  $\pm 30\%$  em relação ao caso base. A Figura 4.14 demonstra a perturbação e mostra as respostas dinâmicas da taxa de captura de  $\text{CO}_2$  e do *rich loading*.

Figura 4.14 – Respostas às perturbações em degrau no *lean loading* de  $\text{CO}_2$



Fonte: o autor

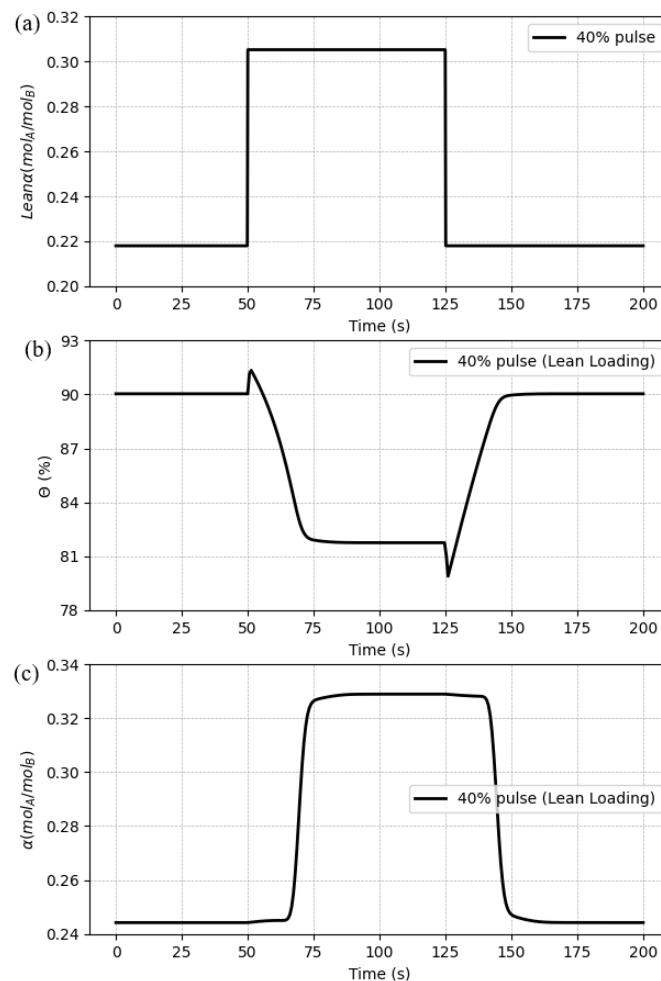
Uma resposta inversa na razão de captura também pode ser vista variando o *lean loading* de  $\text{CO}_2$  na Fig. 4.14(b). Uma alteração no *loading* de entrada de  $\text{CO}_2$  no líquido significa uma alteração na concentração de MEA livre na solução. À medida que a concentração de MEA livre é reduzida, ao aumentar o *lean loading* de  $\text{CO}_2$ , o sistema é menos influenciado pela reação química a princípio, o que faz com que a concentração de soluto na saída do gás também seja reduzida pela absorção física, permitindo que  $\Theta$  aumente por um momento. Porém, a capacidade do sistema de absorver o soluto é reduzida pela queda na quantidade de MEA,

então a razão de captura diminui para um valor menor comparado ao caso base (o oposto ocorre pela redução da variável de entrada).

A Figura 4.14(c) mostra um atraso na resposta do *rich loading*, que segue na mesma direção do sinal de variação. A variação inicial em  $\alpha_{rich}$  é mínima, porque a concentração de CO<sub>2</sub> ao longo da fase gasosa ainda está processando a perturbação. Porém, assim que a fase gasosa segue na direção correta, o carregamento começa rapidamente a mudar para os novos valores. Como a quantidade de CO<sub>2</sub> no solvente é alterada ao variar o  $\alpha_{lean}$ , a quantidade de soluto na saída também é modificada, ficando maior ao aumentar a variável de entrada e sendo reduzida ao diminuir a mesma entrada. Ainda, pode-se inferir dos resultados que a diminuição do *lean loading* afeta o processo em maior proporção, se comparada à variação do aumento.

Além disso, foi estabelecida uma variação de pulso para analisar se o sistema pode ser alterado e ainda assim voltar ao estado inicial. A perturbação projetada tem um período de 75 segundos e uma magnitude de 40% do valor inicial. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.15.

Figura 4.13 – Respostas à perturbação pulso na composição de CO<sub>2</sub>



Fonte: o autor

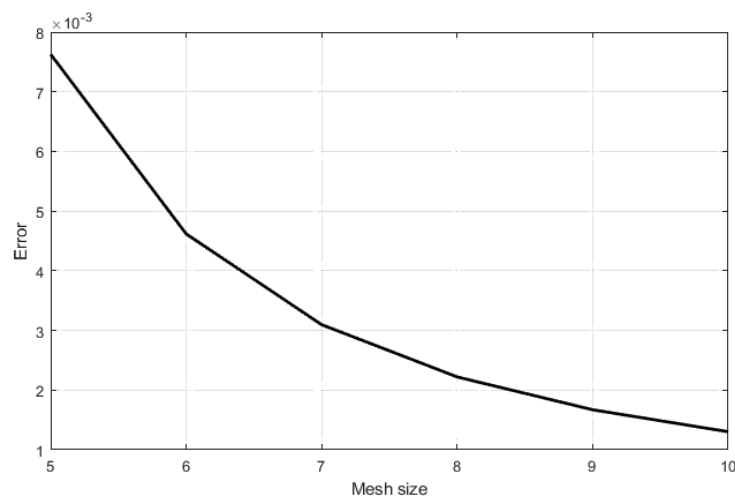
Para a variação do pulso, o modelo mostra-se estável, assumindo os valores do caso base após o término da perturbação, apesar dos *overshoots* apresentados pela razão de captura de e do atraso na resposta do *rich loading* de CO<sub>2</sub>.

## 4.2 MODELO DA PLANTA DE CAPTURA COM HFMC NÃO-ISOTÉRMICO

### 4.2.1 Análise de malha e validação do modelo do HFMC não-isotérmico

Uma análise preliminar da malha foi realizada para verificar a quantidade de pontos ideal no espaço discretizado para o sistema de EDP's. A Figura 4.14 mostra a curva do erro relativo variando com a quantidade de pontos tomados na discretização, e que este erro diminui à medida em que a malha aumenta, convergindo para o zero. Para fins de simplificação do sistema e diminuição do esforço computacional, a malha com 6 pontos no espaço foi adotada, em que se observa um erro menor que 0.005 em relação à malha de 5 pontos.

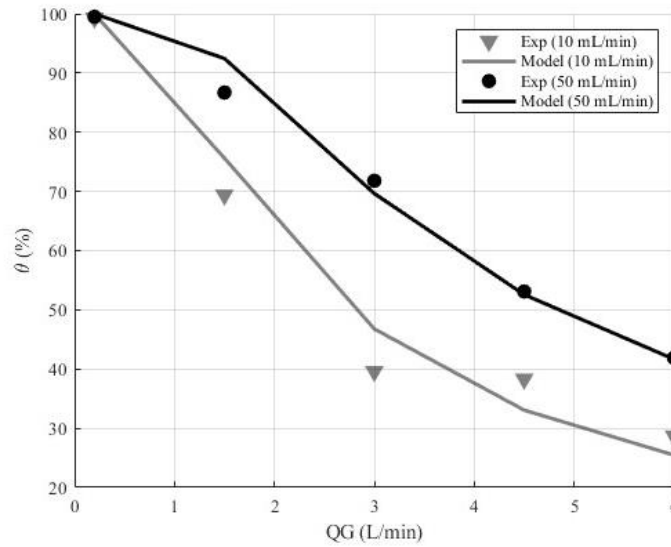
Figura 4.14 – Erro relativo da avaliação de pontos na malha.



Fonte: o autor

A avaliação dos resultados do modelo em confronto com dados experimentais foi tomada da mesma forma que para o modelo isotérmico, no ponto 4.1.1. Foram comparados dados de razão de captura (%), utilizando os resultados fornecidos por Kimball et al. (2014) em escala experimental (Tabela 3.1). A Figura 4.14 compara os resultados teóricos e experimentais em escala de laboratório para vazões de gás de 0,2 a 6,0 L/min e vazões de líquido de 10 e 50 mL/min.

Figura 4.15 – Resultados da validação do HFMC-não isotérmico.



Fonte: o autor

Para as duas configurações, o modelo se demonstrou o comportamento esperado, em que o perfil seguiu os dados experimentais, sendo capaz de prever o comportamento do fluxo de  $\text{CO}_2$  para o processo de captura. O modelo, portanto, torna-se apto para ser utilizado nas análises do sistema feitas neste trabalho.

#### 4.2.2 Avaliação da dinâmica da planta

A dinâmica da planta de captura integrada foi analisada através de perturbações em variáveis relacionadas com a corrente de gás de pós-combustão. Os parâmetros de simulação com as variáveis de operação estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros de simulação

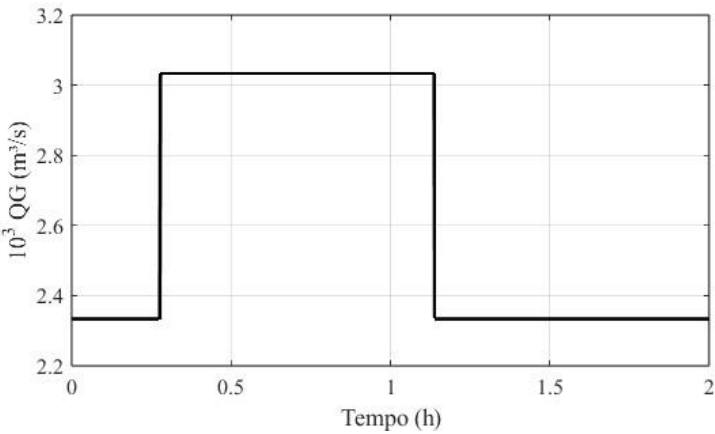
| Parâmetros                                      | Valor ou expressão                   | Unidades                  |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Pressão de operação                             | $P = 1.05 \times 10^5$               | Pa                        |
| Temperatura de operação                         | $T = 300.15$                         | K                         |
| Vazão volumétrica de gás                        | $Q_G = 2,3611 \times 10^{-3}$        | $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ |
| Vazão volumétrica de líquido no HFMC            | $Q_L = 8,333 \times 10^{-5}$         | $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ |
| Fração molar de entrada de $\text{CO}_2$ no gás | $y_A^0 = 0.15$                       | -                         |
| Fração molar de entrada de $\text{N}_2$ no gás  | $y_{N_2}^{\text{in}} = 1 - y_A^0$    | -                         |
| Concentração de entrada de $\text{CO}_2$ no gás | $C_{G,0}^A = y_A^0 \frac{P}{RT_G^0}$ | $\text{mol.m}^{-3}$       |
| Fração mássica de MEA                           | $w_{\text{MEA}} = 0.3$               | (massa/massa)             |

|                                                       |                                 |                            |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Número de pontos discretizados no espaço do HFMC      | $N = 6$                         | -                          |
| Tortuosidade da membrana                              | $\tau = 1.0$                    | -                          |
| Fração de molhamento dos poros                        | $e_p = 0.10$                    | -                          |
| Vazão volumétrica da corrente quente no trocador      | $F_L^h = 4,1667 \times 10^{-6}$ | $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ |
| Temperatura de entrada da corrente quente do trocador | $T^{h1} = 360$                  | K                          |
| Vazão volumétrica de <i>make-up</i>                   | $F_{MK} = Q_L - F_L^h$          | $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ |
| Carga térmica do tanque                               | $Q_{bt} = 5 \times 10^3$        |                            |

As variáveis adotadas para verificar o comportamento da planta foram a razão de captura (%), as temperaturas do gás e do líquido do HFMC (K), as temperaturas dos fluidos do trocador de calor (K), e a temperatura de saída do tanque de solvente - *buffer tank* (K). Foram realizadas quatro perturbações pulso com magnitude de 30%, sendo elas na vazão volumétrica de gás, vazão volumétrica de líquido no HFMC, na composição de entrada de CO<sub>2</sub> do gás e na temperatura de alimentação do gás.

O primeiro caso consiste na perturbação da vazão de gás, conforme ilustrado na Figura 4.16.

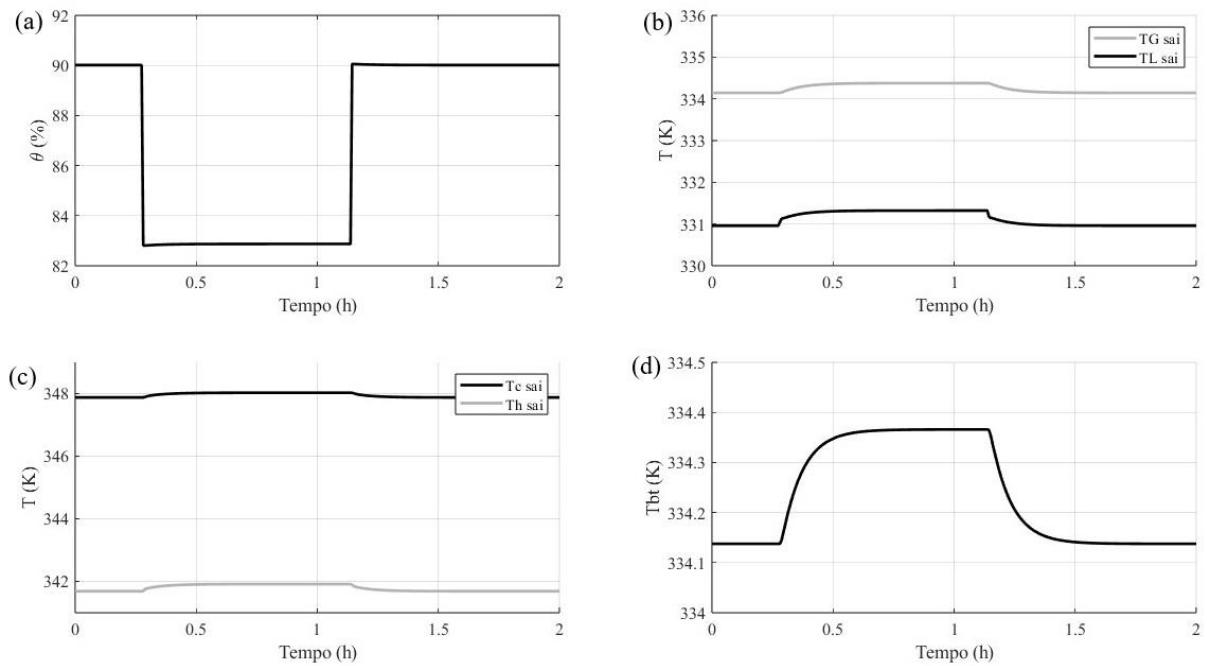
Figura 4.16 – Perturbação na vazão de gás.



Fonte: o autor

O comportamento da planta frente a esta perturbação pode ser observado na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Resposta da planta à perturbação em  $Q_G$ .



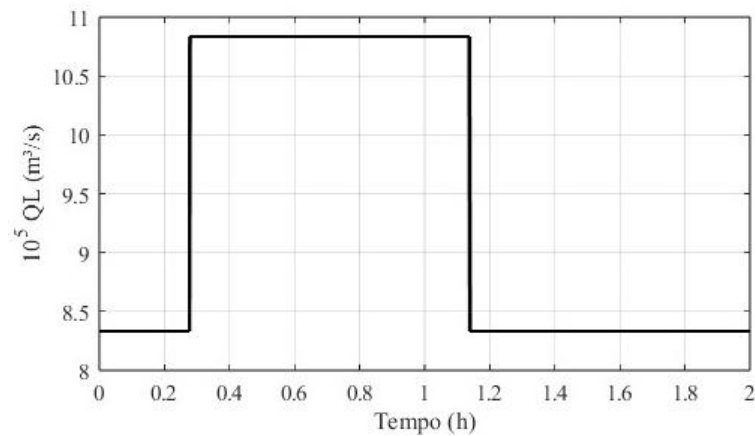
Fonte: o autor

É percebido, na Figura 4.17(a) um rápido comportamento da razão de captura, quando a vazão volumétrica de gás é acrescida. Como a perturbação do sistema ocorre na mesma fase em que a razão de captura é computada, utilizando as concentrações de entrada e saída do gás, é natural que esta variável sofra alterações mais rapidamente em relação às demais. Com o aumento da quantidade de  $\text{CO}_2$  no sistema, a capacidade de captura imediatamente diminui. Todavia, a medida em que a planta integrada está se estabilizando, a  $\theta$  acompanha essa estabilização suavemente na direção inversa a resposta imediata.

Na Figura 4.17 partes (b), (c) e (d), as temperaturas de saída do HFMC, do trocador de calor e do *buffer tank*, respectivamente, sofrem um acréscimo frente à perturbação no gás. O comportamento reflete uma reação química mais acentuada no sistema, tendo em vista que a quantidade de  $\text{CO}_2$  que adentra ao sistema é maior, que a reação é exotérmica, e que em ambos o HFMC e *buffer tank* é considerado ocorrer a reação.

Uma perturbação pulso na vazão de líquido foi o próximo analisado. A Figura 4.18 demonstra o distúrbio estudado.

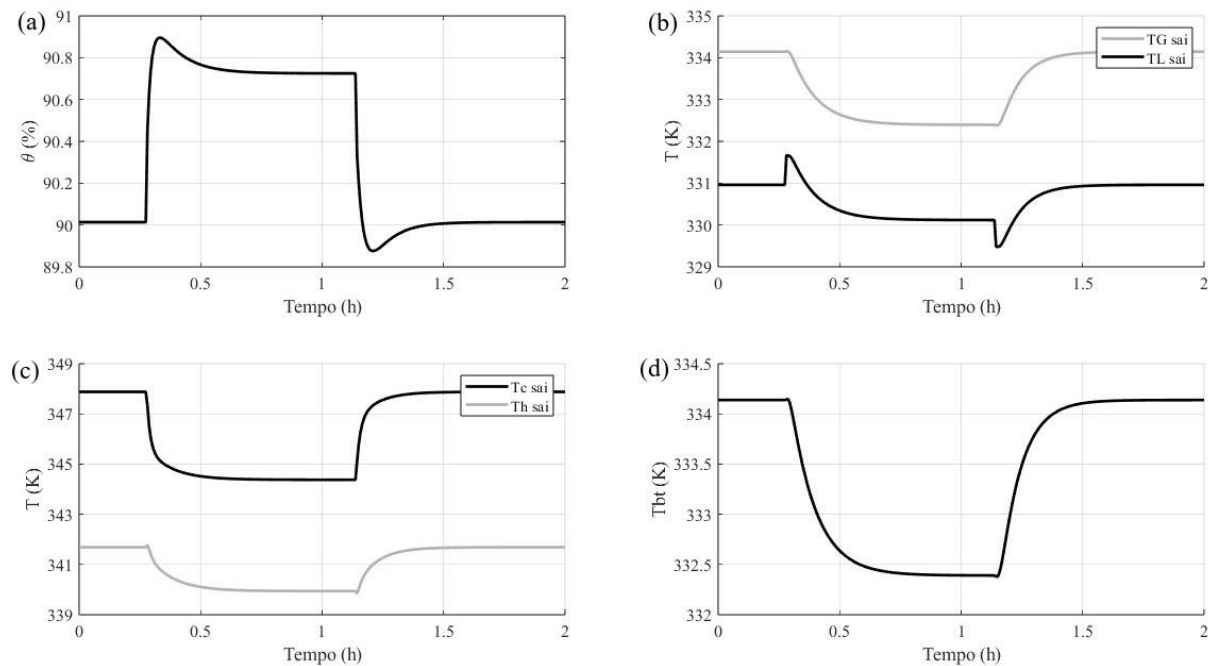
Figura 4.18 – Perturbação na vazão de líquido no HFMC.



Fonte: o autor

Na Figura 4.19, é mostrado o comportamento de toda a planta, semelhantemente ao caso anterior.

Figura 4.19 – Resposta da planta à perturbação em  $Q_L$ .



Fonte: o autor

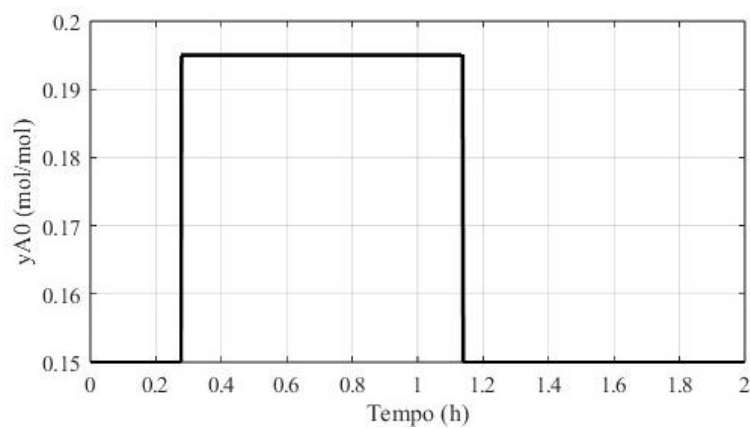
Conforme esperado, a capacidade de arraste de  $\text{CO}_2$  do sistema é aumentada quando acrescentado solvente ao sistema, tornando possível elevar a taxa de captura, como mostra a Figura 4.19(a). Percebe-se um *overshoot/undershoot* após o distúrbio, em que a razão de captura estabiliza na direção contrária à primeira reação, explicado devido ao fato de que as



temperaturas estabilizam em uma região inferior. Observando aos demais perfis de temperatura, para o HFMC, o trocador de calor e o tanque, segundo a Figura 4.19(b), (c) e (d), respectivamente, todos os comportamentos apresentam *overshoots* ou *undershoots*, embora na temperatura da fase líquida na unidade de absorção seja mais evidente. Esse fato dá-se à reação química.

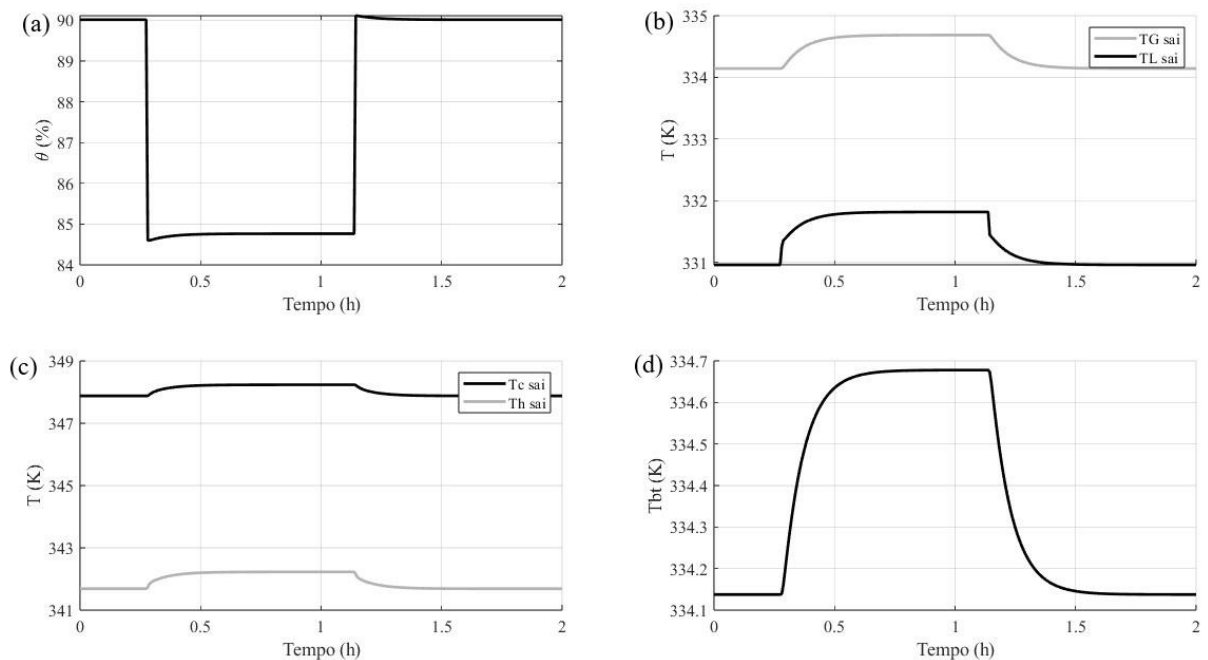
A perturbação na composição de  $\text{CO}_2$  na entrada da fase gasosa é ilustrada na Figura 4.20, e a resposta da planta a este distúrbio pode ser vista na Figura 4.21.

Figura 4.20 – Perturbação na composição de entrada de  $\text{CO}_2$  no gás



Fonte: o autor

Figura 4.21 – Resposta da planta à perturbação em  $y_A^0$

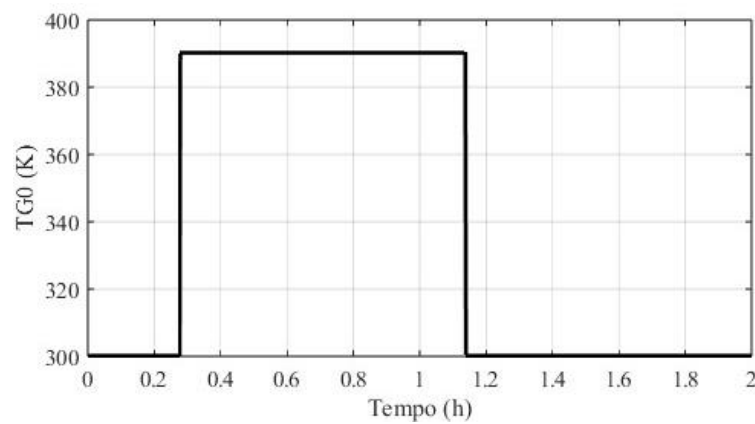


Fonte: o autor

Observando-se o comportamento da planta, é possível identificar uma semelhança com seu comportamento frente à perturbação na vazão de gás. Sendo a quantidade de  $\text{CO}_2$  aumentada no sistema, é esperado que os perfis de resposta sejam semelhantes, porém, em intensidades diferentes.

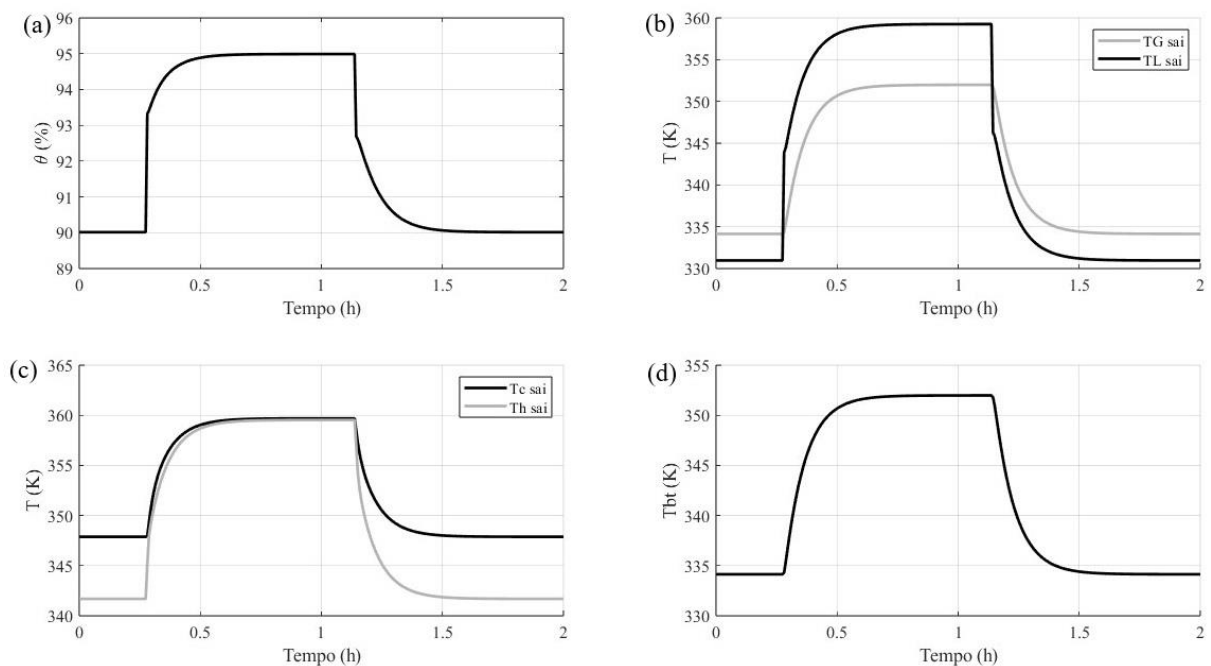
Ainda, foi estudado como uma mudança na temperatura de entrada do gás afeta o sistema. A perturbação é ilustrada na Figura 4.22, e a resposta ao distúrbio pode ser vista na Figura 4.23.

Figura 4.22 – Perturbação na temperatura de alimentação do gás



Fonte: o autor

Figura 4.23 – Resposta da planta à perturbação em  $T_G^0$



Fonte: o autor

Segundo a Figura 4.23(a), o aumento da temperatura do gás eleva a razão de captura. Sendo o fluxo de calor maior, o fluxo de massa tende a aumentar. Embora a concentração de entrada de  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol/m}^3$ ) cresça com a temperatura de alimentação, a quantidade total de do soluto no sistema permanece a mesma, porém o sistema ganhou mais capacidade de arrastar  $\text{CO}_2$ . As curvas de temperatura aumentam devido o aumento significativo da temperatura do gás. Para as temperaturas o HFMC, parte (b) da Figura,  $T_L$  chega a ultrapassar  $T_G$ , isso ocorre devido o fato de que a unidade opera em contracorrente. O mesmo fato acontece no trocador de calor.

### 4.3 ESTRATÉGIA DE CONTROLE CLÁSSICO

#### 4.3.1 Sintonia dos controladores PID

Para os três controladores utilizados no controle clássico, os dados de sintonia foram obtidos utilizando a ferramenta *tune* presente no Simulink/Matlab para auto sintonia de controladores PID e derivados, que utiliza um método baseado em função de transferência. Cada controlador foi sintonizado separadamente, com as malhas de controle aberta para os demais. A Tabela 4.3 descreve os valores de sintonia obtidos.

Tabela 4.3 – Parâmetros de sintonia dos controladores PID

| Controlador | $K_c$    | $\tau_I$  | $\tau_D$ | $N$     |
|-------------|----------|-----------|----------|---------|
| CC          | 0.25801  | 0.16272   | 0.2927   | 27.8536 |
| TC-01       | 1.5043   | 0.0049139 | 2.0255   | 0.56733 |
| TC-02       | -0.93635 | 0.010335  | -        | -       |

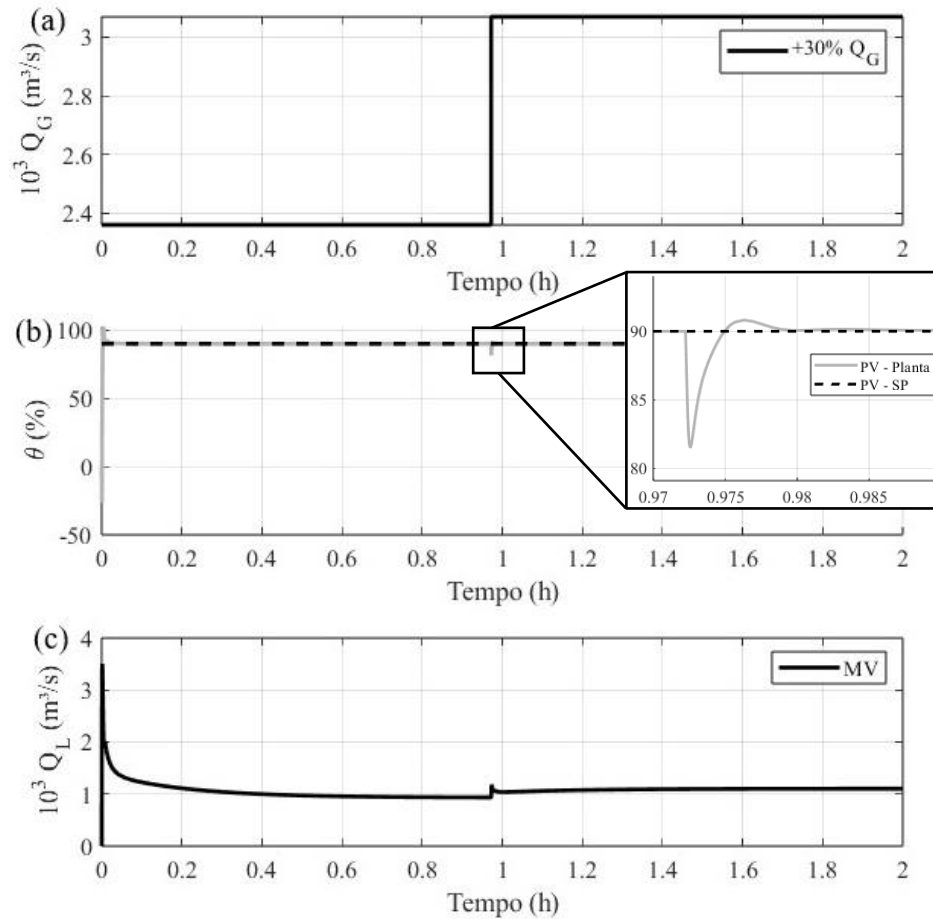
Para melhor desempenho do controlador TC-02, a ação derivativa não foi levada em consideração, tornando-se, conceitualmente, um controlador PI, possuindo apenas ação proporcional e integral.

#### 4.3.2 Controlador Razão da taxa de captura (CC)

O controlador razão, utilizado para controlar a razão de captura, foi estudado frente a três perturbações: um degrau 30% de acréscimo em  $Q_G$ ,  $y_A^0$  e  $T_G^0$ , e um *set-point* de 90% foi

estabelecido para estas condições. Os resultados para a primeira perturbação encontram-se na Figura 4.24.

Figura 4.24 – Desempenho de CC frente à perturbação em  $Q_G$

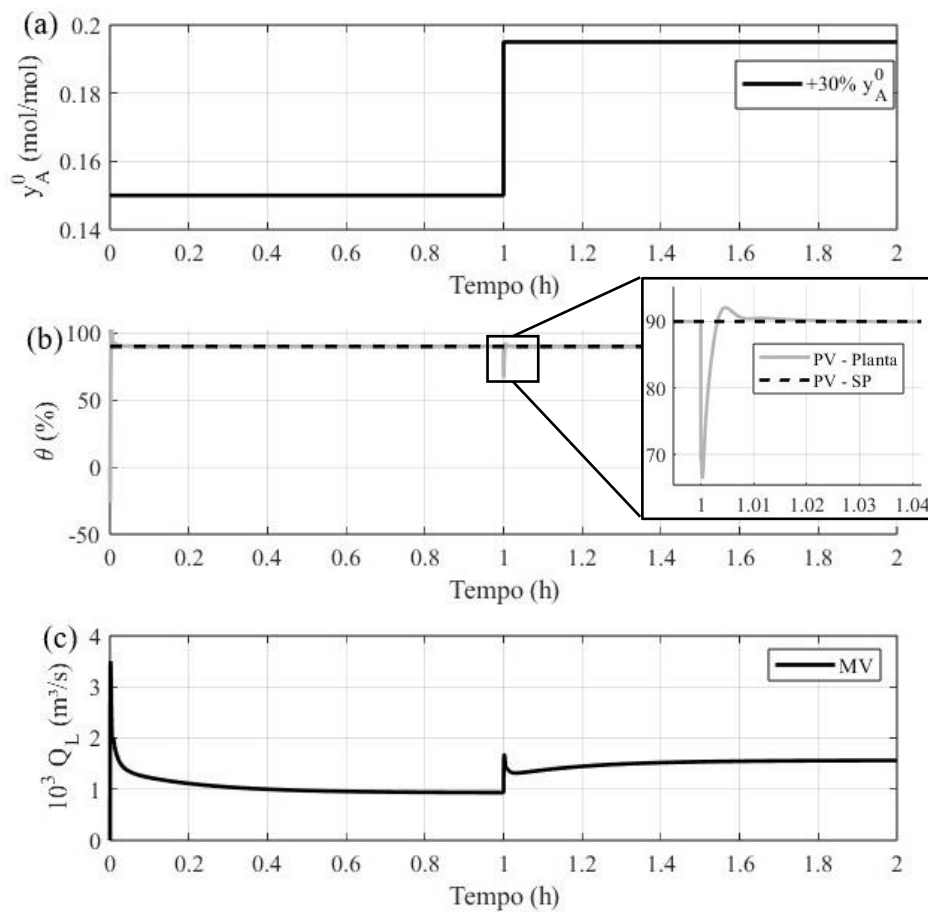


Fonte: o autor

A Figura 4.24(a) descreve a perturbação aplicada. Como visto na sessão anterior, a reação da razão de captura é rápida frente a perturbações, porém se estabiliza de maneira suave. Conforme a parte (b) da Figura, o controlador foi capaz de remover a ação da perturbação, retornando a variável para próximo do set-point estabelecido, e prossegue alcançando o set-point suavemente, enquanto planta se estabiliza. A variável manipulada, como observado na parte (c) da Figura, sofre um acréscimo pelo controlador, o que é esperado para que a razão de captura retorne ao seu valor pré-estabelecido.

Os resultados para a perturbação na composição de  $\text{CO}_2$  no gás estão descritos na Figura 4.25.

Figura 4.25 – Desempenho de CC frente à perturbação em  $y_A^0$

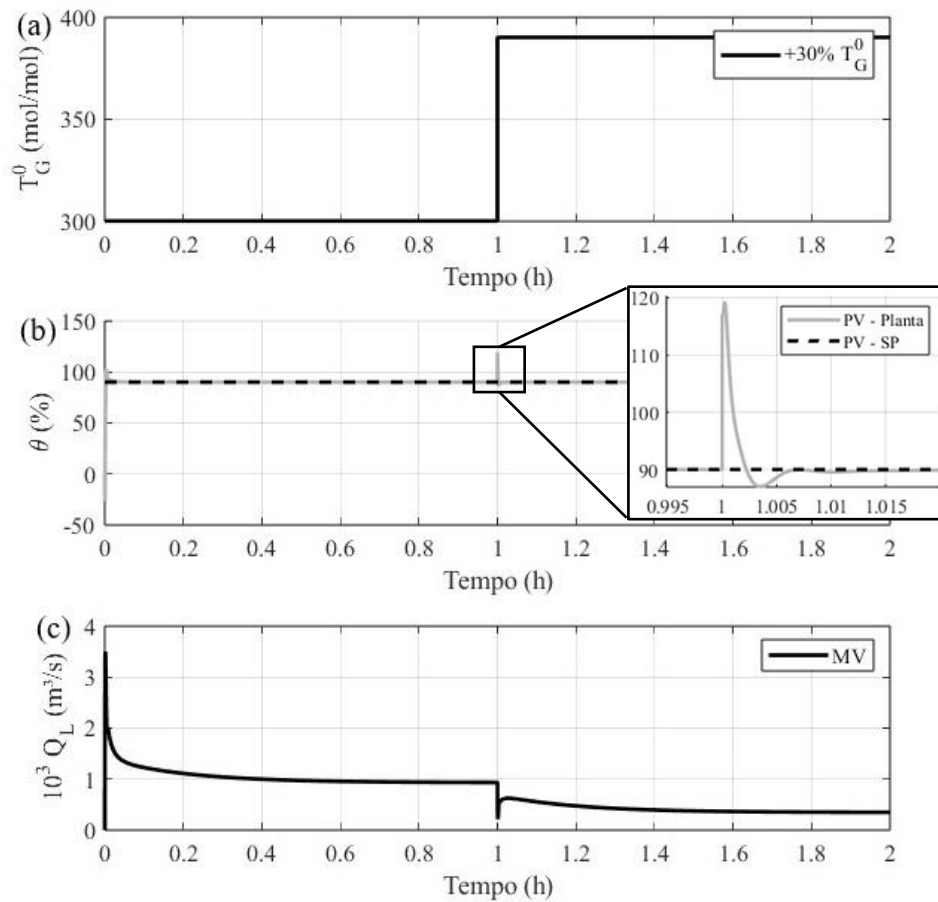


Fonte: o autor

Após a perturbação (a), o controlador conseguiu expurgar os efeitos do distúrbio, retornando  $\theta$  ao seu estado de origem, conforme a parte (b). É percebido também, que a variável manipulada, segundo a parte (c) da Figura 4.25, recebe um acréscimo maior em comparação com a perturbação anterior.

Ainda a terceira perturbação foi realizada e os resultados seguem conforme a Figura 4.26.

Figura 4.26 – Desempenho de CC frente à perturbação em  $T_G^0$



Fonte: o autor

Como esperado, o acréscimo na temperatura do gás torna-se benéfico para a razão de captura. Após a perturbação (Figura 3.26(a)), a razão de captura aumenta (parte (b)), e o controlador retorna a variável controlada a seu antigo estado através de um decréscimo na vazão de líquido, conforme observado na parte (c) na Figura.

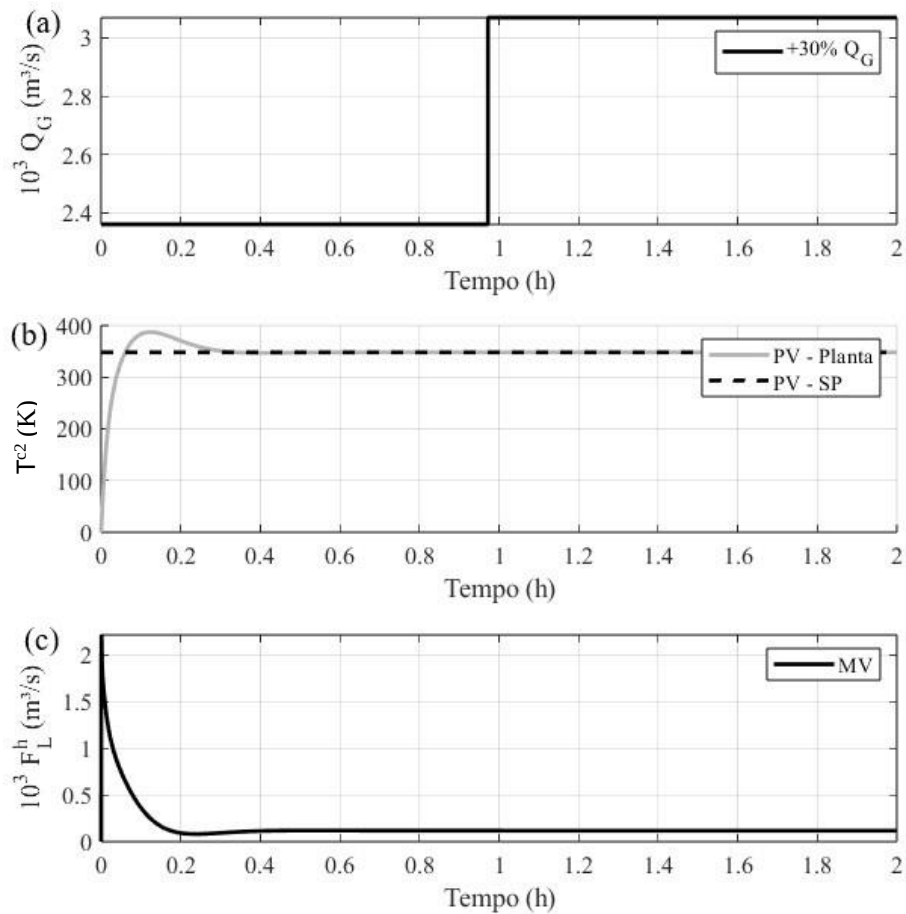
Nota-se que o controlador CC não limitou a PV em seu valor máximo para este último caso, como também não foi capaz de rejeitar a dinâmica da resposta inversa para todas as perturbações aplicadas durante a análise, o que demonstra a limitação da aplicação do controle clássico.

#### 4.3.3 Controlador da Temperatura do Solvente Rico (TC-01)

O controlador da temperatura de saída do trocador de calor para a unidade de *stripping* foi analisado frente a uma perturbação degrau de 30% de acréscimo também na corrente de gás,

em  $Q_G$ ,  $y_A^0$  e  $T_G^0$ , enquanto que um *set-point* foi estabelecido em 347.8765 K. As Figuras 4.27 seguem com os resultados do controle para a perturbação em  $Q_G$ .

Figura 4.27 – Desempenho de TC-01 frente à perturbação em  $Q_G$

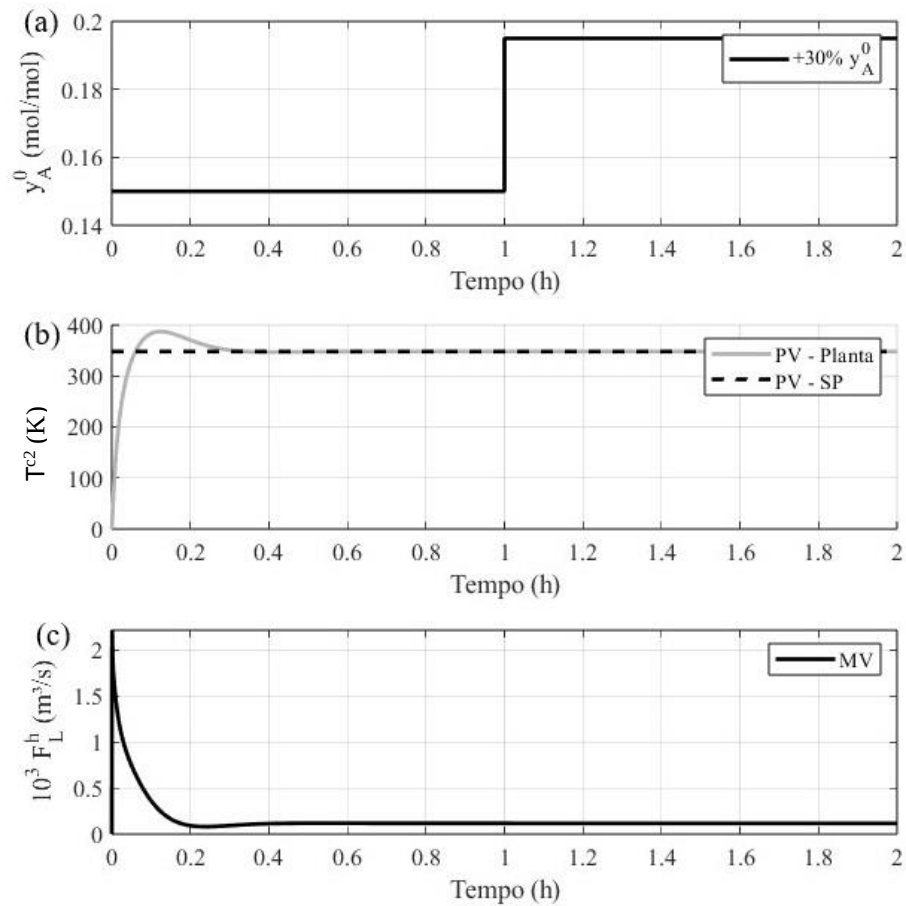


Fonte: o autor

A Figura 4.27(b) indica que o distúrbio ilustrado na parte (a) surtiu um efeito mínimo na variável controlada. Embora não esteja claro na parte (c), a variável manipulada decresceu para 99,43% de seu valor prévio, constatando que ação de controle foi realizada, porém com efeito extremamente pequeno.

A Figura 4.28 descreve os resultados para a variação na composição de entrada de  $\text{CO}_2$  no gás.

Figura 4.28 – Desempenho de TC-01 frente à perturbação em  $y_A^0$

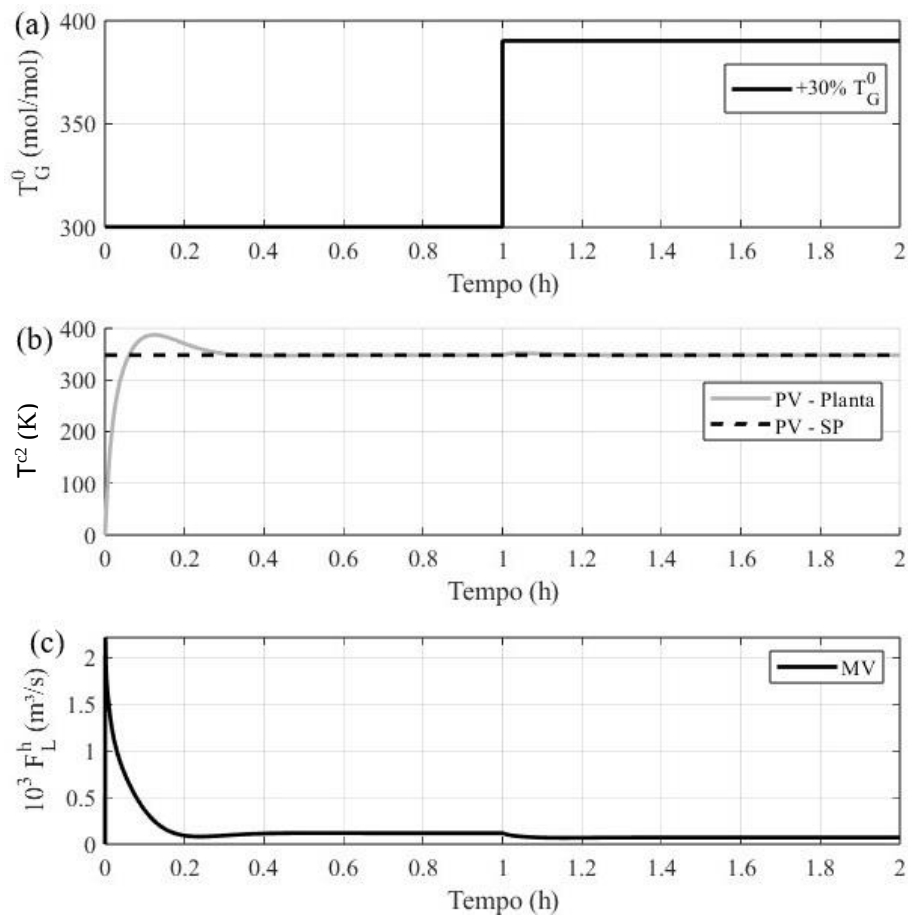


Fonte: o autor

Desta vez, embora os efeitos da perturbação também sejam mínimos, conforme observado na Figura 4.28, a variável manipulada decresceu um pouco mais em relação à última perturbação, decaindo para 99.04% de seu valor anterior. É visto que a ação de controle continua sendo baixa para esse distúrbio.



Figura 4.29 – Desempenho de TC-01 frente à perturbação em  $T_G^0$



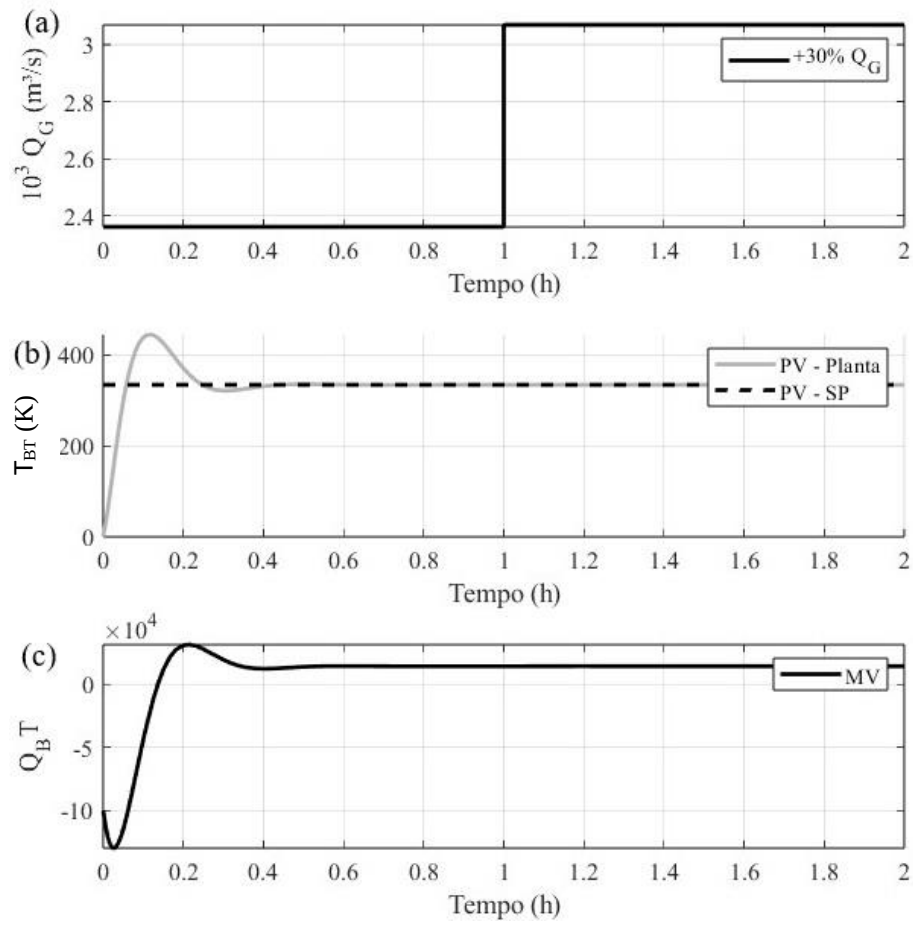
Fonte: o autor

Para a perturbação ilustrada na Figura 4.29(a), a variável controlada teve seu valor alterado para mais no momento do distúrbio, conforme a parte (b) da Figura, o que forçou o controlador a decrescer a variável manipulada em relação ao seu valor prévio, como visto na parte (c). O controlador TC-01 foi capaz de cumprir seu papel, não permitindo que a variável controlada sofresse alterações permanentes, excluindo os efeitos dos distúrbios.

#### 4.3.4 Controlador da Temperatura do Tanque Pulmão (TC-02)

Para o segundo controlador de temperatura da planta, as mesmas perturbações se repetiram, e um *setpoint* de 334.1374 K foi determinado. Porém, semelhantemente a TC-01, as ações de controle para as primeiras duas perturbações foram mínimas, indicando que tais distúrbios em pouco alteram a variável controlada. As Figuras 4.30 e 4.31 corroboram esse pensamento.

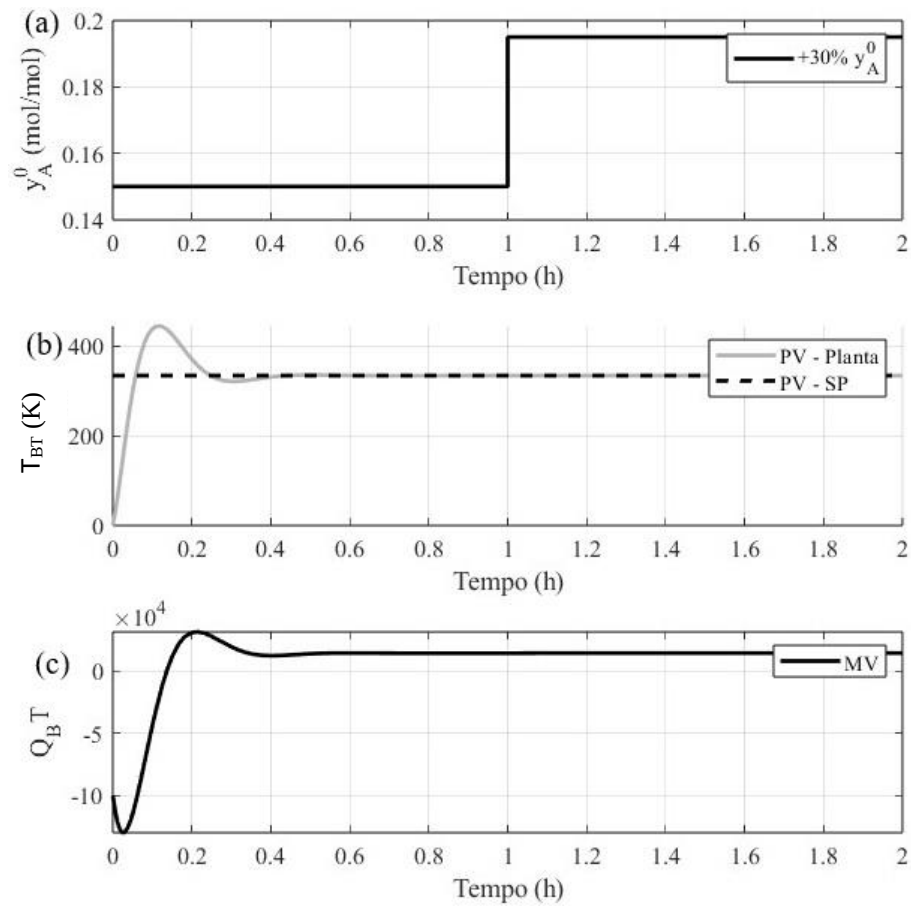
Figura 4.30 – Desempenho de TC-02 frente à perturbação em  $Q_G$



Fonte: o autor

A ação de controle, para este caso, aumentou o valor de  $Q_{BT}$  em 0,61% de seu valor anterior.

Figura 4.31 – Desempenho de TC-02 frente à perturbação em  $y_A^0$

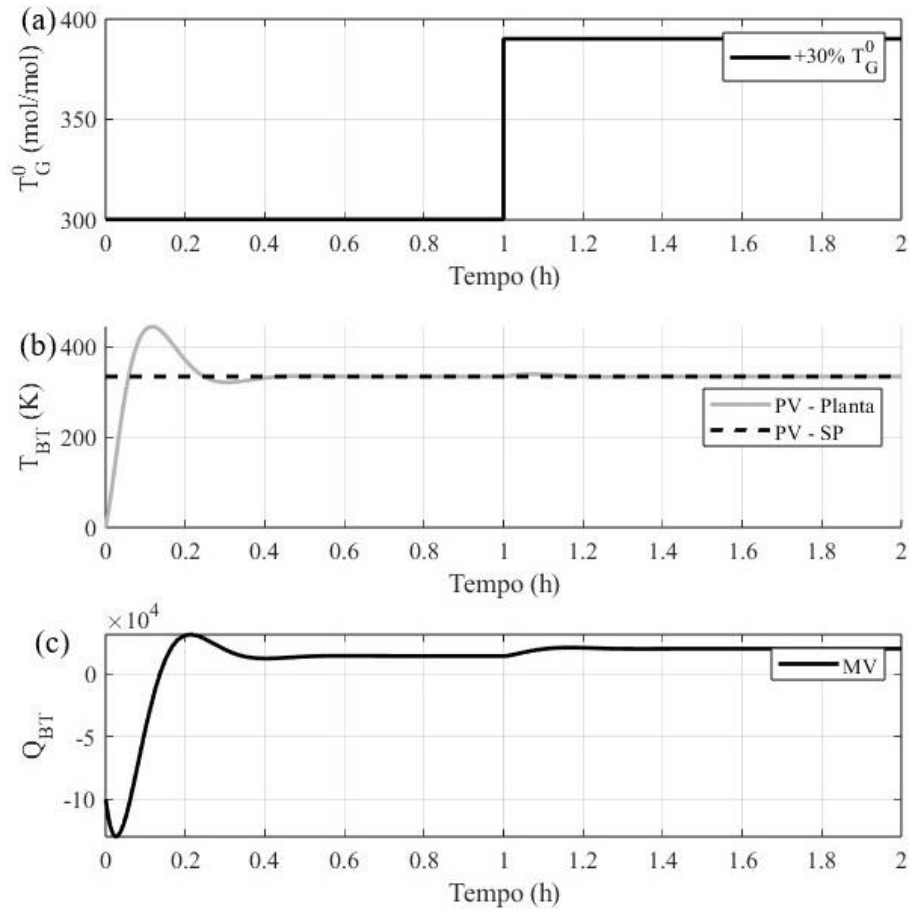


Fonte: o autor

Para tal perturbação, a variável manipulada foi acrescida em 1% de seu valor original, o que diz que a variável controlada sofre mais em relação ao último distúrbio, porém ainda em pequena proporção.

Por último, os resultados para a perturbação em  $T_C^0$  seguem na Figura 4.32.

Figura 4.31 – Desempenho de TC-02 frente à perturbação em  $T_G^0$



Fonte: o autor

Neste distúrbio, a ação de controle sobre a variável manipulada se torna clara, conforme a parte (c) da Figura, removendo a alteração positiva em  $T_{BT}$ , como ilustrado na parte (b) da Figura.

O controlador TC-02 também mostrou-se excluir os efeitos dos distúrbios aplicados, conforme visto nos três casos.

#### 4.4 ESTRATÉGIA DE CONTROLE PREDITIVO

É necessário ressaltar que os controladores clássicos analisado foram avaliados separadamente. Ou seja, três casos SISO (*Single Input – Single Output*) foram estudados, e as ações de controle para os três controladores disputam entre si. Tendo em vista que o sistema estudado neste trabalho é um sistema MIMO (*Multiple Input – Multiple Output*), possuindo três entradas e três saídas, o mais recomendado é utilizar um controlador preditivo de modelo, o

qual, por definição, suporta um sistema MIMO. Neste trabalho, foi analisado o controlador AQDMC.

#### 4.4.1 Sintonia do AQDMC

O método de sintonia utilizado foi proposto por Seborg, Edgar e Mellichamp (1989), o qual baseia-se no modelo de resposta ao degrau unitário na variável manipulada. Utilizando tal resposta e as correlações descritas no item 5.2.3, é possível realizar as estimativas preliminares para o tempo de amostragem ( $\Delta t$ ), o horizonte de controle ( $m$ ), o horizonte de predição ( $P$ ) e o fator de supressão de movimento da entrada e saída ( $R$  e  $Q$ ). Tais estimativas são ótimos parâmetros para a sintonia, necessitando apenas de pequenos ajustes. A Tabela 4.4 descreve os parâmetros do controlador.

Tabela 4.4 – Parâmetros de sintonia do AQDMC

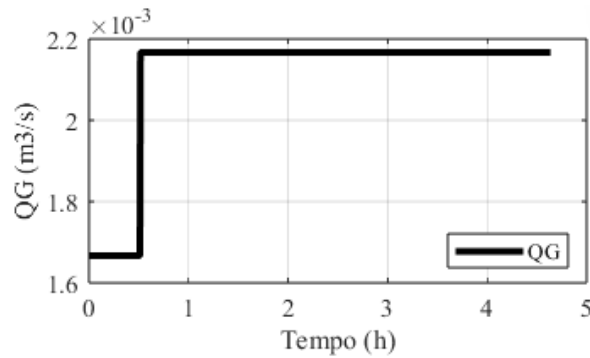
| Tempo de amostragem            | Horizontes           | Matrizes de ponderamento                                                                     |
|--------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta t = 18.5650 \text{ s}$ | $P = 80$<br>$m = 16$ | $Q = \text{diag}(1,1,1)$<br>$R = \text{diag}(1.10^{-3}, 1.10^{-3}, 1.10^{-3})$<br>$N = 1010$ |

#### 4.4.2 Avaliação do controlador AQDMC

Foram realizadas três perturbações na vazão de gás, semelhantemente aos casos anteriores, sendo acrescido 30% do valor de  $Q_G$ ,  $y_A^0$  e de  $T_G^0$ , porém todas as variáveis de controle foram analisadas ao mesmo tempo. As repostas dos modelos de predição (linear) e de referência (não-linear) são mostrados em cada caso.

##### Caso A – Perturbação na vazão de gás

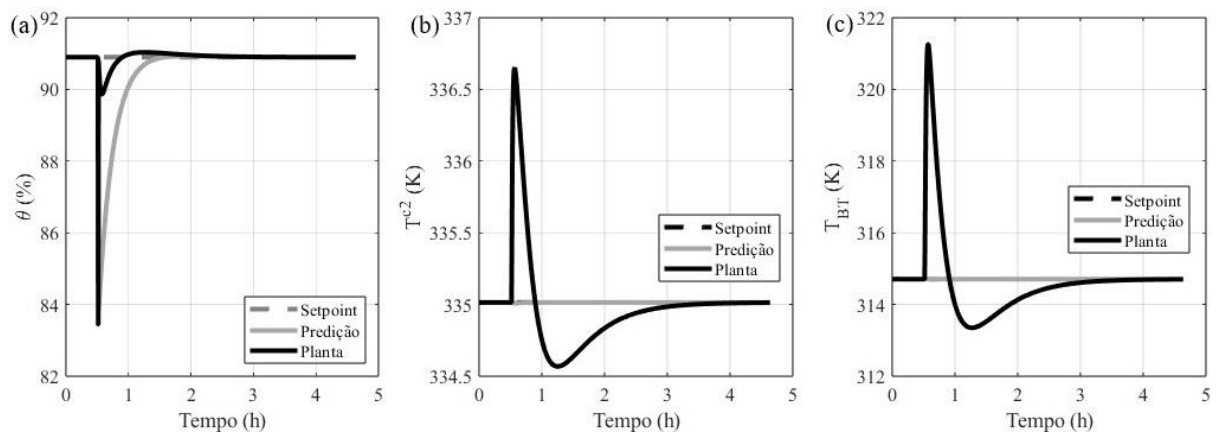
Figura 4.32 – Perturbação para o caso A.



Fonte: o autor

A perturbação de 30% na vazão de gás é ilustrada na Figura 4.32. O comportamento das variáveis controladas e os perfis de predição, em comparação com o *set-point* de 90,9%, pode ser visto na Figura 4.33.

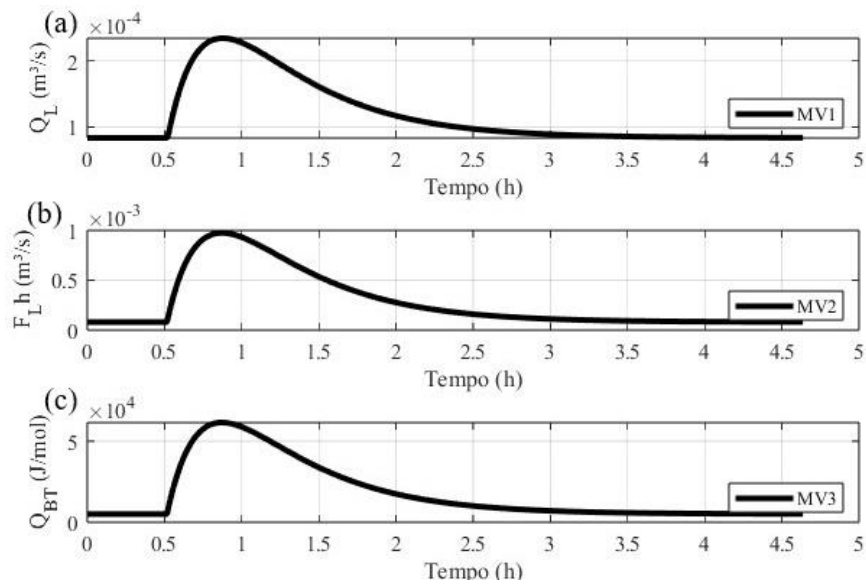
Figura 4.33 – Resposta do sistema para o caso A.



Fonte: o autor

Como observado, após a perturbação, o modelo de predição sofre uma modificação retorna e retorna ao valor definido. O modelo de referência da planta segue também o modelo de predição. Para a razão de captura, conforma a Figura 4.33(a), a variação do modelo de predição fica mais evidente. Porém, para as temperaturas do trocador de calor de tanque, partes (b) e (c), respectivamente, o comportamento da predição em comparação com o perfil da planta é pequeno. Ainda assim, o sistema atingiu o seu valor desejado novamente, demonstrando a capacidade do controlador. As ações de controle são demonstradas na Figura 4.34.

Figura 4.34 – Ações de controle para o caso A.

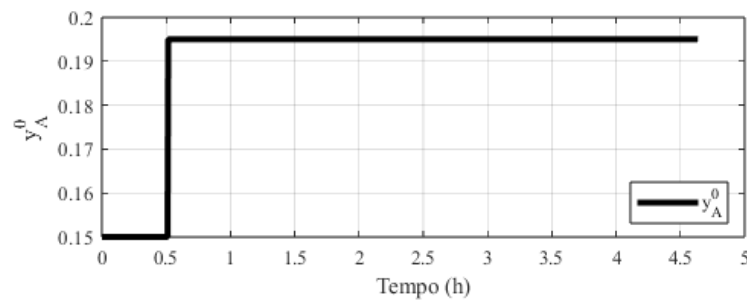


Fonte: o autor

Na Figura 4.34, é observado que os perfis das ações de controle para as malhas são semelhantes, destacando a capacidade do controlador de excluir os efeitos do distúrbio.

#### *Caso B – Perturbação na composição de entrada de $CO_2$ no gás*

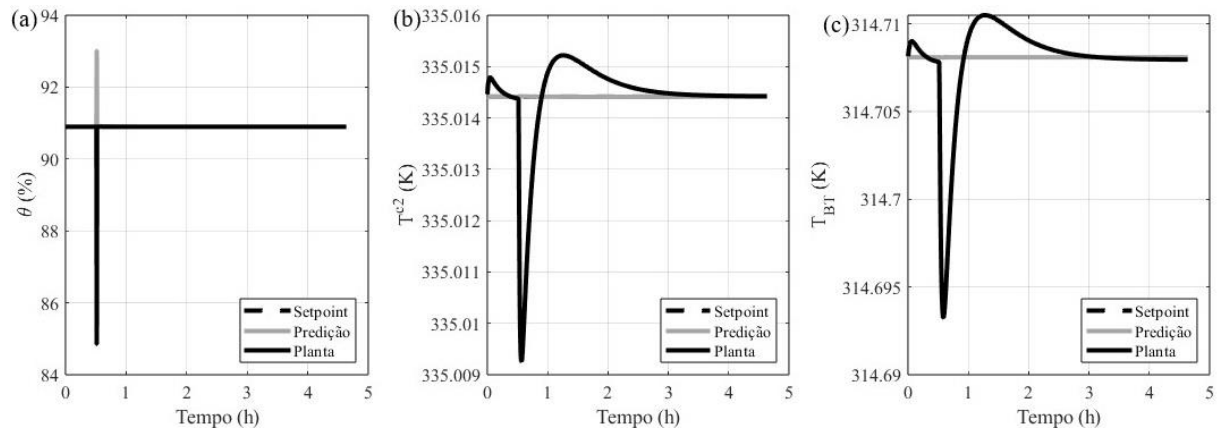
Figura 4.35 – Perturbação para o caso B.



Fonte: o autor

A perturbação de 30% da composição de gás foi descrita a Figura 4.35, e os resultados encontram-se na Figura 4.36.

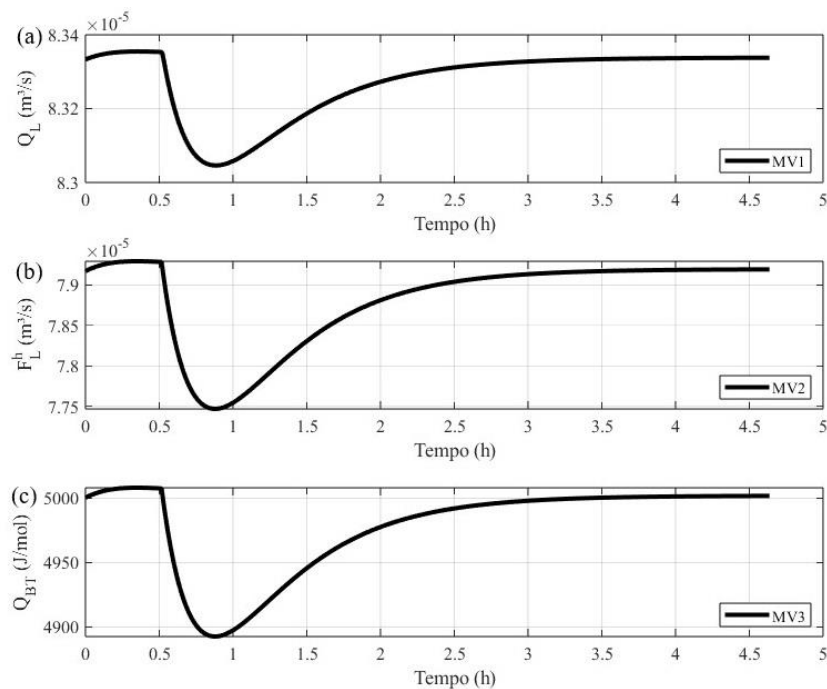
Figura 4.36 – Resposta do sistema para o caso B



Fonte: o autor

Na Figura 4.36(a), é mostrado que os modelos de predição e de referência tomam sentidos distintos, porém ambos alcançam o valor esperado. Isso deve-se ao fato que de o modelo de predição é apenas uma aproximação, o qual está em constante mudança, devido as linearizações sucessivas. Nas partes (b) e (c) observa-se um comportamento com perfil semelhante, em que a planta realiza um *undershoot* longo, seguido de um *overshoot*, precedendo a estabilização e alcance do *set-point*. As ações de controle podem ser observadas na Figura 4.37.

Figura 4.37 – Ações de controle para o caso B.



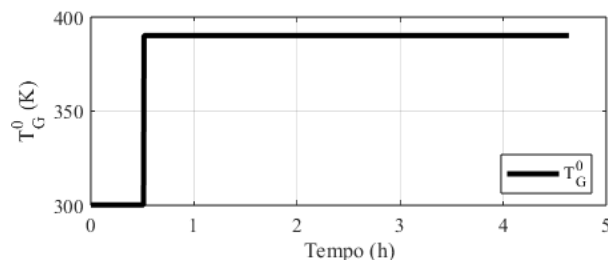
Fonte: o autor



As ações de controle nas variáveis manipuladas seguem o mesmo padrão, atingindo novos estados estacionários, conforme a as variáveis de processo atingem o *set-point*. Para este distúrbio, o AQDMC mostrou-se adequado, não permitindo o sistema sofrer os efeitos.

#### Caso C – Perturbação na temperatura de entrada do gás

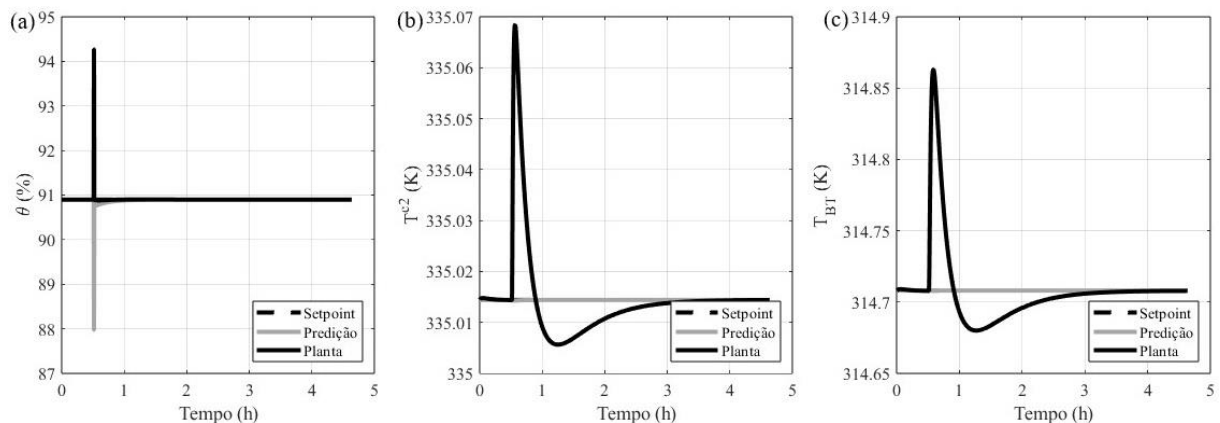
Figura 4.38 – Perturbação para o caso C



Fonte: o autor

No caso C, foi perturbada a temperatura de entrada do gás em 30% de seu valor, conforme ilustrado na Figura 4.38. Os resultados para o controlador seguem na Figura 4.39.

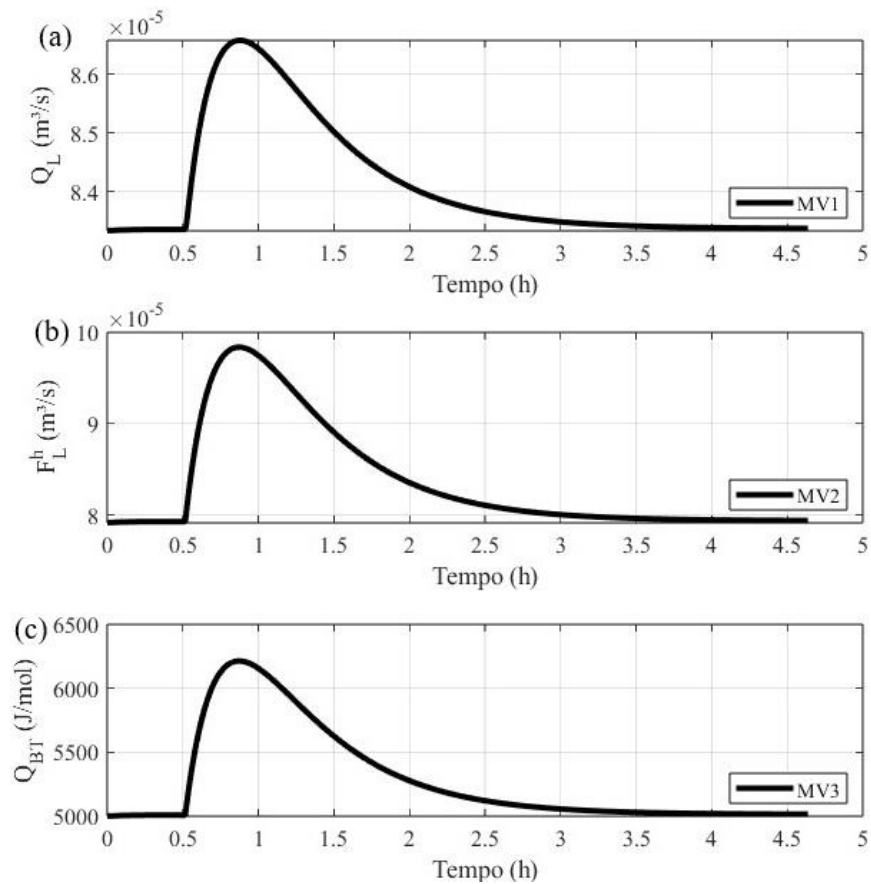
Figura 4.39 – Resposta do sistema para o caso C



Fonte: o autor

É observado na parte (a) da Figura 4.39 que, novamente, a resposta imediata do modelo de predição e da planta de captura são divergentes, porém, ambas estabilizam rapidamente, atingindo o ponto definido. Para as temperaturas do trocador e do tanque de solvente, conforme as partes (b) e (c) da Figura 4.39, ambas estabilizam depois de um *overshoot*, seguido de um *undershoot*. Percebe-se que o modelo de predição para estes últimos pouco se altera em relação ao comportamento da planta. As ações de controle seguem conforme a Figura 4.40.

Figura 4.40 – Ações de controle para o caso C



Fonte: o autor

Todas as ações de controle foram capazes de lidar com as perturbações inferidas no sistema, demonstrando que o controlador conseguiu excluir todos os efeitos advindos dos distúrbios, prevendo o comportamento da planta e mantendo as variáveis controladas nos seus respectivos *set-points*.

Em comparação com os controladores clássicos, o AQDMC respeitou os limites de restrição impostos, e apresentou, em todos os casos, valores de *over/undershoots* menores em intensidade, testificando sua maior eficiência para o processo de captura.

## 5 CONCLUSÕES

Em primeiro lugar, este trabalho relatou um estudo de modelagem e simulação dinâmica unidimensional da remoção de CO<sub>2</sub> de um gás de combustão empregando absorção química realizada em um contator de membrana de fibra oca (HFMC). Para tanto, com suposições importantes do modelo, as respostas do modelo dinâmico mostraram-se coerentes com o comportamento físico esperado, combinando muito bem com os dados experimentais utilizados na seção de validação.

As simulações dinâmicas foram realizadas para prever o efeito de algumas perturbações em importantes variáveis do processo, como a taxa de captura de CO<sub>2</sub> e o *rich loading* de CO<sub>2</sub>, a fim de analisar a estabilidade e capacidade do modelo em prever o comportamento da planta. As respostas obtidas a partir das perturbações em degrau e de pulso mostraram-se muito distintas de uma variável de entrada para outra. A fase gasosa mostrou-se mais rápida que a fase líquida. Porém, a partir dos resultados analisados, cada resposta pode ser explicada de acordo com as variações de entrada dadas. Observou-se que o modelo atinge estados coerentes para todas as variações em degrau e permanece estável frente às diversas variações de pulso propostas. Além disso, conforme discutido, a forma e a proporção em que cada mudança afeta o sistema resultaram em informações importantes para as aplicações de estratégias de controle a este processo.

Este manuscrito também analisou um modelo de uma planta de captura de CO<sub>2</sub> através de membranas, utilizando um modelo de unidade absorvedora não-isotérmico, acrescido de um trocador de calor de um tanque pulmão, como também estudando o comportamento de toda planta frente a perturbações nas correntes de alimentação do HFMC.

O modelo mostrou-se condizente com o esperado de uma planta de captura que utiliza MEA aquoso como solvente e trata uma corrente gasosa proveniente de uma combustão. Toda a planta se mostrou estável frente às perturbações pulso aplicadas, nas quais a planta migra de um estado-estacionário para outro, e ao final do distúrbio, retorna para seu estado inicial. O comportamento do gás permanece rápido, porém, a estabilização das variáveis apenas se dá quando a planta se estabiliza por completo. Os efeitos térmicos do HFMC permitiram sua robustez e aproximação com os dados reais. O modelo foi validado em regime permanente, devido à escassez de dados na literatura para fazê-lo em regime transiente. Ainda, o sistema de equações diferenciais parciais foi otimizado quanto à sua solução, seguido o critério do erro relativo estabelecido previamente, permitindo que o esforço computacional gerado seja menor, dando abertura para aplicações de algoritmos de controle mais facilmente.

Como fechamento, este trabalho se utilizou de estratégias de controle clássico e avançado para desenvolver controladores para este sistema, dado o fato de que tal sistema carece de aplicações de controle na literatura. Foram construídas malhas de controles, e tais malhas mostraram-se adequadas para a manutenção do sistema.

O controle PID foi avaliado de maneira individual em três controladores distintos: um controlador razão e dois controladores de temperatura os quais demonstraram-se capazes de mitigar os efeitos dos distúrbios para cada malha de controle de sistema SISO. Todavia, para algumas perturbações, os controladores clássicos não conseguiram rejeitar o efeito da resposta inversa na dinâmica, nem respeitar os limites de valores máximo para a razão de captura. O controle preditivo tornou-se necessário para atender a demanda do sistema estudado MIMO (3x3), tendo em vista que, no controle clássico, as ações de controle se cancelam.

Um controlador de matriz dinâmica quadrático adaptativo inferencial (AQDMC), de predição linear e que utiliza o método da linearização sucessiva foi projetado, o qual demonstrou ótimos resultados, excluindo completamente os efeitos das perturbações aplicadas no sistema, obedecendo as restrições aplicadas ao processo e diminuindo os as amplitudes causadas pela ação de controle (*over/undershoots*). Tal controlador possui o potencial de melhorar a eficiência de processos de captura de CO<sub>2</sub> através de contadores de membranas, uma vez que tais processos cresçam em aplicações industriais.

## REFERÊNCIAS

- AL-FATTAH, S. M.; BARGHOUTY, M. F.; DABBOUSI, B. O. **Carbon capture and storage: Technologies, policies, economics, and implementation strategies**. CRC press, 2011.
- ÅSTRÖM, Karl Johan; HÄGGLUND, Tore. **Advanced PID control**. ISA-The Instrumentation, Systems and Automation Society, 2006.
- ATCHARIYAWUT, Supakorn; JIRARATANANON, Ratana; WANG, Rong. Mass transfer study and modeling of gas–liquid membrane contacting process by multistage cascade model for CO<sub>2</sub> absorption. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 1, p. 15-22, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.005>.
- ASADI, Javad; KAZEMPOOR, Pejman. Dynamic response and flexibility analyses of a membrane-based CO<sub>2</sub> separation module. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 116, p. 103634, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103634>.
- BAO, Lihong; LIPSCOMB, G. Glenn. Mass transfer in axial flows through randomly packed fiber bundles with constant wall concentration. **Journal of membrane science**, v. 204, n. 1-2, p. 207-220, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00043-1).
- BAO, Lihong; LIPSCOMB, G. Glenn. Well-developed mass transfer in axial flows through randomly packed fiber bundles with constant wall flux. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 1, p. 125-132, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00368-2).
- BOZONC, Alexandru-Constantin et al. Dynamic Modeling of CO<sub>2</sub> Absorption Process Using Hollow-Fiber Membrane Contactor in MEA Solution. **Energies**, v. 15, n. 19, p. 7241, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/en15197241>.
- BOUCIF, Noureddine et al. Carbon dioxide absorption by monoethanolamine in hollow fiber membrane contactors: A parametric investigation. **AIChE journal**, v. 58, n. 9, p. 2843-2855, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.12791>.
- BRUCE E.. POLING; PRAUSNITZ, John M. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-Hill, 2001.
- CAMACHO, E. F.; BORDONS, C. **Model Predictive Control**. [S.l.]: Springer, 1998.
- CANNONE, Salvatore F.; LANZINI, Andrea; SANTARELLI, Massimo. A review on CO<sub>2</sub> capture technologies with focus on CO<sub>2</sub>-enhanced methane recovery from hydrates. **Energies**, v. 14, n. 2, p. 387, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14020387>.
- CHABANON, E.; KIMBALL, E.; FAVRE, E.; LORAIN, O.; GOETHEER, E.; FERRE, D.; GOMEZ, A.; BROUTIN, P. Hollow fiber membrane contactors for post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A scale-up study from laboratory to pilot plant. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles**, v. 69, n. 6, p. 1035-1045, 2014. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2012046>.

CHAO, Cong et al. Post-combustion carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110490, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>.

CHUAH, C. Y.; KIM, K.; LEE, J.; KOH, D. Y.; BAE, T. H. CO<sub>2</sub> absorption using membrane contactors: Recent progress and future perspective. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 15, p. 6773-6794, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05439>.

CORMOS, Ana-Maria et al. Process Control Strategy of Amine-Based Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Systems. **CET Journal-Chemical Engineering Transactions**, v. 76, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET1976127>.

DANCKWERTS, P. V. The reaction of CO<sub>2</sub> with ethanolamines. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 4, p. 443-446, 1979. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85087-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85087-3).

DECOURSEY, W. J. Absorption with chemical reaction: development of a new relation for the Danckwerts model. **Chemical Engineering Science**, v. 29, n. 9, p. 1867-1872, 1974. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(74\)85003-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)85003-7).

FARJAMI, Marzie; MOGHADASSI, Abdolreza; VATANPOUR, Vahid. Modeling and simulation of CO<sub>2</sub> removal in a polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane contactor with computational fluid dynamics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 98, p. 41-51, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.006>.

FAVRE, Eric. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: can gas permeation membranes compete with absorption?. **Journal of Membrane Science**, v. 294, n. 1-2, p. 50-59, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.007>.

FORBES, Michael G. et al. Model predictive control in industry: **Challenges and opportunities**. **IFAC-PapersOnLine**, v. 48, n. 8, p. 531-538, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.09.022>.

GABELMAN, Alan; HWANG, Sun-Tak. Hollow fiber membrane contactors. **Journal of membrane science**, v. 159, n. 1-2, p. 61-106, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00040-X).

HAPPEL, John. Viscous flow relative to arrays of cylinders. **AIChE Journal**, v. 5, n. 2, p. 174-177, 1959. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690050211>.

HIKITA, H. et al. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. **The chemical Engineering Journal**, v. 13, n. 1, p. 7-12, 1977. DOI: [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(77\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0300-9467(77)80002-6).

IARIKOV, Dmitri D.; OYAMA, S. Ted. Review of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation membranes. In: **Membrane science and technology**. Elsevier, 2011. p. 91-115. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53728-7.00005-7>.

IEA. **Global Energy Review: CO<sub>2</sub> Emissions in 2021**. IEA, Paris, 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>. Acesso em: 07/11/2023.

IZQUIERDO-GIL, M. A.; GARCIA-PAYO, M. C.; FERNÁNDEZ-PINEDA, C. Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions. **Journal of membrane science**, v. 155, n. 2, p. 291-307, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00323-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00323-8).

JAYARATHNA, Sanoja A.; LIE, Bernt; MELAAEN, Morten C. Amine based CO<sub>2</sub> capture plant: Dynamic modeling and simulations. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 14, p. 282-290, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.028>.

JOHNSON, Drew W.; YAVUZTURK, Cenk; PRUIS, Justin. Analysis of heat and mass transfer phenomena in hollow fiber membranes used for evaporative cooling. **Journal of Membrane Science**, v. 227, n. 1-2, p. 159-171, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.023>.

KERR, R. A. Yes, it's been getting warmer in here since the CO<sub>2</sub> began to rise. **Science**, v. 312, p 1854, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.312.5782.1854>.

KESHAVARZ, P.; FATHIKALAJAHI, J.; AYATOLLAHI, S. Analysis of CO<sub>2</sub> separation and simulation of a partially wetted hollow fiber membrane contactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1237-1247, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.115>.

KIANFAR, Ehsan; PIROUZFAR, Vahid; SAKHAEINIA, Hossein. An experimental study on absorption/stripping CO<sub>2</sub> using Mono-ethanol amine hollow fiber membrane contactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 954-962, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.017>.

KIMBALL, Erin et al. Hollow fiber membrane contactors for CO<sub>2</sub> capture: modeling and up-scaling to CO<sub>2</sub> capture for an 800 MWe coal power station. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 69, n. 6, p. 1047-1058, 2014. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2013165>.

KLAASSEN, R.; FERON, P. H. M.; JANSEN, A. E. Membrane contactors in industrial applications. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 3, p. 234-246, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1205/cherd.04196>.

KREULEN, H. et al. Determination of mass transfer rates in wetted and non-wetted microporous membranes. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 11, p. 2093-2102, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80084-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80084-4).

LEE, Jay H. Model predictive control: Review of the three decades of development. **International Journal of Control, Automation and Systems**, v. 9, p. 415-424, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12555-011-0300-6>,

LEE, Hoesung et al. CLIMATE CHANGE 2023 Synthesis Report Summary for Policymakers. **CLIMATE CHANGE 2023 Synthesis Report: Summary for Policymakers**, 2024.

LEE, Sunghoon; KIM, Jin-Kuk. Process-integrated design of a sub-ambient membrane process for CO<sub>2</sub> removal from natural gas power plants. **Applied Energy**, v. 260, p. 114255, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114255>.

LEUNG, D. Y.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical reaction engineering**. John Wiley & sons, 1999.

LIN, Yu-Jeng et al. Plantwide control of CO<sub>2</sub> capture by absorption and stripping using monoethanolamine solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 3, p. 1338-1345, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie100771x>.

LU, Jian-Gang et al. CO<sub>2</sub> capture by membrane absorption coupling process: application of ionic liquids. **Applied energy**, v. 115, p. 573-581, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.045>.

MACEIRAS, Rocío; ALVAREZ, Estrella; CANCELA, M. Angeles. Effect of temperature on carbon dioxide absorption in monoethanolamine solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1-3, p. 295-300, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.049>.

MACIEJOWSKI, J. M. **Predictive Control With Constraints**. Prentice Hall, Harlow, England, 2002.

MA'MUN, Sholeh; DINDORE, Vishwas Y.; SVENDSEN, Hallvard F. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-((2-aminoethyl) amino) ethanol. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 2, p. 385-394, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie060383v>.

MARTIN, Paulo A.; ZANIN, Antonio C.; ODLOAK, Darci. Integrating real time optimization and model predictive control of a crude distillation unit. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 1205-1222, 2019. DOI: [dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20170578](https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20170578).

MARTINS, Márcio AF; ODLOAK, Darci. A robustly stabilizing model predictive control strategy of stable and unstable processes. **Automatica**, v. 67, p. 132-143, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.automatica.2016.01.046>.

MARKEWITZ, P.; KUCKSHINRICHS, W.; LEITNER, W.; LINSSEN, J.; ZAPP, P.; BONGARTZ, R.; SCHREIBER, A.; MÜLLER, T. E. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. **Energy & environmental science**, v. 5, n. 6, p. 7281-7305, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EE03403D>.

MAVROUDI, M.; KALDIS, S. P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1-2, p. 103-115, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.07.025>.

MENDIS, Pramuditha et al. Adaptive model predictive control with successive linearization for distillate composition control in batch distillation. In: **2019 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon)**. IEEE, 2019. p. 366-369. DOI: <https://doi.org/10.1109/MERCon.2019.8818777>.



MIYATAKE, O.; IWASHITA, H. Laminar-flow heat transfer to a fluid flowing axially between cylinders with a uniform wall heat flux. **International journal of heat and mass transfer**, v. 34, n. 1, p. 322-327, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(91\)90199-O](https://doi.org/10.1016/0017-9310(91)90199-O).

NAKHJIRI, Ali Taghvaie et al. Modeling and simulation of CO<sub>2</sub> separation from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaseous mixture using potassium glycinate, potassium arginate and sodium hydroxide liquid absorbents in the hollow fiber membrane contactor. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 1500-1511, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.068>.

NATH, Kaushik. **Membrane separation processes**. PHI Learning Pvt. Ltd., 2017.

ODLOAK, Darci. Extended robust model predictive control. **AIChE Journal**, v. 50, n. 8, p. 1824-1836, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.10175>.

PAKŠIOVÁ, Daniela; FIKAR, Miroslav; SKOGESTAD, Sigurd. Modeling of carbon dioxide removal using membrane contactors. In: **2016 Cybernetics & Informatics (K&I)**. IEEE, 2016. p. 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1109/CYBERI.2016.7438596>.

PATARO, Igor ML et al. A stabilizing predictive controller with implicit feedforward compensation for stable and time-delayed systems. **Journal of Process Control**, v. 115, p. 12-26, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2022.04.017>.

PENTTILÄ, Anne et al. The Henry's law constant of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aqueous binary and ternary amine solutions (MEA, DEA, DIPA, MDEA, and AMP). **Fluid Phase Equilibria**, v. 311, p. 59-66, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.019>.

PLAZA, Jorge M.; VAN WAGENER, David; ROCHELLE, Gary T. Modeling CO<sub>2</sub> capture with aqueous monoethanolamine. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 1171-1178, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.154>.

PORCHERON, F.; DROZDZ, S. Hollow fiber membrane contactor transient experiments for the characterization of gas/liquid thermodynamics and mass transfer properties. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 2, p. 265-275, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.035>.

PORFIRIO, Carlos Roberto. **Implantação de otimizador online acoplado ao controle preditivo (MPC) de uma coluna de Tolueno**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.3.2011.tde-31052011-164903>.

PORTER, K. E. Effect of contact-time distribution on gas absorption with chemical reaction. **TRANSACTIONS OF THE INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS AND THE CHEMICAL ENGINEER**, v. 44, n. 1, p. T25-&, 1966.

PURKAIT, Mihir K.; SINGH, Randeep. **Membrane technology in separation science**. CRC Press, 2018.

QIN, S. Joe; BADGWELL, Thomas A. A survey of industrial model predictive control technology. **Control engineering practice**, v. 11, n. 7, p. 733-764, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0967-0661\(02\)00186-7](https://doi.org/10.1016/S0967-0661(02)00186-7).

RIVERO, Joanna R. et al. Hollow fiber membrane contactors for post-combustion carbon capture: A review of modeling approaches. **Membranes**, v. 10, n. 12, p. 382, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes10120382>.

RODE, Sabine et al. Evaluating the intensification potential of membrane contactors for gas absorption in a chemical solvent: A generic one-dimensional methodology and its application to CO<sub>2</sub> absorption in monoethanolamine. **Journal of membrane science**, v. 389, p. 1-16, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.042>.

RODRÍGUEZ-ALEGRE, Rubén et al. Integration of membrane contactors and bioelectrochemical systems for CO<sub>2</sub> conversion to CH<sub>4</sub>. **Energies**, v. 12, n. 3, p. 361, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12030361>.

RODRIGUEZ, Javier et al. An integrated framework for the dynamic modelling of solvent-based CO<sub>2</sub> capture processes. **Energy Procedia**, v. 63, p. 1206-1217, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.130>.

ROHANI, Sohrab. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering: Volume 3B: Process Control**. Butterworth-Heinemann, 2017.

RONGWONG, Wichitpan; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai; JIRARATANANON, Ratana. Rate based modeling for CO<sub>2</sub> absorption using monoethanolamine solution in a hollow fiber membrane contactor. **Journal of membrane science**, v. 429, p. 396-408, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.050>.

ROSLI, A. et al. Dynamic modelling and experimental validation of CO<sub>2</sub> removal using hydrophobic membrane contactor with different types of absorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 219, p. 230-240, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.030>.

SALVINDER, K. M. S. et al. An overview on control strategies for CO<sub>2</sub> capture using absorption/stripping system. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 147, p. 319-337, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.034>.

SCHOFIELD, R. W.; FANE, A. G.; FELL, C. J. D. Heat and mass transfer in membrane distillation. **Journal of membrane Science**, v. 33, n. 3, p. 299-313, 1987. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80287-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80287-2).

SEBORG, Dale E. et al. **Process dynamics and control**. John Wiley & Sons, 2016.

SHA, Le; JIANG, Ziwei; SUN, Hejiang. A control strategy of heating system based on adaptive model predictive control. **Energy**, v. 273, p. 127192, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127192>.

SKELLAND, Anthony Harold Peter. **Diffusional mass transfer**. John Wiley & Sons, New York, 1974.

SMITH, Carlos A.; CORRIPIO, Armando B. **Principles and practices of automatic process control**. John Wiley & Sons, 2005.

SNIJDER, Erwin D. et al. Diffusion coefficients of several aqueous alkanolamine solutions. **Journal of Chemical and Engineering data**, v. 38, n. 3, p. 475-480, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00011a037>.

SOHAIB, Qazi et al. Modeling pre-combustion CO<sub>2</sub> capture with tubular membrane contactor using ionic liquids at elevated temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116677, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116677>.

SOUSA, E. M. **Controle Preditivo Robusto Baseado em Modelo Aplicado a Sistemas Não-Lineares Incertos Linearizados por Realimentação de Estados**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Identificador: <https://hdl.handle.net/1843/BUBD-A32HSH>.

THEO, Wai Lip et al. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. **Applied energy**, v. 183, p. 1633-1663, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.103>.

TURI, D. M. et al. CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycles by CO<sub>2</sub> selective membranes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 61, p. 168-183, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.022>.

ULUSOY, M. **Understanding Model Predictive Control: Part 3: MPC Design Parameters**. [S. l.]: MathWorks, 2018. Disponível em: <https://www.mathworks.com/videos/understanding-model-predictive-control-part-3-mpc-design-parameters-1530607670393.html>. Acesso em: 14 nov. 2023.

VANDE WOUWER, Alain; SAUCEZ, Philippe; SCHIESSER, W. E. **Adaptive method of lines**. Chapman Hall/CRC Press, 2001.

VERSTEEG, G. F.; VAN DIJCK, L. A. J.; VAN SWAAIJ, Willibrordus Petrus Maria. On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview. **Chemical Engineering Communications**, v. 144, n. 1, p. 113-158, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986449608936450>.

VERSTEEG, Geert F.; VAN SWAAIJ, Wim PM. Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 33, n. 1, p. 29-34, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00051a011>.

WANG, M.; LAWAL, A.; STEPHENSON, P.; SIDDER, J.; RAMSHAW, C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical engineering research and design**, v. 89, n. 9, p. 1609-1624, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>.

WANG, R. et al. Influence of membrane wetting on CO<sub>2</sub> capture in microporous hollow fiber membrane contactors. **Separation and Purification Technology**, v. 46, n. 1-2, p. 33-40, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.04.007>.

WANG, Zhen et al. Optimization of blended amines for CO<sub>2</sub> absorption in a hollow-fiber membrane contactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 34, p. 12170-12182, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie401676t>.

WEILAND, Ralph H. et al. Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, n. 3, p. 378-382, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1021/je9702044>.

WILBERFORCE, Tabbi et al. Progress in carbon capture technologies. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143203, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143203>.

WILCOX, J. **Carbon capture**. Springer Science & Business Media, 2012.

WU, Xiao et al. Solvent-based post-combustion CO<sub>2</sub> capture for power plants: A critical review and perspective on dynamic modelling, system identification, process control and flexible operation. **Applied Energy**, v. 257, p. 113941, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113941>.

YU, Cheng-Ching. **Autotuning of PID controllers: A relay feedback approach**. Springer Science & Business Media, 2006.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Adiabatic modelling of CO<sub>2</sub> capture by amine solvents using membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 106-119, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.015>.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Intensification potential of hollow fiber membrane contactors for CO<sub>2</sub> chemical absorption and stripping using monoethanolamine solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 38-51, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.074>.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Modeling of CO<sub>2</sub> post-combustion capture using membrane contactors, comparison between one-and two-dimensional approaches. **Journal of membrane science**, v. 455, p. 64-74, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.012>.

ZAIDIZA, David Albarracin et al. Rigorous modelling of adiabatic multicomponent CO<sub>2</sub> post-combustion capture using hollow fibre membrane contactors. **Chemical Engineering Science**, v. 145, p. 45-58, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.01.053>.

ZHANG, Li-Zhi; HUANG, Si-Min. Coupled heat and mass transfer in a counter flow hollow fiber membrane module for air humidification. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 5-6, p. 1055-1063, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.025>.

ZHANG, Qiang; TURTON, Richard; BHATTACHARYYA, Debangsu. Development of model and model-predictive control of an MEA-based postcombustion CO<sub>2</sub> capture process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 5, p. 1292-1308, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02243>.

ZHANG, Ying et al. Rate-based process modeling study of CO<sub>2</sub> capture with aqueous monoethanolamine solution. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 20, p. 9233-9246, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie900068k>.

ZHANG, Yuan et al. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 84-107, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.009>.

ZHANG, Zhien. Comparisons of various absorbent effects on carbon dioxide capture in membrane gas absorption (MGA) process. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31, p. 589-595, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.052>.