



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

MINIMIZAÇÃO DE EMISSÕES DE UNIDADES DE
ESGOTAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS: MODELOS
SUBSTITUTOS PARA CONTROLE DE CARGA TÉRMICA

Hellen Patrícia Moreira Carvalho Morado

Rio de Janeiro
2019

CIP - Catalogação na Publicação

M827m

Morado, Hellen Patricia Moreira Carvalho
Minimização de Emissões de Unidades de
Esgotamento de Águas Ácidas: Modelos Substitutos
para Controle de Carga Térmica / Hellen Patricia
Moreira Carvalho Morado. -- Rio de Janeiro, 2019.
205 f.

Orientador: José Luiz de Medeiros.

Coorientadora: Ofélia de Queiroz Fernandes
Araújo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2019.

1. Águas Ácidas. 2. Superfície de Resposta. 3.
Torre Esgotadora de H₂S. 4. Simulação Dinâmica. 5.
Modelos Substitutos. I. de Medeiros, José Luiz,
orient. II. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes,
coorient. III. Título.

Hellen Patrícia Moreira Carvalho Morado

MINIMIZAÇÃO DE EMISSÕES DE UNIDADES DE ESGOTAMENTO DE
ÁGUAS ÁCIDAS: MODELOS SUBSTITUTOS PARA CONTROLE DE
CARGA TÉRMICA

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro
2019

Hellen Patrícia Moreira Carvalho Morado

MINIMIZAÇÃO DE EMISSÕES DE UNIDADES DE ESGOTAMENTO DE
ÁGUAS ÁCIDAS: MODELOS SUBSTITUTOS PARA CONTROLE DE
CARGA TÉRMICA

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

Aprovado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc., EQ/UFRJ – Orientador

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D., EQ/UFRJ – Orientadora

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc., EQ/UFRJ

Fabio dos Santos Liporace, D.Sc., CENPES/PETROBRAS

João Paulo Bassin, D.Sc., PEQ/COPPE

Lídia Yokoyama, D.Sc., EQ/UFRJ

Ao meu esposo, Erikson Morado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pelo cuidado e por ter permitido a conclusão deste trabalho.

Ao meu esposo, Erikson, que tanto me ajudou, incentivou e apoiou em todo este período de estudos e desenvolvimento da tese. Sou muito grata por ter você ao meu lado.

À minha mãe, Zélia, que me incentivou a estudar desde criança, e ao meu irmão Diego, que juntos são a minha base e meu ponto de apoio.

Aos meus orientadores, José Luiz e Ofélia, pelo apoio e incentivo e pela orientação acadêmica.

Aos amigos da Petrobras, Sandra Micheletto, Leandro, Carol Pinton, Bianca, Luísa, Márcia, Cléber, Gustavo, e certamente outros que posso ter esquecido de citar, que me ajudaram em diversos momentos, de forma mais específica em discussões da tecnologia estudada, no uso das ferramentas de trabalho, na revisão do texto de artigos e da tese, me lembrando de fazer inscrição em disciplinas, dando aquela dica que me poupou uma semana de trabalho e pela amizade.

À Petrobras pelo apoio à pesquisa e desenvolvimento, e pelo incentivo ao desenvolvimento de seu corpo técnico. Aos meus gestores Giane Stuart, pelo incentivo a ingressar no doutorado, e Fernando Barbosa, pelo apoio durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos e familiares, que fizeram a diferença nos momentos difíceis.

RESUMO

MORADO, Hellen Patrícia Moreira Carvalho. **Minimização de Emissões de Unidades de Esgotamento de Águas Ácidas: Modelos Substitutos para Controle De Carga Térmica.** Rio de Janeiro, 2019. Tese (Doutorado em Ciências, *DSc*) – Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Correntes de águas ácidas são geradas nos diversos processos de refino e tem H_2S e NH_3 como principais contaminantes. Essas correntes são tratadas em colunas de esgotamento em Unidades de Tratamento de Águas Ácidas - UTAAs para retirada dos contaminantes H_2S e NH_3 , permitindo seu reuso ou descarte. Legislações mais restritivas em relação à presença de enxofre nos combustíveis, exigindo um aumento da severidade dos processos de refino, associado ao processamento de petróleos com alto teor de nitrogênio, eleva a relação NH_3/H_2S nas águas ácidas e exige que os contaminantes sejam retirados separadamente, em uma configuração de UTAA em Dois Estágios, permitindo o envio do H_2S para a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE). A separação seletiva de H_2S e NH_3 na primeira etapa das UTAAs em Duas Etapas deve atender a uma recuperação mínima de H_2S , sem atingir o limite máximo de NH_3 que pode ser enviado à URE. A dificuldade para operar a 1ª torre com valores elevados de recuperação de H_2S impacta diretamente as emissões de SO_x de uma refinaria, seja pela emissão associada ao H_2S não recuperado, seja pelo potencial de comprometimento da continuidade operacional das UREs. Assim, o principal objetivo deste trabalho é identificar e desenvolver modelos substitutos de limites operacionais do 1º Estágio de UTAAs de Dois Estágios, para aplicação no controle de carga térmica. Para isso, foram utilizados Modelos de Superfície de Reposta, baseados em dados de pseudo-experimentos obtidos por simulação em estado estacionário em HYSYS. Os modelos obtidos foram utilizados como ferramenta de monitoramento *on-line* e para implementação de estratégias de controle avançado, e testados em simulação dinâmica do 1º Estágio. As melhorias no controle do processo têm potencial para reduzir as emissões de uma planta real, por permitir maior recuperação de H_2S , manter a UTAA em operação mais estável e minimizar impactos para a URE.

Palavras-chave: Águas Ácidas; Torre Esgotadora de H_2S ; Superfície de Resposta; Simulação Dinâmica.

ABSTRACT

MORADO, Hellen Patrícia Moreira Carvalho. **Emission Minimization of Sour Water Stripping Units: Surrogate Models for Heat Duty Control**. Rio de Janeiro, 2019. Thesis (Doctor of Science, *DSc*) – Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Sour water streams are produced in several refining processes and contain H₂S and NH₃ as main contaminants. These streams are treated in stripping columns of Sour Water Treatment Units - SWUs for H₂S and NH₃ removal, allowing the stripped water reuse or disposal. Stringent regulations concerning the presence of sulfur in fuels, which demand more severe conditions in the refining processes, associated with high nitrogen content oil processing, increases the NH₃ / H₂S ratio in the sour water requiring contaminants to be removed separately in a two-stage SWU, allowing H₂S to be sent to Sulfur Recovery Unit (SRU). The H₂S and NH₃ selective separation in the SWU first stage must accomplish a minimum H₂S recovery, without reaching the maximum NH₃ that can be sent to the SRU. Difficulties to operate the first column with high levels of H₂S recovery impacts the refinery SO_x emissions, whether emissions are associated with the unrecovered H₂S, whether for potentially compromising SRUs operational continuity. Thus, the main objective of this work is to develop surrogate models for operational limits for the first Stage (Stage 1) in a two-stage SWU. For this purpose, Response Surface Models, based on pseudo-experimental data obtained by steady state simulation in HYSYS, were used. The obtained models were used as an online monitoring tool and for implementing advanced control strategies and tested in dynamic simulation of the first Stage. Improvements in process control have the potential to reduce the emissions of a real plant by allowing greater H₂S recovery, keeping the SWU in more stable operational condition and minimizing impacts to SRU.

Keywords: Sour Waters; H₂S Stripping Column; Response Surface; Dynamic Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- 1: Bloco de enxofre típico de uma refinaria de petróleo. Adaptado de: (Bastos <i>et al.</i> , 2015; Quinlan e Hati, 2010)	22
Figura 2- 1: Sistema de Carga de UTAA. Adaptado de (Sheilan, Spooner e Hoorn, 2010)	31
Figura 2- 2: Esquema de UTAA em Uma Etapa. Adaptado de: (Quinlan e Hati, 2010)	32
Figura 2- 3: Esquema de UTAA em Duas Etapas. Leito de Troca Térmica de Contato Direto na Etapa 1. Adaptado de : (Quinlan e Hati, 2010).....	33
Figura 2- 4: Esquema de UTAA em Duas Etapas com Condensador na Etapa 1. Adaptado de: (Bastos <i>et al.</i> , 2015).....	34
Figura 2- 5: Recuperação de H ₂ S e NH ₃ no produto de topo da Etapa 1 de UTAA de Duas Etapas – Curvas de refluxo externo constante. Adaptado de : (Hatcher, Jones e Weiland, 2014).....	36
Figura 2- 6: Concentração de água no produto de topo da Etapa 1 de UTAA de Duas Etapas – Curvas de refluxo externo constante. Adaptado de: (Hatcher, Jones e Weiland, 2014)	37
Figura 2- 7: Ilustração de planejamento de experimentos. Adaptado de: (Bezerra <i>et al.</i> , 2008)	47
Figura 2- 8: Emissões de SO _x em uma refinaria típica – UTAA com 90% de recuperação de H ₂ S. Adaptado de: (Rodrigues, 2016)	49
Figura 2- 9: Efeito da operação da UTAA nas emissões da refinaria	50
Figura 3- 1: Esquema simplificado de uma UTAA - Destaque do primeiro estágio de separação	53
Figura 3- 2: Esquema de Processo no Hysys – Estágio de Esgotamento de H ₂ S.....	54
Figura 3- 3: Curva típica de recuperação de H ₂ S e NH ₃ no gás ácido	56
Figura 3- 4: Teor de água no gás de topo da coluna.....	57
Figura 3- 5: Curva de recuperação de H ₂ S e NH ₃ no gás ácido - Ponto 1.....	63
Figura 3- 6: Perfil de Temperatura na Esgotadora de H ₂ S – Ponto 1	64
Figura 3- 7: Detalhe do Perfil de Temperatura na Esgotadora de H ₂ S – Ponto 1	65
Figura 3- 8: Curva de recuperação de H ₂ S e NH ₃ no gás ácido - Ponto 27.....	66
Figura 3- 9: Detalhe da Temperatura do Estágio 5– Ponto 27	66
Figura 3- 10: Comparação das curvas de recuperação de H ₂ S dos Pontos 1 e 28.....	68
Figura 3- 11: Modelo SR para Q_{ref} *: Dados experimentais x calculados.....	71
Figura 3- 12: Modelo SR para Q_{ref} *: Histograma de resíduos	72
Figura 3- 13: Modelo SR para Q_{ref} *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Relação H ₂ S/NH ₃	74
Figura 3- 14: Modelo SR para Q_{ref} *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e teor de NH ₃ na carga.....	74
Figura 3- 15: Modelo SR para Q_{ref} *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH ₃ e Relação H ₂ S/NH ₃	75
Figura 3- 16: Modelo SR para Q_{ref} *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e dT_{carga}	76
Figura 3- 17: Modelo SR para Q_{ref} *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH ₃ e dT_{carga}	76
Figura 3- 18: Modelo SR para $ReCH_2S$ *: Dados experimentais x calculados.....	77
Figura 3- 19: Modelo SR para $ReCH_2S$ *: Histograma de resíduos.....	78
Figura 3- 20: Modelo SR para $ReCH_2S$ *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Teor de NH ₃	79
Figura 3- 21: Modelo SR para $ReCH_2S$ *: Superfície de Resposta com os fatores Relação H ₂ S/NH ₃ e Teor de NH ₃	80

Figura 3- 22: Modelo SR para <i>Rech2S</i> *: Superfície de Resposta com os fatores dT_{carga} e Teor de NH_3	80
Figura 3- 23: Modelo SR para <i>yNH3</i> *: Dados experimentais x calculados - Parte 1.....	81
Figura 3- 24: Modelo SR para <i>yNH3</i> *: Dados experimentais x calculados - Parte 2.....	82
Figura 3- 25: Modelo SR para <i>yNH3</i> *: Histograma de resíduos.....	82
Figura 3- 26: Modelo SR para <i>yNH3</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ e Teor de NH_3	84
Figura 3- 27: Modelo SR para <i>yNH3</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Teor de NH_3	84
Figura 3- 28: Modelo SR para <i>yNH3</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}	85
Figura 3- 29: Modelo SR para <i>dTref</i> *: Dados experimentais x calculados.....	86
Figura 3- 30: Modelo SR para <i>dTref</i> *: Histograma de resíduos.....	87
Figura 3- 31: Modelo SR para <i>dTref</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$	88
Figura 3- 32: Modelo SR para <i>dTref</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$	89
Figura 3- 33: Modelo SR para <i>dTref</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Pressão.....	89
Figura 3- 34: Modelo SR para <i>dTref</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}	90
Figura 3- 35: Modelo SR para <i>Tsens</i> *: Dados experimentais x calculados.....	91
Figura 3- 36: Modelo SR para <i>Tsens</i> *: Histograma de resíduos.....	92
Figura 3- 37: Modelo SR para <i>Tsens</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$	93
Figura 3- 38: Modelo SR para <i>Tsens</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$	94
Figura 3- 39: Modelo SR para <i>T5</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}	94
Figura 3- 40: Modelo SR para <i>Rech2S</i> : Dados experimentais x calculados.....	95
Figura 3- 41: Modelo SR para <i>Rech2S</i> : Dados experimentais x calculados.....	96
Figura 3- 42: Modelo SR para <i>Rech2S</i> : Histograma de resíduos.....	97
Figura 3- 43: Modelo SR para <i>T5</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}	99
Figura 3- 44: Modelo SR para <i>T5</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}	99
Figura 3- 45: Modelo SR para <i>T5</i> *: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}	100
Figura 3- 46: Resultados do Modelo de SR x Hysys.....	101
Figura 3- 47: Resultados do Modelo SR 6 x Hysys.....	103
Figura 4- 1: Esquema do Processo Dinâmico no Hysys.....	106
Figura 4- 2: Resposta a degrau na vazão de entrada da unidade - atuação do <i>override</i> de nível alto.....	111
Figura 4- 3: Resposta a degrau na vazão de entrada da unidade - atuação do <i>override</i> de nível baixo.....	112
Figura 4- 4: Controle <i>split-range</i> de pressão do tanque.....	113
Figura 4- 5: Resposta a degrau na vazão para a coluna –Controlador de carga térmica do refeedor.....	114
Figura 4- 6: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Variáveis de desempenho.....	115
Figura 4- 7: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Perfil de pressão.....	115

Figura 4- 8: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Perfil de temperaturas na coluna..	116
Figura 4- 9: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Temperatura do vaso de topo	117
Figura 4- 10: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Nível do vaso de topo.....	117
Figura 4- 11: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Pressão do vaso de topo	118
Figura 4- 12: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Nível do fundo da coluna	118
Figura 4- 13: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Controle de carga térmica.....	119
Figura 4- 14: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Perfil de temperatura na coluna.....	120
Figura 4- 15: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1)– Variáveis de desempenho	121
Figura 4- 16: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1)– Controle de temperatura do vaso de topo	122
Figura 4- 17: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Controle de nível do vaso de topo	122
Figura 4- 18: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Controle da pressão do vaso de topo	123
Figura 4- 19: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 2) – Perfil de temperatura na coluna.....	124
Figura 4- 20: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 2) – Variáveis de desempenho	125
Figura 4- 21: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Perfil de temperatura na coluna.....	127
Figura 4- 22: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Variáveis de desempenho	128
Figura 4- 23: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Controle de pressão do vaso de topo	128
Figura 4- 24: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Controle da temperatura do vaso de topo	129
Figura 4- 25: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 2) – Perfil de temperatura na coluna.....	130
Figura 4- 26: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 2) – Variáveis de desempenho	131
Figura 4- 27: Degraus no set-point do controlador de pressão do vaso de topo.....	131
Figura 4- 28: Resposta a degrau na pressão de operação – (a) Perfil de temperatura e (b)Variáveis de desempenho	133
Figura 4- 29: Resposta a degrau na pressão de operação – Controle de temperatura do vaso de topo	134
Figura 4- 30: Resposta a degrau na concentração de NH ₃ na entrada da unidade – Fatores do Modelo SR (a) F3 e F4 (b) F1, F2 e F5	135
Figura 4- 31: Resposta a degrau na concentração de NH ₃ na entrada da unidade – Perfil de temperatura na coluna.....	136
Figura 4- 32: Resposta a degrau na concentração de NH ₃ na entrada da unidade – Variáveis de desempenho	136
Figura 4- 33: Resposta a degrau na concentração de NH ₃ na entrada da unidade – Controle da temperatura do vaso de topo	137
Figura 4- 34: Resposta a degrau na concentração de H ₂ S na entrada da unidade – Fatores do Modelo SR (a) F1, F3 e F4 (b) F2 e F5	138
Figura 4- 35: Resposta a degrau na concentração de H ₂ S na entrada da unidade – Perfil de temperatura na coluna.....	139

Figura 4- 36: Resposta a degrau na concentração de H ₂ S na entrada da unidade – Variáveis de desempenho	139
Figura 4- 37: Resposta a degrau na concentração de H ₂ S na entrada da unidade – Controle da temperatura do vaso de topo	140
Figura 5- 1: Resultados do MSR em comparação com dados de planta industrial – operação típica	144
Figura 5- 2: Resultados do MSR em comparação com dados de planta industrial – operação acima do limite operacional.....	145
Figura 5- 3: Fatores F1 e F2 do MSR - operação acima do limite operacional.....	146
Figura 5- 4: Fatores F3 e F4 do MSR - operação acima do limite operacional.....	147
Figura 5- 5: Resposta do MSR Modelo 6 – Recuperação de H ₂ S	148
Figura 5- 6: Controle convencional de carga térmica da torre esgotadora de H ₂ S.....	149
Figura 5- 7: Controle 1 – MSR gerando set-point para QIC-01	150
Figura 5- 8: Controles 2 e 3 – MSR gerando set-point para TIC-03	151
Figura 5- 9: Controle 4 – QIC-01 em <i>override</i> com TIC-03, com set-point pelo MSR.....	152
Figura 5- 10: Controle 1 – Sequência de degraus no fator de afastamento	154
Figura 5- 11: Controle 1- Resposta a degrau no fator de afastamento - Perfil de temperatura da coluna	155
Figura 5- 12: Controle 1- Resposta a degrau no fator de afastamento – Variáveis de desempenho	155
Figura 5- 13: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna –Controlador de carga térmica do refeedor.....	156
Figura 5- 14: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Perfil de temperatura na coluna	157
Figura 5- 15: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Variáveis de desempenho	158
Figura 5- 16: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Controle da temperatura do vaso de topo	158
Figura 5- 17: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Controle de nível do vaso de topo.....	159
Figura 5- 18: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Controlador de carga térmica do refeedor.....	160
Figura 5- 19: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Perfil de temperatura da coluna	161
Figura 5- 20: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Variáveis de desempenho ..	161
Figura 5- 21: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Controle da temperatura do vaso de topo.....	162
Figura 5- 22: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Controle de nível do vaso de topo	162
Figura 5- 23: Resposta a degrau na concentração de NH ₃ na entrada da unidade – (a) e (b) Análise de composição contínua (c) e (d) Análise de composição a cada 24h	164
Figura 5- 24: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Perfil de temperatura da coluna.....	165
Figura 5- 25: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Variáveis de desempenho	165
Figura 5- 26: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Controle de temperatura do vaso de topo.....	166
Figura 5- 27: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Controle de nível do vaso de topo.....	166

Figura 5- 28: Resposta à sequência de eventos – Fatores do MSR e Controlador de carga térmica do refeedor.....	168
Figura 5- 29: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01	169
Figura 5- 30: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna	169
Figura 5- 31: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho	170
Figura 5- 32: Controle 2 – Sequência de degraus no fator de afastamento	171
Figura 5- 33: Controle 2- Resposta a degrau no fator de afastamento - Perfil de temperatura da coluna	172
Figura 5- 34: Controle 2- Resposta a degrau no fator de afastamento – Variáveis de desempenho	172
Figura 5- 35: Resposta à sequência de eventos – Fatores do MSR	174
Figura 5- 36: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01	175
Figura 5- 37: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna	175
Figura 5- 38: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho	176
Figura 5- 39: Controle 2 – Sequência de degraus no fator de afastamento	177
Figura 5- 40: Controle 3- Resposta a degrau no fator de afastamento - Perfil de temperatura da coluna	178
Figura 5- 41: Controle 3- Resposta a degrau no fator de afastamento – Variáveis de desempenho	178
Figura 5- 42: Resposta à sequência de eventos – Fatores do MSR	180
Figura 5- 43: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01	181
Figura 5- 44: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna	181
Figura 5- 45: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho	182
Figura 5- 46: Resposta à sequência de eventos – Fatores do MSR	184
Figura 5- 47: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01	185
Figura 5- 48: Resposta à sequência de eventos – Controle de temperatura	185
Figura 5- 49: Resposta à sequência de eventos – Controle de carga térmica.....	186
Figura 5- 50: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna	186
Figura 5- 51: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- 1: Comparativo entre um petróleo típico brasileiro e o petróleo Árabe Leve.....	23
Tabela 2-1: Composições típicas de correntes de águas ácidas, base mássica.....	30
Tabela 3- 1: Características da carga – Caso base.....	55
Tabela 3- 2: Especificações da simulação estática - Coluna Esgotadora de H ₂ S.....	55
Tabela 3- 3: Especificações da simulação estática – Demais equipamentos.....	55
Tabela 3- 4: Níveis dos fatores para geração do banco de dados.....	61
Tabela 3- 5: Pontos para geração do banco de dados – Modelos 1 a 5.....	62
Tabela 3- 6: Respostas – Modelos 1 a 5.....	67
Tabela 3- 7: Faixas de parâmetros para geração do banco de dados – Modelo 6.....	69
Tabela 3- 8: Avaliação das SR para Modelo 1.....	72
Tabela 3- 9: Parâmetros da Equação 3- 12.....	73
Tabela 3- 10: Avaliação das SR para Modelo 2.....	78
Tabela 3- 11: Parâmetros da Equação 3 - 13.....	79
Tabela 3- 12: Avaliação das SR para Modelo 2.....	82
Tabela 3- 13: Parâmetros da.....	83
Tabela 3- 14: Avaliação das SR para Modelo 4.....	86
Tabela 3- 15: Parâmetros da Equação 3 - 15.....	88
Tabela 3- 16: Avaliação das SR para Modelo 5.....	91
Tabela 3- 17: Parâmetros da Equação 3 - 16.....	92
Tabela 3- 18: Avaliação das SR para Modelo 6.....	97
Tabela 3- 19: Parâmetros da Equação 3 - 17.....	98
Tabela 3- 20: Pontos para validação dos Modelos SR 1 a 5.....	101
Tabela 3- 21: Pontos para validação do Modelo SR 6.....	102
Tabela 3- 22: Resumo do efeito de cada fator estudado sobre as respostas.....	104
Tabela 4- 1: Configuração do controle de pressão do tanque de carga.....	107
Tabela 4- 2: Configuração dos controles de nível do tanque e da vazão de carga.....	108
Tabela 4- 3: Configuração do controle de carga térmica do refeedor.....	109
Tabela 4- 4: Configuração do controle de pressão do Vaso de Refluxo.....	109
Tabela 4- 5: Configuração dos demais controladores da unidade.....	110
Tabela 5- 1: Sequência de eventos – Controle 1.....	167
Tabela 5- 2: Sequência de eventos – Controle 2.....	173
Tabela 5- 3: Sequência de eventos – Controle 3.....	179
Tabela 5- 4: Definição de set-point do Controle 4.....	182
Tabela 5- 5: Sequência de eventos – Controle 4.....	183

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
API	American Petroleum Institute
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GPA	Gas Processors Association
GPSWAT	GPA Sour Water Equilibrium
HAZOP	Hazardous And Operability
LCA	Life Cycle Assessment
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NO _x	Óxido de Nitrogênio
PR	Peng-Robinson
PRSV	Peng Robinson Stryjek Vera
REPAR	Refinaria do Paraná
SO _x	Óxido de Enxofre
SR	Superfície de Resposta
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SWEQ	Sour Water Equilibrium
SWS	Sour Water Strippers
UAMINA	Unidade de Regeneração De Amina
UCR	Unidades de Coqueamento Retardado
UFCC	Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido
UHCC	Unidades de Hidrocraqueamento
UHDT	Unidades de Hidrotratamento
URE	Unidade de Recuperação De Enxofre
UTAA	Unidade de Tratamento De Águas Ácidas
WWT	Waste Water Treatment

LISTA DE SÍMBOLOS

*	Símbolo identificador do ponto limite de operação
$C_{H_2CO_3}$	Concentração de H_2CO_3 na fase líquida
C_{H_2S}	Concentração de H_2S na fase líquida
C_{NH_3}	Concentração de NH_3 na fase líquida
c_p	Número de réplicas do ponto central
dT_{cf}	Diferencial de temperatura entre a carga e o fundo da coluna esgotadora de H_2S
dT_{ref}^*	Diferencial de temperatura entre as correntes de entrada e saída do refeedor, no ponto limite de operação
E	Valor esperado
f	Número de fatores do modelo SR
$\frac{H_2S}{NH_3}$	Relação NH_3/H_2S na corrente de água ácida
H_{CO_2}	Constante de Henry de CO_2
H_{H_2O}	Constante de Henry de CO_2
H_{H_2S}	Constante de Henry de H_2S
H_{NH_3}	Constante de Henry de NH_3
K_c	Ganho proporcional
N	Número de experimentos para a metodologia de superfície de resposta
O(1)	Ordem 1
O(2)	Ordem 2
P	Pressão de operação absoluta da coluna esgotadora de H_2S
$P_{H_2O}^0$	Pressão de saturação de H_2O
P_{CO_2}	Pressão parcial de CO_2 na fase vapor
P_{H_2O}	Pressão parcial de H_2O na fase vapor
P_{H_2S}	Pressão parcial de H_2S na fase vapor
P_{NH_3}	Pressão parcial de NH_3 na fase vapor
Q_{ref}	Carga térmica do refeedor por vazão molar de carga
Q_{ref}^*	Carga térmica do refeedor por vazão molar de carga da unidade no ponto limite de operação
Rec_{H_2S}	Recuperação de H_2S na região normal de operação
$Rec_{H_2S}^*$	Recuperação de H_2S máxima, no ponto limite de operação
SoS	Soma quadrática da diferença entre dados experimentais e calculados
T_{sens}^*	Temperatura no estágio sensível, no ponto limite de operação
X_{H_2O}	Fração molar de H_2O na fase vapor
X_j	Fatores do modelo de superfície de resposta
x_{NH_3}	Concentração de NH_3 na corrente de água ácida

Y_i	Resposta obtida pelo modelo de superfície de resposta
\bar{Y}_i	Resposta pseudo-experimental para a metodologia de superfície de resposta
$y_{NH_3}^*$	Concentração de NH_3 no gás ácido do vaso de topo, no ponto limite de operação
β_j	Parâmetros do modelo de superfície de resposta
ε	Fonte de variação da resposta de interesse do modelo de superfície de resposta, não considerada nos fatores
η	Resposta experimental de interesse para a metodologia de superfície de resposta
τ_i	Ganho integral
τ_d	Ganho derivativo

SUMÁRIO

1	Introdução.....	21
1.1	Objetivos gerais	25
1.2	Estrutura do Texto	26
1.3	Trabalhos gerados	27
2	Revisão Bibliográfica.....	28
2.1	Unidades de Tratamento de Águas Ácidas	28
2.1.1	Introdução	28
2.1.2	Composição típica de correntes de águas ácidas	29
2.1.3	Configurações de processo	30
2.1.4	Objetivos da Unidade de Tratamento de Águas Ácidas	35
2.1.5	Janela Operacional da Etapa de Separação de H ₂ S (Etapa 1) em UTAA's de Duas Etapas	35
2.1.6	Modelos termodinâmicos para sistemas de águas ácidas	38
2.2	Estudos de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas.....	41
2.3	Estimadores de Respostas do Processo.....	43
2.3.1	Modelos de Superfície de Resposta.....	44
2.4	Emissões de SO _x no Refino de Petróleo	48
3	Modelos de Superfície de Resposta para a Coluna Esgotadora de H ₂ S.....	52
3.1	Descrição do processo	52
3.2	Simulação Estacionária no simulador de processos Hysys.....	53
3.3	Ponto Limite de Operação da Coluna Esgotadora de H ₂ S.....	56
3.4	Metodologia de Superfície de Resposta para o 1º Estágio de Separação.....	57
3.5	Planejamento de Experimentos – Modelos de 1 a 5	60
3.6	Planejamento de Experimentos – Modelo 6	68
3.7	Resultados dos Modelos de Superfície de Resposta.....	69
3.7.1	Modelo 1: Carga térmica específica no ponto limite de operação (<i>Qref</i> *)	70
3.7.2	Modelo 2: Recuperação de H ₂ S no ponto limite de operação (<i>Rech2S</i> *).....	77
3.7.3	Modelo 3: Concentração de NH ₃ no gás ácido no ponto limite de operação (<i>yNH3</i> *)	81
3.7.4	Modelo 4: Diferencial de temperatura no refeedor no ponto limite de operação (<i>dTref</i> *).....	85
3.7.5	Modelo 5: Temperatura do prato sensível no ponto limite de operação (<i>Tsens</i> *).....	90
3.7.6	Modelo 6: Recuperação de H ₂ S na região de operação (<i>Rech2S</i>)	95
3.8	Validação dos Modelos de Superfície de Resposta	100
3.9	Conclusões	104
4	Simulação Dinâmica da Etapa de Esgotamento de H ₂ S.....	105

4.1	Controles do Processo.....	105
4.1.1	Controle de pressão do Tanque de Carga	107
4.1.2	Controle de vazão para a Coluna Esgotadora de H ₂ S e nível do Tanque de Carga	107
4.1.3	Controle da carga térmica para o refeedor da Coluna Esgotadora de H ₂ S....	108
4.1.4	Controle de pressão do Vaso de Refluxo	109
4.1.5	Outros controles.....	110
4.2	Avaliação do Comportamento Dinâmico do Processo	111
4.2.1	Controle de nível do tanque - Resposta a degrau na vazão de entrada.....	111
4.2.2	Controle de pressão do tanque - Resposta a degrau no set-point do controlador e na vazão de entrada	112
4.2.3	Resposta a degrau no set-point do controlador de vazão para a Esgotadora de H ₂ S	114
4.2.4	Resposta a degrau no set-point do controlador da temperatura de carga para a Esgotadora de H ₂ S.....	119
4.2.5	Resposta a degrau no set-point do controlador de razão carga térmica do refeedor – carga da coluna Esgotadora de H ₂ S.....	125
4.2.6	Resposta a degrau no set-point do controlador de pressão do vaso de topo da coluna Esgotadora de H ₂ S	131
4.2.7	Resposta a degrau na concentração de NH ₃ na entrada da unidade	134
4.3	Conclusões	140
5	Aplicação dos Modelos de Superfície de Resposta.....	143
5.1	Avaliação dos Modelos de Superfície de Resposta <i>versus</i> dados experimentais	143
5.2	Aplicação dos Modelos de Superfície de Resposta em Controle de Processo	149
5.3	Controle de carga térmica do refeedor recebendo set-point remoto do modelo SR...	152
5.3.1	Efeito do fator de afastamento.....	152
5.3.2	Resposta a degrau no set-point do controlador de temperatura de carga	155
5.3.3	Resposta a degrau no set-point do controlador de vazão de carga	159
5.3.4	Perturbação na composição de carga.....	162
5.3.5	Sequência de eventos.....	167
5.4	Controle da temperatura do estágio sensível recebendo set-point remoto do modelo SR	170
5.4.1	Efeito do fator de afastamento.....	170
5.4.2	Sequência de eventos.....	173
5.5	Controle da temperatura de entrada do refeedor recebendo set-point remoto do modelo SR.....	176
5.5.1	Efeito do fator de afastamento.....	176
5.5.2	Sequência de eventos.....	178

5.6	Controle da temperatura do estágio sensível em <i>override</i> com o controle de carga térmica do refeedor - recebendo set-point remoto do modelo SR.....	182
5.6.1	Sequência de eventos.....	183
5.7	Conclusões	187
6	Conclusões Gerais e Trabalhos Futuros	188
	Referências bibliográficas	190
	APÊNDICE A – Planejamento de experimentos do Modelo de Superfície de Resposta 6....	194
	APÊNDICE B – Dimensionamento de Equipamentos e Válvulas de Controle	199
	APÊNDICE C – Parâmetros dos Controladores Alternativos.....	202
	APÊNDICE D – Trabalhos publicados	204

1 Introdução

Águas Ácidas são correntes aquosas que tiveram contato com correntes de processo em unidades industriais. As correntes de águas ácidas são produzidas em diversos pontos da refinaria, como por exemplo, vapor de esgotamento que é condensado em colunas de destilação atmosférica e à vácuo. Em Unidades de Coqueamento Retardado (UCR) ou Craqueamento Catalítico (UFCC), água ácida é gerada a partir da condensação de vapores utilizados para injeção, esgotamento e aeração. Nas unidades de hidrotreatamento (UHDT), frações de petróleo ricas em compostos sulfurados são hidrogenadas, produzindo correntes com alto teor de H_2S . As restrições ambientais exigem uma remoção cada vez maior dos compostos sulfurados dos combustíveis, levando a uma remoção também de compostos nitrogenados, gerando correntes efluentes com alto teor de NH_3 . Nas UHDTs, grande parte do H_2S e praticamente toda NH_3 é retirada do processo através da injeção de água de lavagem, gerando também água ácida (Torres *et al.*, 2013).

Os contaminantes mais comuns em águas ácidas são H_2S e NH_3 . Assim, essas correntes precisam passar por algum tipo de tratamento antes de serem enviadas à planta de tratamento de águas residuais ou reutilizadas, sem prejuízo aos processos ou ao meio ambiente. O tratamento mais comum utilizado em refinarias de petróleo é a utilização de vapor em esgotadoras de águas ácidas – *Sour Water Strippers (SWS)*, onde H_2S e NH_3 são removidas da água ácida (Wong e Hung, 2006).

A Figura 1- 1 apresenta a forma mais comum de inserção da Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) no esquema de processo de uma refinaria. As unidades principais, chamadas de conversão ou tratamento de frações de petróleo, como unidades de UHDT, Hidrocraqueamento (UHCC), UFCC e UCR, geram correntes de gás combustível e gás liquefeito de petróleo (GLP) contendo elevado teor de H_2S , que são tratadas em colunas absorvedoras com soluções aquosas de amina para remoção de H_2S . A corrente de amina rica efluente das absorvedoras é enviada para a Unidade de Regeneração de Amina (UAMINA), onde é regenerada em uma coluna esgotadora. A amina pobre do fundo desta coluna é reenviada para a seção de absorção, fechando o circuito da amina. O gás ácido rico em H_2S , efluente do topo da coluna, é enviado para a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE).

Nas unidades principais, correntes de água entram em contato com correntes de hidrocarbonetos, assimilando os contaminantes dessas correntes, e gerando as chamadas

correntes de águas ácidas, contendo H_2S e NH_3 . Essas correntes são enviadas para a UTAA, onde a água é tratada em colunas esgotadoras. O processo pode ser em um estágio, com uma única coluna esgotadora, onde H_2S e NH_3 são recuperados juntos na corrente de topo da coluna e enviados à URE. Alternativamente, pode-se utilizar duas colunas de esgotamento em série, onde H_2S e NH_3 são obtidos separadamente, no topo de cada coluna, e apenas a corrente rica em H_2S é enviada à URE. A corrente rica em NH_3 é enviada para o Oxidador de NH_3 , onde NH_3 é convertida a N_2 e o H_2S residual é convertido a SO_x .

A URE recebe as correntes gasosas ricas em H_2S , provenientes da UTAA e da UAMINA. A tecnologia mais comumente usada para recuperação de enxofre, correspondendo à quase totalidade das unidades em operação, é o chamado processo Claus, que converte H_2S a enxofre elementar, que é um produto para venda, e minimizando as emissões de SO_x da refinaria. (Bastos *et al.*, 2015; Gandhi, Chung e Nangia, 2010).

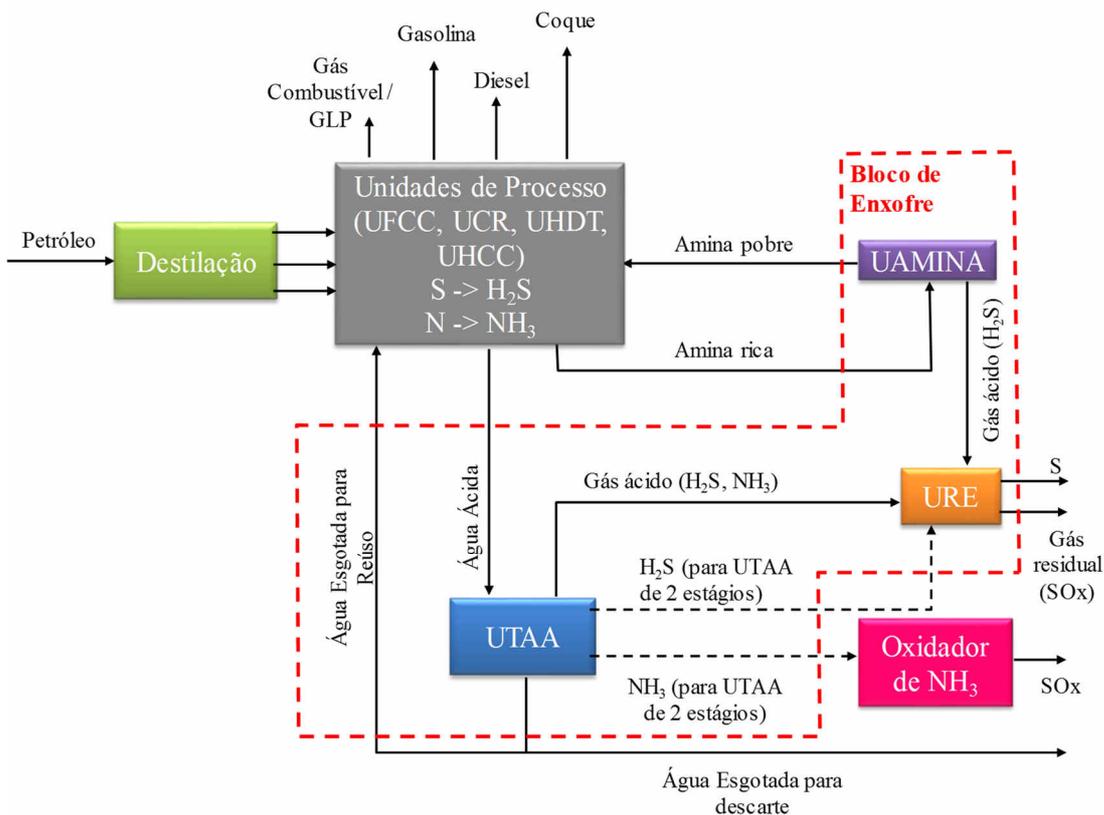


Figura 1- 1: Bloco de enxofre típico de uma refinaria de petróleo. Adaptado de: (Bastos *et al.*, 2015; Quinlan e Hati, 2010)

O conjunto das unidades UAMINA, UTAA e URE é também chamado de bloco de enxofre. Essas unidades são responsáveis por garantir o tratamento adequado das correntes efluentes líquidas e gasosas que contém H_2S e NH_3 removidos nas unidades principais,

transformando H_2S em produtos finais de enxofre, como enxofre elementar, e minimizando as emissões de SO_x das refinarias (Bastos *et al.*, 2015).

Enquanto as demais unidades da refinaria geram os produtos finais para venda, as unidades do bloco de enxofre são essencialmente unidades para atendimento às regulamentações ambientais, permitindo a operação da refinaria de acordo com os requisitos de segurança, meio ambiente e saúde. O objetivo do bloco de enxofre é atender a esses requisitos com alto grau de disponibilidade das unidades, de forma a não interromper ou limitar a operação da refinaria (Gandhi, Chung e Nangia, 2010).

Uma Unidade de Recuperação de Enxofre convencional é capaz de processar um teor máximo de NH_3 em sua carga na faixa de 2 – 5 % em volume. Para valores maiores, são necessárias modificações no projeto da URE, como inclusão de pré-aquecimento das cargas ou utilização de câmara de queima em duas zonas. Ainda assim, com essas modificações, o máximo teor de NH_3 normalmente aceito na carga combinada da URE é de 25% em volume. Teores excessivos de NH_3 podem levar a uma queima inadequada, gerando NO_x , e a NH_3 residual pode levar a formações de depósitos de sais NH_3 e H_2S , comprometendo a operação da unidade (Quinlan e Hati, 2010).

Petróleos provenientes de diversas regiões, incluindo Brasil e Venezuela, possuem alto teor de nitrogênio, resultando em um alto teor de NH_3 na corrente de carga das UREs. Em alguns casos, observou-se um teor de 55% em volume de NH_3 no gás total que seria enviado para URE (Rameshni, [s.d.]), sendo que a quase totalidade desta NH_3 é proveniente das UTAAAs. A Tabela 1- 1 apresenta uma comparação entre um petróleo típico brasileiro e o petróleo Árabe Leve (Belato, Lima e Oddone, 2002).

Tabela 1- 1: Comparativo entre um petróleo típico brasileiro e o petróleo Árabe Leve

Propriedades	Petróleo Brasileiro	Árabe Leve
°API	20	33
Fator de Caracterização	11,6	11,9
Teor de Enxofre (% mássico)	0,7	2,0
Teor de Nitrogênio Total (% mássico)	0,5	0,1
Teor de Nitrogênio Básico (% mássico)	0,16	0,03

Assim, dependendo do balanço de nitrogênio e enxofre da refinaria e do tipo de unidade de recuperação de enxofre que irá receber os gases efluentes das UTAAAs, com ou sem limitação de NH_3 na carga, o processo de esgotamento de água ácida pode ser realizado em uma ou duas etapas.

Unidades convencionais, em um único estágio, possuem uma única coluna esgotadora que produz uma corrente gasosa contendo H_2S e NH_3 . O processo em duas etapas possui duas colunas esgotadoras, separando NH_3 dos gases ácidos. Um exemplo deste tipo de abordagem é o processo WWT (Waste Water Treatment) desenvolvido pela Chevron (Kohl e Nielsen, 1997).

Considerando os altos teores de nitrogênio do petróleo brasileiro, a maior severidade dos processos para remoção de enxofre dos combustíveis automotivos requeridos, e as limitações de NH_3 na carga das UREs, cerca de 50% das UTAAAs de refinarias brasileiras tem uma configuração de esgotamento em duas etapas. Neste caso, a maior parte do H_2S é removida na 1ª etapa, sendo enviada para a URE. O H_2S restante e a NH_3 são removidos na 2ª etapa e enviados para o Oxidador de NH_3 , onde o H_2S não recuperado na primeira etapa da UTAA é convertido em SO_x , impactando as emissões da planta industrial.

No que se refere à legislação brasileira para UTAAAs, em 2006, a resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA nº382/2006 exigiu que novas UTAAAs de duas torres fossem projetadas para uma recuperação mínima de H_2S de 90% na 1ª torre (CONAMA, 2006). Já em 2011, pela resolução CONAMA nº 436/2011, Anexo VI, item 6.4.1, as UTAAAs de duas torres, existentes ou com pedido de instalação anterior a 02 de janeiro de 2007, devem se adequar para ter recuperação mínima de H_2S na primeira torre de 90% em um prazo máximo de 10 anos (CONAMA, 2011). Com este nível de recuperação, em uma refinaria típica, cerca de 25% das emissões de SO_x é proveniente do H_2S não recuperado nas UTAAAs (Rodrigues, 2016).

A dificuldade de operação estável da 1ª etapa de esgotamento, onde apenas o H_2S é recuperado, tem grandes impactos nas emissões da refinaria, seja pela emissão associada ao H_2S não recuperado, seja pelo potencial de comprometimento da continuidade operacional das UREs. No caso de uma baixa recuperação de H_2S , o H_2S remanescente é enviado para o 2º estágio de esgotamento, sendo encaminhado para o Oxidador de NH_3 , onde se torna emissão de SO_x . Por outro lado, operar o 1º estágio com recuperações altas de H_2S tem como consequência um aumento da quantidade de NH_3 na corrente de gás ácido que é enviada para a URE. Grandes quantidades de NH_3 na URE podem levar a entupimentos da unidade por formação de sais e até a parada da mesma. Uma parada da URE significa que todas as correntes de gases ácidos, normalmente para ela enviadas, são temporariamente enviadas para queima na tocha da refinaria, gerando uma enorme quantidade de emissões de SO_x e NO_x . Dependendo do tempo de parada, é necessário reduzir a carga da refinaria ou mesmo parar, por restrições de atendimento aos requisitos ambientais.

Por isso, a determinação da faixa de operação adequada que atenda certa recuperação mínima de H_2S sem ultrapassar o limite de NH_3 no gás efluente da 1ª etapa de retificação da UTAA é de extrema importância. A separação H_2S/NH_3 no 1º estágio possui um ponto limite de operação, a partir do qual não há mais ganho na recuperação de H_2S , e grandes quantidades de NH_3 são enviadas no gás ácido para URE. Esse comportamento exige uma estratégia de controle mais robusta, para minimizar os efeitos de perturbações do processo.

A maioria dos trabalhos publicados na literatura se refere a UTAA's com apenas um estágio de esgotamento, tendo como principais temas a otimização para redução de consumo energético, estudos relacionados ao efeito de outros contaminantes, como cianetos e fenóis, sobre o processo, estudos relacionados a problemas de corrosão e reuso de água tratada.

Assim, o foco deste trabalho é estudar o 1º estágio de esgotamento de UTAA's de dois estágios, propondo o desenvolvimento de modelos substitutos que caracterizem o ponto limite de operação, e a utilização desses modelos para controle do processo. Pretende-se que a ferramenta proposta contribua para aumento da continuidade operacional e estabilidade das Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, reduzindo as emissões de SO_x causadas por indisponibilidade ou instabilidade da planta. A escolha do processo de Tratamento de Águas Ácidas para a aplicação da ferramenta proposta se deve ao fato de que o esquema de UTAA's com duas torres (ou etapas) é muito comum em refinarias brasileiras, e nem tanto em outros lugares, o que se traduz em raros estudos publicados na literatura abordando este esquema de processo.

Nota-se que o estado da arte em análise de processos de tratamento de águas ácidas em 2 estágios ou mesmo em 1 estágio, raramente reporta o uso de ferramentas de simulação dinâmica e procedimentos de monitoramento de processo apoiado em modelos. Adicionalmente, a regulamentação ambiental tem se tornado cada vez mais rigorosa, o que atribui ainda maior relevância à avaliação dinâmica de UTAA's em apoio ao desenvolvimento de ferramentas de monitoramento e controle.

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho propõe o desenvolvimento de ferramentas de monitoramento e controle de processos baseado em modelos substitutos, utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta, com aplicação ao primeiro estágio de esgotamento de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas de dois estágios.

Testes em plantas industriais de UTAAAs nem sempre são viáveis, pois há que se considerar algumas questões como perturbações à operação normal da unidade e indisponibilidade de instrumentação que permita o monitoramento adequado do teste. Assim, neste trabalho, o processo será simulado, estaticamente e dinamicamente, utilizando o software comercial Hysys.

Os objetivos específicos da tese são:

- Desenvolvimento de modelos substitutos utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para as principais variáveis de desempenho do 1º estágio de esgotamento, no ponto de limite de operação: recuperação de H₂S e concentração de NH₃ no gás ácido;
- Desenvolvimento de modelos substitutos utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta para outras variáveis identificadas como importantes para monitoramento e/ou controle do processo, no ponto limite de operação, como por exemplo, carga térmica para o refeedor e temperaturas da coluna esgotadora;
- Estudo do comportamento do processo com base em simulação dinâmica, identificando as principais perturbações ao processo e as deficiências que levam à operação inadequada das plantas industriais;
- Aplicação dos modelos substitutos desenvolvidos para controle da carga térmica do refeedor da torre esgotadora de H₂S. Controle da recuperação de H₂S, de forma indireta, como consequência do controle de carga térmica, e monitoramento da concentração de NH₃ para a URE.

1.2 Estrutura do Texto

O texto está dividido como descrito a seguir:

O Capítulo 2 contempla a revisão bibliográfica, abordando os fundamentos do processo de esgotamento de águas ácidas, configurações de UTAAAs, problemas operacionais e sua contribuição nas emissões de uma refinaria de petróleo, que contextualizam o desenvolvimento do trabalho proposto. Também é discutida a metodologia de superfície de

respostas para tratamento de dados experimentais ou pseudo-experimentais visando ao desenvolvimento de modelos substitutos.

No Capítulo 3, é apresentada a Metodologia de Superfície de Respostas e os modelos substitutos desenvolvidos para identificação do ponto de operação limite da torre esgotadora de H₂S.

O Capítulo 4 apresenta os estudos de simulação dinâmica da etapa de esgotamento de H₂S, com identificação de possíveis melhorias no controle de processo.

No Capítulo 5 são implementados os modelos substitutos na simulação dinâmica do processo, como geradores de set-point para os controles da coluna esgotadora de H₂S.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões.

1.3 Trabalhos gerados

Os trabalhos publicados estão listados a seguir, e as páginas de rosto são apresentadas no Apêndice D.

MORADO, H.P.M.C.; de MEDEIROS, J.L.; ARAÚJO, O. de Q.F., A Response Surface Model to Predict Sulfur Recovery Limit in a Two-stage Sour Water Stripping Unit, *12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES*, Dubrovnik, Croatia, 2017.

MORADO, H.P.M.C.; de MEDEIROS, J.L.; ARAÚJO, O. de Q.F., Emission Minimization of a Two-Stage Sour Water Stripping Unit Using Surrogate Models for Improving Heat Duty Control, *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Vol. 7(2), pp 305-324, 2019.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Unidades de Tratamento de Águas Ácidas

2.1.1 Introdução

O petróleo processado em refinarias contém compostos de enxofre e nitrogênio, que são convertidos em H_2S e NH_3 quando o petróleo é transformado em seus produtos finais, gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, diesel e coque (Quinlan e Hati, 2010).

Nos diversos processos de uma refinaria de petróleo, correntes de água entram em contato com correntes de hidrocarbonetos, assimilando os contaminantes dessas correntes, e gerando as chamadas correntes de águas ácidas. As principais fontes de águas ácidas em uma refinaria de petróleo são (Weiland e Hatcher, 2013):

- Águas ácidas provenientes de vasos de topo de torres nas Unidades de Destilação e em torres de fracionamento e vasos de *blowdown* de Unidades de Craqueamento Catalítico Flúido (UFCC) e Coqueamento Retardado (UCR);
- Vasos separadores de água de lavagem em Unidades de Hidrotratamento (UHDT) e Hidrocraqueamento (UHCC);
- Correntes de purga em vasos de topo de torres regeneradoras de aminas (UAMINA).

As correntes de água ácida frequentemente são classificadas em fenólicas e não fenólicas. Águas não fenólicas contém quase exclusivamente amônia, H_2S e eventualmente, traços de CO_2 , e geralmente são provenientes de unidades de hidrotratamento. Quando tratadas, estas águas podem ser reutilizadas como água de lavagem nas próprias unidades de hidrorrefino ou como água de reposição no processo de dessalgação de petróleo. Águas fenólicas, além desses, tipicamente contém, HCN, fenóis e soda e são geradas nos demais processos da refinaria (Weiland e Hatcher, 2013).

Devido à presença de contaminantes, a água ácida precisa ser tratada para retirada de H_2S e NH_3 , antes de descartada para o tratamento de efluentes final ou reutilizada nos processos. O processo de esgotamento é o mais amplamente utilizado, e o que será abordado neste trabalho. O esgotamento de águas ácidas é um processo relativamente simples, onde

utiliza-se uma fonte de calor para remover amônia, H₂S e CO₂ da água. O calor pode ser fornecido através de um refulvedor ou da injeção de vapor ou outro gás para esgotamento diretamente em uma coluna esgotadora. Quando calor é utilizado como agente de esgotamento, a carga térmica do refulvedor da coluna gera vapor de água no fundo a partir da própria água carregada no sistema. (Wong e Hung, 2006).

O vapor de esgotamento é então responsável por (Hatcher e Weiland, 2012):

- Aquecer a carga de água ácida até o ponto de bolha;
- Reverter as reações químicas de absorção de H₂S e NH₃, liberando-os;
- Reduzir a pressão parcial dos gases esgotados pelo fornecimento de excesso de vapor.

2.1.2 Composição típica de correntes de águas ácidas

A composição de correntes de águas ácidas varia muito em função do petróleo processado, do modo de operação de cada unidade geradora de H₂S e NH₃ e das exigências impostas por regulamentação ambiental. Normalmente, estas correntes possuem pH maior que 7 quando da presença de NH₃ (Sheilan, Spooner e Hoorn, 2010).

Os dois contaminantes mais importantes das águas ácidas são H₂S e NH₃, mas fenóis e cianetos também podem estar presentes (Weiland e Hatcher, 2013). A amônia é considerada bastante volátil, mas possui uma alta afinidade pela água. A solubilidade do H₂S na água, no entanto, depende da presença de amônia, e por isso a concentração molar de H₂S raramente ultrapassa a de amônia em solução aquosa. A relação H₂S/NH₃ molar típica média de águas ácidas de uma refinaria encontra-se na faixa de 0,5 a 0,8 (Hatcher e Weiland, 2012).

Algumas composições típicas ou obtidas de estudos de caso relatados na literatura são apresentadas da Tabela 2-1, onde é possível observar esta variação de composição. Além disso, alguns artigos se referem a águas ácidas geradas em plantas que processam *shale oil* ou carvão.

Tabela 2-1: Composições típicas de correntes de águas ácidas, base mássica

Fonte	H ₂ S (ppm)	NH ₃ (ppm)	CO ₂ (ppm)	HCN (ppm)	Fenóis (ppm)
(Addington <i>et al.</i> , 2011)	300 – 12000	100 – 8000		variado	< 200
(Torres <i>et al.</i> , 2013)	3000 - 104000	3000 – 60000	- (*)	- (*)	- (*)
(Sheilan, Spooner e Hoorn, 2010)	10000	7400	- (*)	- (*)	- (*)
(Ponting, Kister e Nielsen, 2013)	650	- (*)	- (*)	- (*)	- (*)
(Hatcher e Weiland, 2012)	27950	18630	2410	460	- (*)
(Hatcher, Jones e Weiland, 2014)	9000	10000	500	- (*)	- (*)
(Sujo-Nava <i>et al.</i> , 2009)	105 - 54597	100 - 47176	- (*)	- (*)	- (*)
(Sharma e Nag, 2009)	40900	18400	- (*)	- (*)	- (*)
(Lee <i>et al.</i> , 2002)	2500	13000	8000	100	- (*)
(Engel <i>et al.</i> , 2014)	500 - 15000	250 - 12000	- (*)	- (*)	- (*)

(*) - não reportado

2.1.3 Configurações de processo

Uma Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) pode ser dividida em duas seções: Seção de Carga e Seção de Esgotamento. A Seção de Esgotamento corresponde à área de colunas de esgotamento da UTAA, sendo também conhecida como UTAA propriamente.

Um dos desafios para a operação das UTAA's é a grande variação de vazão e composição de carga, devido a mudanças nas condições das unidades geradoras de água ácida. Além disso, em muitas refinarias, as UTAA's são utilizadas como descarte para correntes aquosas sem um destino específico. Assim, uma parte importante da unidade é a Seção de Carga (Sheilan, Spooner e Hoorn, 2010).

O sistema de carga de UTAA's, apresentado na Figura 2- 1, normalmente é composto por um vaso de carga (vaso de *flash*) operado em pressões na faixa de 0,7 a 1,0 kgf/cm², seguido por um tanque projetado para operar em baixas pressões, na ordem de 0,015 a 0,02 kgf/cm² man (Sharma e Nag, 2009). O vaso de *flash* tem dois objetivos principais:

- Permitir a vaporização e remoção de hidrocarbonetos leves, que podem ser enviados ao incinerador da URE, ao *flare* ou ao topo de uma coluna em baixa pressão;
- Remover hidrocarbonetos líquidos presentes na corrente de água ácida.

Após o vaso de flash, a água ácida é enviada ao tanque de carga, cujos objetivos são:

- Fornecer tempo de residência adicional para remoção de hidrocarbonetos líquidos;

- Minimizar flutuações na composição e vazão da carga da unidade, que causam perda de eficiência do tratamento, perda de especificações do produto e/ou consumo excessivo de vapor de esgotamento.

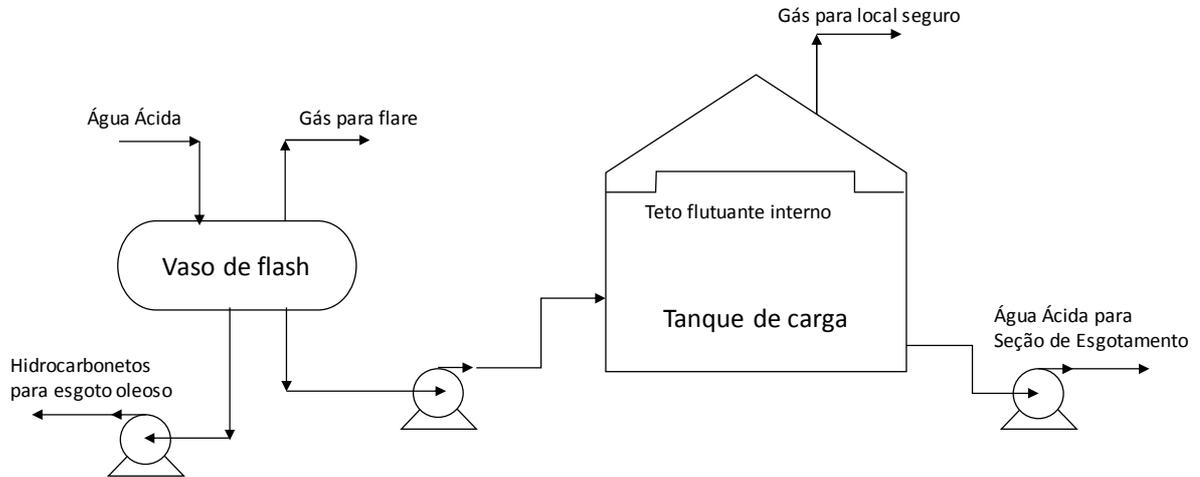


Figura 2- 1: Sistema de Carga de UTAA. Adaptado de (Sheilan, Spooner e Hoorn, 2010)

Esquemas alternativos para o sistema de carga podem não utilizar vaso de flash ou podem ser melhorados com o objetivo de minimizar emissões de H_2S no sistema, principalmente para águas ácidas com alta relação H_2S/NH_3 . Uma variação é o esquema composto por dois vasos de flash, sendo que o primeiro opera em temperatura mais alta e o gás efluente, rico em H_2S é enviado para absorção com uma corrente de amina, que absorve o H_2S para que seja recuperado na URE, eliminando as emissões no sistema de carga, que poderiam chegar a até 10% do H_2S da carga de UTAA com baixa concentração de NH_3 (Sharma e Nag, 2009).

A Seção de Esgotamento de UTAA pode apresentar dois tipos de configuração:

- Esgotamento em uma Etapa/Estágio (UTAA em Uma Etapa/Estágio);
- Esgotamento em Duas Etapas/Estágios (UTAA em Duas Etapas/Estágios).

Em uma UTAA de Uma Etapa, H_2S e NH_3 são esgotados da água ácida em uma única coluna, gerando uma única corrente de gás efluente. No caso de UTAA de Duas Etapas, duas colunas esgotadoras em série são utilizadas, removendo H_2S na primeira etapa e NH_3 na segunda (Quinlan e Hati, 2010).

A Figura 2- 2 apresenta um esquema geral de UTAA de Uma Etapa, onde todo H_2S e NH_3 retirados na unidade são enviados para a URE. A água ácida proveniente do tanque de carga é pré-aquecida e enviada à torre esgotadora. A esgotadora é composta por uma coluna, um refeedor e um condensador. Alternativamente ao condensador, pode-se utilizar um sistema de refluxo circulante. A coluna possui normalmente de 36 a 56 pratos, dependendo da especificação do produto e do consumo e disponibilidade de vapor. A água esgotada tem baixo teor de H_2S , geralmente menor que 10 ppm, e amônia menor que 50 ppm (Quinlan e Hati, 2010).

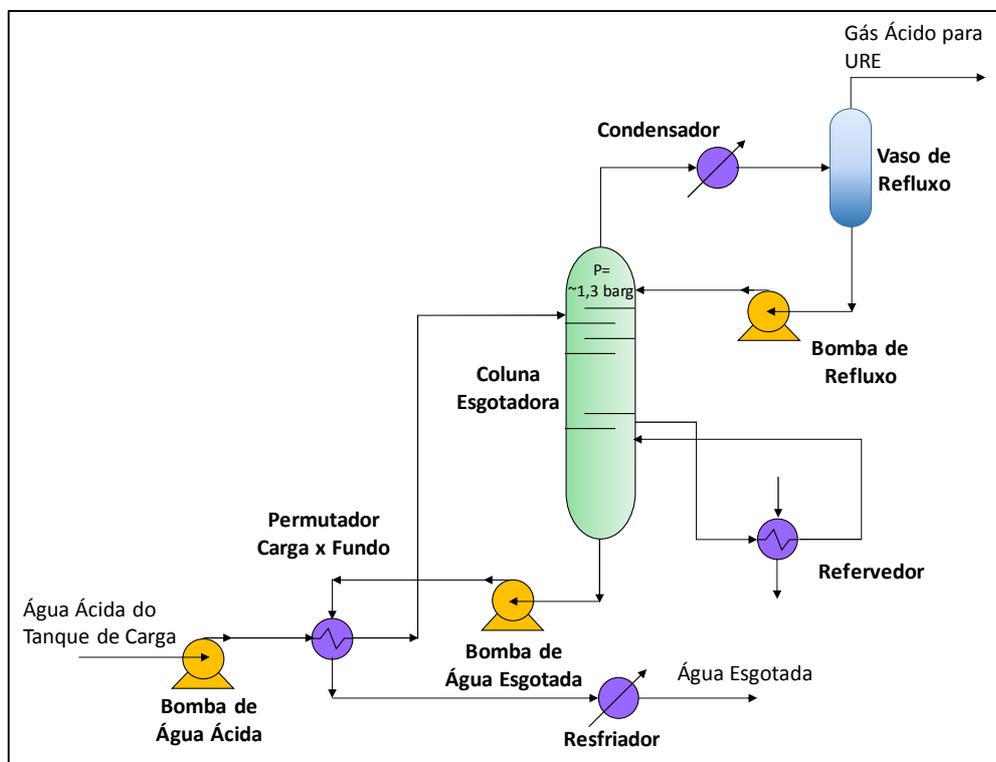


Figura 2- 2: Esquema de UTAA em Uma Etapa. Adaptado de: (Quinlan e Hati, 2010)

A Figura 2- 3 apresenta o esquema de UTAA em Duas Etapas. O processo em duas etapas foi desenvolvido inicialmente pela Chevron, conhecido como processo WWT (*Waste Water Treatment*). O objetivo é obter H_2S e NH_3 em correntes separadas, cada um deles relativamente livre do outro componente (Hatcher, Jones e Weiland, 2014).

A água ácida proveniente do tanque de carga é pré-aquecida e enviada à esgotadora de H_2S (Etapa 1), que opera com pressões da ordem de 8,5 atm, removendo H_2S da água. A coluna possui um refeedor e o sistema de topo pode possuir um condensador ou receber água fria diretamente. No esquema sem condensador, parte da água tratada da unidade ou da própria carga fria é enviada para o topo desta coluna para absorver a NH_3 da corrente de

vapores efluente no topo. A coluna normalmente possui de 30 a 48 pratos. O vapor de topo é composto basicamente de H_2S e traços de amônia (20-100 ppm), sendo enviado para URE (Quinlan e Hati, 2010). A esgotadora de H_2S não possui condensador externo gerando refluxo interno. O refluxo interno não seria suficiente para remover a NH_3 da corrente rica em H_2S do topo, e aumentar a energia para o refeedor poderia enviar ainda mais NH_3 para o topo, reduzindo a pureza da corrente de gás ácido (Hatcher, Jones e Weiland, 2014).

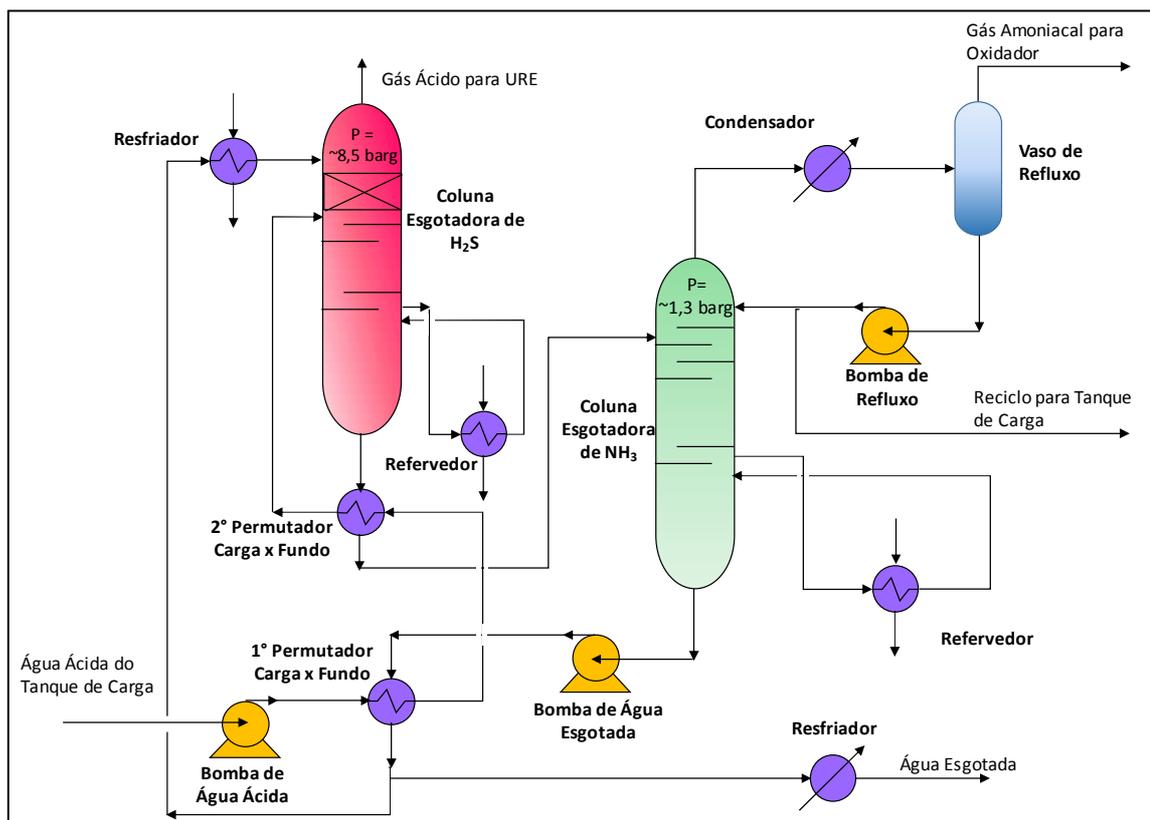


Figura 2- 3: Esquema de UTAA em Duas Etapas. Leito de Troca Térmica de Contato Direto na Etapa 1. Adaptado de : (Quinlan e Hati, 2010)

A água efluente do fundo da esgotadora de H_2S é resfriada por recuperação de calor com a própria carga desta coluna e enviada à esgotadora de NH_3 (Etapa 2) que opera em pressões menores, possuindo refeedor e condensador parcial. O número de pratos da esgotadora de NH_3 é definido na faixa de 40 – 44 ou equivalente em altura de recheio. A corrente gasosa efluente desta esgotadora é composta basicamente de NH_3 e H_2S residual na faixa de 1500 a 3000 ppm, sendo enviada diretamente para incineração ou após lavagem para retirada do H_2S . A água tratada do fundo da Etapa 2 tem teor de H_2S menor que 10 ppm e amônia na faixa de 25 a 50 ppm (Quinlan e Hati, 2010).

Historicamente, diversos problemas ocorreram em Unidades de Recuperação de Enxofre, ao receber correntes de H_2S com certo teor de NH_3 . Atualmente, a maior parte destes problemas foi resolvida com melhoramentos na URE, mas apesar do avanço da tecnologia, ainda existe um limite máximo de NH_3 para não causar problemas às UREs (Hatcher, Jones e Weiland, 2014). O processamento de petróleos com altos teores de S e N (isto é, gerando grandes volumes de H_2S e NH_3 por hidrogenação, HDT ou HCC, por exemplo) geram correntes de gases ácidos provenientes da UTAA e da regeneração de aminas com uma relação NH_3/H_2S muito maior que as praticadas normalmente. Dependendo desta relação e da existência de limitações de NH_3 na carga da URE, dentre outros fatores, deve-se adotar uma configuração de UTAA em Duas Etapas (Quinlan e Hati, 2010).

A Etapa 1 da UTAA pode ser projetada com um condensador convencional, conforme apresentado na Figura 2- 4. O produto de topo da esgotadora é enviado à URE, e normalmente possui teor de amônia maior que no esquema com lavagem por água fria (Bastos *et al.*, 2015).

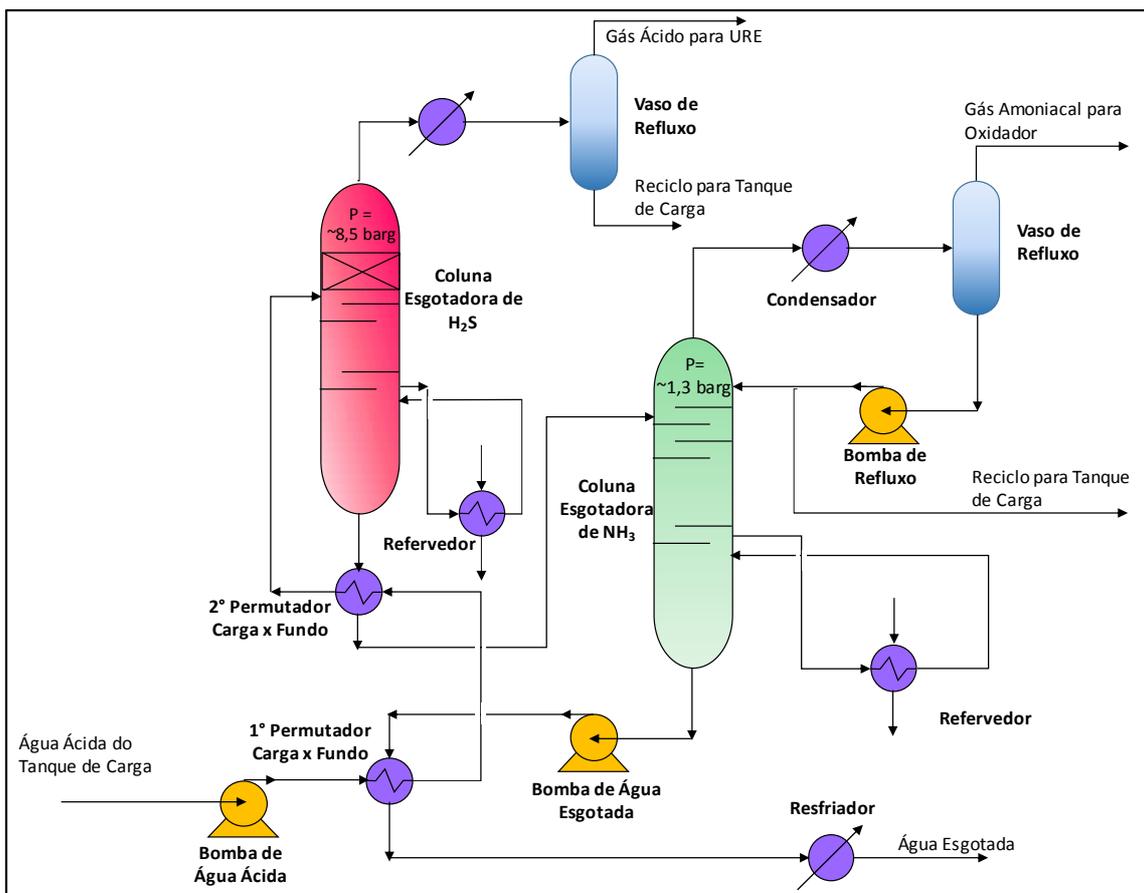


Figura 2- 4: Esquema de UTAA em Duas Etapas com Condensador na Etapa 1. Adaptado de: (Bastos *et al.*, 2015)

2.1.4 Objetivos da Unidade de Tratamento de Águas Ácidas

O principal objetivo da UTAA é remover H₂S e NH₃ por esgotamento das correntes de águas ácidas geradas nos processos da refinaria, permitindo recuperar a corrente de água tratada para retorno ao processo e/ou para descarte ambiental.

Independente da configuração, as especificações de NH₃ e H₂S na água esgotada são fortemente dependentes do local onde a unidade está instalada e dos requisitos para descarte do efluente final. A NH₃ é mais difícil de ser esgotada que o H₂S, e tipicamente, encontra-se em uma faixa de 30 – 80 ppm na água tratada. O H₂S normalmente encontra-se em valores menores que 0,1 ppm na água tratada (Hatcher e Weiland, 2012).

Para UTAA em Duas Etapas, uma especificação adicional é a recuperação de H₂S, que é definida como o percentual de H₂S retirado na Etapa 1 na corrente de topo da coluna em relação ao total de H₂S na entrada da coluna. Pela legislação brasileira, as UTAA's em Duas Etapas precisam recuperar, pelo menos, 90% do H₂S que chega à unidade. Esta exigência pode ser aumentada caso existam requisitos locais mais restritivos para emissões de SO_x (Bastos *et al.*, 2015; CONAMA, 2011).

2.1.5 Janela Operacional da Etapa de Separação de H₂S (Etapa 1) em UTAA's de Duas Etapas

Considerando a Etapa 1 das UTAA's de Duas Etapas, de forma geral, variações na vazão de carga constituem a principal fonte de distúrbio ao balanço de energia da coluna. Outras fontes de perturbação são alterações na temperatura ou na entalpia da carga. Se a temperatura da carga aumenta a uma vazão constante, menos calor é requerido do refeedor para manter a qualidade do produto de topo. No caso de uma redução de vazão de carga à temperatura constante, menos carga térmica é necessária ao refeedor para manter o perfil de composição (Schubert *et al.*, 2011).

No entanto, uma análise importante é o tamanho do impacto dessas variações ao balanço de energia. Em alguns casos, pequenas variações de vazão ou temperatura da carga podem não afetar significativamente o balanço de energia, a ponto de necessitar de uma ação de controle. A medida desse efeito e o tempo para que possa ser notado é um ponto importante na avaliação da implementação de estratégias de controle e monitoramento da planta (Schubert *et al.*, 2011).

O processo de purificação de butano em colunas de fracionamento foi estudado (Schubert *et al.*, 2011) para desenvolver ferramentas de detecção e diagnóstico de falhas, considerando vazão e temperatura de carga e vazão de refluxo como as fontes de perturbação à coluna. O processo apresenta similaridade com a Etapa 1 de esgotamento de águas ácidas, do ponto de vista dos objetivos da coluna: teor máximo de butano no produto de fundo e teor máximo de pentano no produto de topo. No caso de águas ácidas, especifica-se um máximo de H_2S no produto de fundo, em termos de recuperação de H_2S , e um máximo de NH_3 no produto de topo da Etapa 1 de UTAA de Duas Etapas. Neste estudo, o ajuste do produto de fundo é feito indiretamente pela temperatura do último prato da coluna e o do produto de topo, pelos operadores, variando a vazão de refluxo. Os controles existentes não são capazes de manter a operação desejada da coluna, principalmente quando de variações bruscas na vazão de carga, levando à perda de especificação do produto por horas. A ferramenta desenvolvida foi capaz de identificar variações de vazão que teriam real impacto na qualidade dos produtos e propor ações de controle antecipativo (Schubert *et al.*, 2011).

Em outro estudo (Hatcher, Jones e Weiland, 2014), foi realizada a simulação da UTAA em Duas Etapas, como no processo WWT. O esquema do processo é similar ao apresentado na Figura 2- 3. Em uma das avaliações, analisou-se o comportamento da recuperação de H_2S e do teor de NH_3 no gás ácido, em função da vazão de vapor enviada ao refervedor e do percentual de água que é enviada ao topo da esgotadora de H_2S , e os resultados são apresentados na Figura 2- 5.

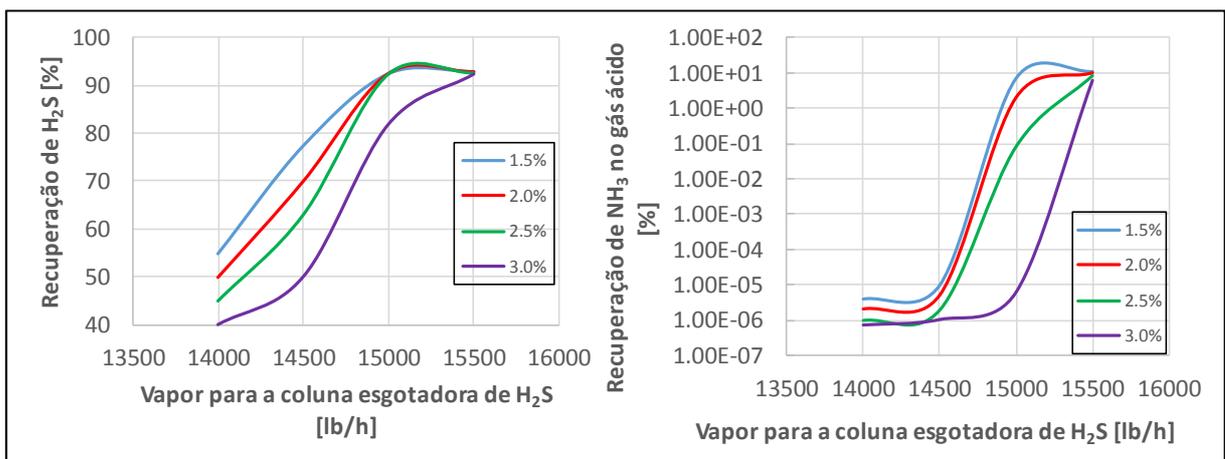


Figura 2- 5: Recuperação de H_2S e NH_3 no produto de topo da Etapa 1 de UTAA de Duas Etapas – Curvas de refluxo externo constante. Adaptado de : (Hatcher, Jones e Weiland, 2014)

Nota-se que, para as condições avaliadas no estudo, a máxima recuperação de H_2S que pode ser obtida é em torno de 93%. Ao aumentar a quantidade de vapor para o refeedor buscando-se uma maior recuperação de H_2S , a recuperação de NH_3 no produto de topo aumenta exponencialmente. Assim, pode-se dizer que a taxa de vapor para o refeedor possui efeito oposto na recuperação de H_2S e na pureza da corrente de topo, duas variáveis que se deseja maximizar. Observa-se também que pequenas variações na vazão de vapor para o refeedor, por exemplo, da ordem de 1%, podem causar uma redução de 3 a 4 pontos na recuperação de H_2S ou aumentar em dez vezes o teor de NH_3 no gás ácido (Hatcher, Jones e Weiland, 2014).

Outra observação se refere ao teor de água no gás efluente da coluna, apresentado na Figura 2- 6. Praticamente no mesmo ponto onde a recuperação de NH_3 no produto de topo começa a aumentar, o teor de H_2O também aumenta rapidamente (Hatcher, Jones e Weiland, 2014).

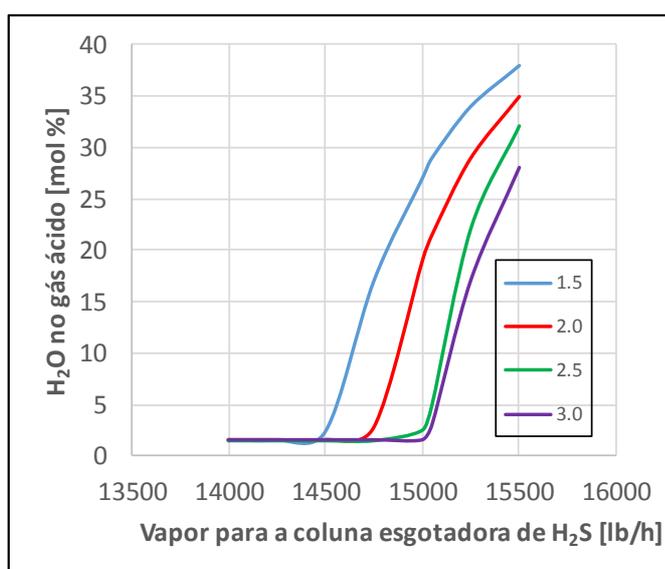


Figura 2- 6: Concentração de água no produto de topo da Etapa 1 de UTAA de Duas Etapas – Curvas de refluxo externo constante. Adaptado de: (Hatcher, Jones e Weiland, 2014)

Assim, uma parte da NH_3 poderá estar presente na corrente efluente da esgotadora de H_2S (Etapa 1), e o máximo teor permitido depende das limitações da unidade que irá receber esta corrente. O H_2S que não é recuperado nesta corrente, é enviado juntamente com a corrente rica em NH_3 efluente do topo da coluna esgotadora de NH_3 na Etapa 2 de separação. Este teor de H_2S pode ser limitado por especificações de pureza desta corrente, quando enviada para produção de NH_3 , ou pela legislação ambiental, como no caso brasileiro, por restrição nas emissões de SO_x .

Essas observações se traduzem em uma faixa operacional extremamente estreita para a Etapa 1 de separação de uma UTAA de Duas Etapas. Além disso, um agravante comum é a ausência de analisadores *on-line* capazes de medir a composição de H₂S e NH₃ nas correntes de topo e fundo da coluna. Assim, o acompanhamento do desempenho da unidade depende de análises laboratoriais off-line, ou seja, não ocorrem em tempo real (Lima *et al.*, 2009)

Este comportamento observado, de estreita faixa operacional do primeiro estágio de esgotamento, associado à inexistência de analisadores on-line que informem a recuperação de H₂S e a quantidade de NH₃ no gás ácido, constituem o principal problema para se conseguir uma operação estável e eficiente nas UTAA's, e que será objeto de estudo neste trabalho.

2.1.6 Modelos termodinâmicos para sistemas de águas ácidas

O primeiro estudo realizado com o objetivo de estabelecer uma correlação de equilíbrio líquido-vapor para sistemas de águas ácidas baseada em dados experimentais foi publicado por van Krevelen et. al. em 1949 (Kohl e Nielsen, 1997). O modelo publicado foi a base para o desenvolvimento de diversos procedimentos de projetos de unidades de águas ácidas. O modelo é baseado no equilíbrio químico em solução cujos coeficientes de equilíbrio foram obtidos através de dados experimentais. Para o caso do H₂S e NH₃ em solução aquosa, a correlação é baseada no equilíbrio entre as espécies H₂S e SH⁻, como definido pela equação abaixo:



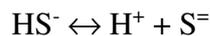
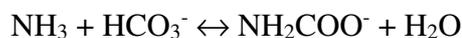
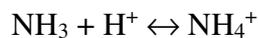
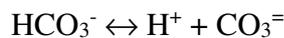
A correlação de van Krevelen foi utilizada para projeto de diversas unidades de águas ácidas, mas apresentava as seguintes limitações (Wilson, 1980):

- Utilização de dados experimentais a 60°C, uma temperatura baixa em relação às condições de operação de unidades de águas ácidas;
- A relação amônia por gás ácido molar deve ser maior que 1,5;
- A correlação não leva em conta a redução da volatilidade dos compostos H₂S e NH₃ pelo efeito de ionização destes compostos na solução aquosa.

A principal limitação do modelo de van Krevelen era considerar que o H₂S e CO₂ só estão presentes na fase aquosa na forma ionizada. Isso é verdade para soluções ricas em NH₃, pois a amônia é facilmente protonada a NH₄⁺, consumindo íons H⁺ e deslocando as reações de equilíbrio de H₂S e CO₂ no sentido de ionização desses compostos. Desta forma, o modelo não obtinha bons resultados para sistemas sem amônia ou com baixo teor deste componente em relação aos componentes ácidos (Wilson, 1980).

Com o aumento da importância do tratamento de águas ácidas nas operações de refino, a Associação de Processadores de Gás (*Gas Processors Association – GPA*) e o Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute – API*), financiaram um grande programa de pesquisa para obter correlações adequadas à modelagem dos sistemas de águas ácidas. Dentro deste projeto, em 1978, Wilson desenvolveu um programa chamado SWEQ (*Sour Water Equilibrium*), ampliando a faixa de validade do modelo original de van Krevelen para temperaturas de 20 a 150°C. Mais tarde outras modificações foram propostas, gerando modelos que, de modo geral, expandiam a faixa de validade do anterior, chegando ao modelo implementado no programa GPSWAT (*GPA Sour Water Equilibria*), possibilitando a expansão da faixa de validade para temperaturas de 20 a 315°C e pressões de até 140 atm. O modelo SWEQ com ou sem modificações é o mais utilizado em simuladores comerciais (Kohl e Nielsen, 1997).

O modelo SWEQ proposto por Wilson leva em conta as reações de cada composto separadamente. As reações na fase aquosa consideradas no modelo de Wilson são descritas a seguir:



O equilíbrio líquido vapor é dado pela constante de Henry:

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = H_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$P_{H_2O} = P_{H_2O}^0 X_{H_2O}$$

$$P_{NH_3} = H_{NH_3} C_{NH_3}$$

Onde:

P_{H_2S} : Pressão parcial de H_2S na fase vapor

P_{CO_2} : Pressão parcial de CO_2 na fase vapor

P_{NH_3} : Pressão parcial de NH_3 na fase vapor

P_{H_2O} : Pressão parcial de H_2O na fase vapor

$P_{H_2O}^0$: Pressão de saturação de H_2O

H_{H_2S} : Constante de Henry de H_2S

H_{CO_2} : Constante de Henry de CO_2

H_{NH_3} : Constante de Henry de NH_3

H_{H_2O} : Constante de Henry de CO_2

C_{H_2S} : Concentração de H_2S na fase líquida

$C_{H_2CO_3}$: Concentração de H_2CO_3 na fase líquida

C_{NH_3} : Concentração de NH_3 na fase líquida

X_{H_2O} : fração molar de H_2O na fase vapor

A amônia é uma base relativamente fraca, capaz de ser monoprotônica. A amônia desloca o equilíbrio de todas as outras reações para a direita, pois funciona como um consumidor de prótons. Ou seja, as reações são deslocadas no sentido de aumentar a solubilização das espécies H_2S e CO_2 na solução aquosa (Hatcher e Weiland, 2012).

O modelo SWEQ não leva em consideração as não idealidades da fase vapor. Assim, para pressões de até 3,5 bar apresenta erros de $\pm 5\%$. Acima desta pressão, os erros podem ser significativos e devem ser feitos ajustes para corrigir as não idealidades da fase vapor.

Neste trabalho foi utilizado o software Hysys® para simulação estática e dinâmica de uma unidade de água ácida. Neste software, estão implementados dois modelos para sistemas de águas ácidas, *Sour SRK* (Soave-Redlich-Kwong) e *Sour PR* (Peng-Robinson). Ambos os modelos podem ser utilizados para processos em geral que contenham hidrocarbonetos, gases ácidos e água. O modelo de Wilson é utilizado para considerar a ionização das espécies H_2S , CO_2 e NH_3 na fase aquosa. As equações de estado *SRK* ou *PR* são utilizadas para corrigir as não idealidades da fase vapor (ASPENTECH, 2013).

2.2 Estudos de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas

O software HYSYS tem sido reportado na literatura como ferramenta para simulação de processos de águas ácidas. Um estudo de caso de uma planta real de UTAA de um estágio, situada na Refinaria da GALP Energia em Sines (Inverno *et al.*, 2004) avaliou a coluna esgotadora de água ácida, que não especificava o teor de NH_3 requerido na água tratada, impossibilitando o reuso e aumentando os custos do sistema de tratamento final de resíduos. O estudo utilizou simulação estacionária da unidade com software Hysys, modelo termodinâmico PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera) *Sour*, e identificou que alterações nas condições operacionais da esgotadora, como redução da pressão de operação e otimização do vapor de esgotamento da torre permitiriam alcançar a especificação de amônia na água esgotada. O ajuste da unidade para as condições identificadas pelo estudo resultou em melhoria na performance da unidade, redução no consumo de vapor de esgotamento e aumento do reuso da água tratada.

O problema de ajuste de faixa operacional de uma UTAA em dois estágios foi estudado por (Lee *et al.*, 2004), com base em simulação estacionária de uma unidade industrial com o simulador de processos ASPEN PLUS, tratando águas ácidas provenientes de uma instalação industrial de produção de ferro. A corrente de água ácida possui alto teor de NH_3 (13000 ppm) e gases ácidos H_2S (2500 ppm), CO_2 (8000 ppm) e HCN (100 ppm) e a configuração do processo em duas etapas de esgotamento é muito similar ao adotado em UTAA's de refinarias de petróleo. Como diferença, destaca-se o fato de que as duas colunas operam em baixa pressão e a corrente de fundo do 1º estágio de esgotamento, rica em NH_3 é utilizada para absorção de componentes ácidos em outros processos da planta. Assim, a corrente de topo do 2º estágio de esgotamento, rica em NH_3 é alimentado em uma região intermediária do 1º estágio, de forma a maximizar a quantidade de NH_3 no fundo do 1º estágio, o que cria uma interferência da operação do 2º estágio no 1º estágio. O objetivo do estudo foi aumentar a recuperação de H_2S na corrente de topo do 1º estágio, mas sem aumentar a quantidade de H_2O nesta corrente, que causaria problemas nas unidades que recebem este gás, e reduzir a concentração de NH_3 no efluente líquido do 2º estágio. O estudo avaliou o efeito de diversas variáveis operacionais sobre a eficiência do processo, como temperatura de carga, estágio de carga, vazão de vapor para o refeedor, razão de reciclo, dentre outras, o que possibilitou um entendimento do impacto dessas variáveis e o ajuste da condição operacional para melhor atender aos requisitos do processo.

UTAAs em um estágio apresentam alto consumo energético para atingir as especificações da água esgotada. Com objetivo de reduzir o consumo de energia no refulvedor, foi proposta a utilização de um sistema de recompressão do vapor de topo da coluna esgotadora. Após recompressão, a corrente é utilizada para troca de calor no refulvedor, reduzindo o consumo de vapor da unidade (Kazemi, Mehrabani-Zeinabad e Beheshti, 2017).

Com objetivo de melhorar o monitoramento e controle de uma UTAA em dois estágios, (Lima *et al.*, 2009) propuseram o desenvolvimento de modelos multivariáveis para monitoramento das seguintes variáveis de resposta: pressão no topo da coluna, carga térmica necessária para a coluna, concentração de NH₃ no produto de topo do 1º estágio e recuperação de H₂S no 1º estágio. Os modelos preditores foram obtidos a partir de tratamento estatístico de 3 anos de dados históricos de uma planta localizada na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Refinaria do Paraná - REPAR), correlacionando variáveis de entrada e respostas da planta. O modelo para recuperação de H₂S apresentou bons resultados em comparação com dados da planta, e pode ser usado para monitoramento de uma variável que não é medida on-line.

Uma nova metodologia de otimização em larga escala e integração de processos químicos complexos foi desenvolvida (Quirante e Caballero, 2016), considerando requisitos econômicos, integração energética e impacto ambiental (*Life Cycle Assessment – LCA*). Nesta metodologia, unidades com simulação complexa são modeladas com modelos substitutos baseados na metodologia de Kriging. Um conjunto de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas localizado em uma refinaria na Alemanha foi utilizado para estudo de caso de aplicação da metodologia, e as colunas esgotadoras foram modeladas com modelos substitutos. A aplicação da metodologia permitiu uma otimização econômica de 46,3%, em relação a operação original das plantas e reduziu o LCA em 15,1%.

Com o aumento da complexidade das operações industriais e a necessidade de maior eficiência operacional, a capacidade de desenvolver estratégias de controle mais eficientes se torna mais crítica. A análise do processo em estado estacionário é necessária como uma primeira etapa para o projeto de sistemas de controle. Mas, uma vez que as estratégias de controle são identificadas, a simulação dinâmica pode ser utilizada para avaliar as várias propostas de controle e servir como base para a escolha da melhor estratégia. A simulação dinâmica também pode ser utilizada para se obter um melhor conhecimento das características dinâmicas do processo, avaliar o benefício da utilização de analisadores, para treinamento de operadores, ou para apresentar o funcionamento das estratégias de controle à operação, por exemplo. O aumento de restrições ambientais e a ênfase em segurança operacional levam à

utilização de simulação dinâmica para a avaliação de lógicas de sistemas de emergência e investigação de cenários de acidentes (Cole e Yount, 1994).

O mesmo processo estudado por (Lee *et al.*, 2004) também foi avaliado por (Lee *et al.*, 2002) com o objetivo de resolver alguns problemas tipicamente encontrados em uma planta real, a saber, uso excessivo de vapor de esgotamento, problemas de entupimento da unidade por formação de sais (descontrole na composição da corrente vapor do 1º estágio de esgotamento) e dificuldade no controle de pressão das colunas esgotadoras. A simulação estacionária foi utilizada para identificar as condições ótimas de operação. A simulação dinâmica foi utilizada para avaliar a estratégia de controle de pressão da coluna esgotadora de H₂S, que neste esquema de processo é problemático, e fortemente dependente da concentração de NH₃ na carga da coluna. O estudo propôs uma modificação na configuração do processo e uma estratégia de controle eficiente da pressão da coluna esgotadora.

Um outro estudo, com foco em análise de risco, utilizou a simulação dinâmica de uma UTAA em um estágio para obter informações quantitativas de cenários pré-analisados qualitativamente em um HAZOP (*Hazardous and Operability*). O processo de esgotamento de águas ácidas foi utilizado como estudo de caso por se tratar de um processo pequeno, porém rico em complexidade operacional (Yélamos *et al.*, 2009).

2.3 Estimadores de Respostas do Processo

Como citado anteriormente, o objeto deste trabalho é o desenvolvimento de ferramentas de inferência e monitoramento para o processo de esgotamento de águas ácidas, modelos, com foco no primeiro estágio de separação. Os modelos de processos podem ser classificados em fenomenológicos e empíricos.

Modelos fenomenológicos são baseados nas equações de conservação de massa, energia e momento e relacionam o estado (variáveis dependentes) com as variáveis independentes mais condições iniciais e de contorno, quando aplicável (Himmelblau, 1978). Modelos fenomenológicos, de modo geral, podem apresentar grande complexidade ou dificuldade para seu desenvolvimento. Por este motivo, são pouco utilizados em aplicações em tempo real. Assim, o desenvolvimento de modelos empíricos tem sido largamente estudado para este tipo de aplicação e em diversas áreas (Bhosekar e Ierapetritou, 2018).

Neste trabalho, *Modelos de Superfície de Resposta*, baseados em dados pseudo-experimentais de simulação em estado estacionário, foram utilizados.

2.3.1 Modelos de Superfície de Resposta

Em muitas situações, o modelo teórico que relaciona algumas variáveis controláveis (fatores) com as respostas de um processo não está disponível ou é muito complexo. Nestes casos, a informação sobre a relação entre os fatores e as respostas pode ser obtida de forma empírica. A metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methodology*) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas cujo objetivo é analisar, através de modelos empíricos, este tipo de problema (Sarabia e Ortiz, 2009). Objetivos:

- Gerar conhecimento no domínio experimental de interesse;
- Estimar de maneira confiável a variabilidade experimental;
- Garantir a adequação entre o modelo proposto e os dados experimentais;
- Prever as respostas observadas da forma mais precisa possível, de pontos dentro do domínio experimental, onde não foram feitos experimentos;
- Propor diferentes estratégias de realização dos experimentos, permitindo diferentes alternativas de acordo com os resultados obtidos;
- Manter alta eficiência em relação ao custo, tempo e qualquer outra limitação prática;
- Identificar facilmente pontos experimentais inadequados;
- Possibilitar a decisão em condições de incertezas.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) consiste em obter um modelo empírico, a partir de dados experimentais, que relaciona uma resposta experimental de interesse (η) com os k fatores de influência (X_1, X_2, \dots, X_k).

Chama-se domínio experimental o espaço onde os fatores X_j variam. Na determinação do espaço experimental podem incluir-se limites práticos ou outras restrições, como custo, por exemplo. A resposta y é definida como alguma característica de interesse do processo, como informações de performance ou de qualidade de produto. A relação entre fatores e resposta experimental pode ser definida como:

$$y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \varepsilon$$

ε : outras fontes de variação das respostas, que não foram consideradas na função f . É supostamente uma variável randômica, com distribuição normal, média zero e variância σ^2 .

Assim, o valor esperado da resposta experimental, $E(y)$ é a própria função f .

$$E(y) = \eta = E [f (X_1, X_2, \dots X_k)] + E(\varepsilon)$$

$$\eta = f (X_1, X_2, \dots X_k)$$

De modo geral, como a função f verdadeira não é conhecida ou é muito complexa, será aproximada por uma função polinomial. A função que representa o modelo de superfície de resposta pode ser de Ordem 1 – $O(1)$ – ou de Ordem 2 – $O(2)$ – na dependência dos fatores independentes, mas é sempre linear nos coeficientes (β_j):

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (\text{Modelo } O(1) \text{ nos Fatores})$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \dots$$

$$+ \beta_{1k} X_1 X_k + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \dots + \beta_{2k} X_2 X_k + \dots$$

$$+ \beta_{k-1 k} X_{k-1} X_k + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \dots + \beta_{kk} X_k^2 + \varepsilon$$

(Modelo $O(2)$ Completo nos Fatores)

Dados experimentais são gerados a partir da definição de valores dos fatores X para cada resposta medida. De modo geral, com os dados experimentais disponíveis, os coeficientes do modelo são estimados pelo método de mínimos quadrados e a qualidade do modelo gerado é avaliada por análises de variância (ANOVA). Maiores detalhes sobre a metodologia podem ser encontrados em (Bezerra *et al.*, 2008; Himmelblau, 1970; Sarabia e Ortiz, 2009).

Antes de utilizar a MSR, é necessário escolher um planejamento experimental que definirá que experimentos serão realizados na região experimental estudada. O planejamento experimental depende do tipo de modelo que será utilizado.

Os planejamentos do tipo fatorial em dois níveis são utilizados para estimação de efeitos de primeira ordem, e a superfície de respostas não deve apresentar curvatura. Para avaliar curvaturas, é necessário um modelo de segunda ordem, e para isso, a inclusão de um ponto central no planejamento fatorial em dois níveis pode ser usado para avaliação de curvaturas (Bezerra *et al.*, 2008). A seguir, são apresentados os planejamentos de experimento mais comumente utilizados:

- Planejamento Fatorial Completo em 3 níveis

O número de experimentos é calculado pela expressão $N=3^k$, onde N é o número de experimentos e k , o número de fatores. Tem aplicações limitadas pelo grande número de experimentos requeridos quando o número de fatores utilizados é maior que 2. Muito utilizado na área de cromatografia.

- Planejamento Box-Behnken

Neste planejamento, são selecionados alguns pontos do planejamento fatorial em 3 níveis, que permitem a estimação eficiente de parâmetros do modelo matemático de primeira ou segunda ordem. O número de experimentos é dado por $N= 2k(k-1) + c_p$, onde N é o número de experimentos, k é o número de fatores e c_p o número de réplicas do ponto central. Assim, requer um menor número de experimentos, sendo muito utilizado quando da análise de muitos fatores, como por exemplo, na otimização de processos químicos e físicos.

- Planejamento de Composição Central

O planejamento é composto de uma parte fatorial completa ou fracionada, uma parte adicional tipo planejamento axial ou estrela, onde os pontos estão a uma distância α do ponto central, e um ponto central. O número de experimentos é dado por $N = k^2+2k+c_p$, onde N é o número de experimentos, k é o número de fatores e c_p o número de réplicas do ponto central.

A Figura 2- 7 apresenta graficamente uma comparação entre os três tipos de planejamento de experimentos apresentados, para o caso de três fatores:

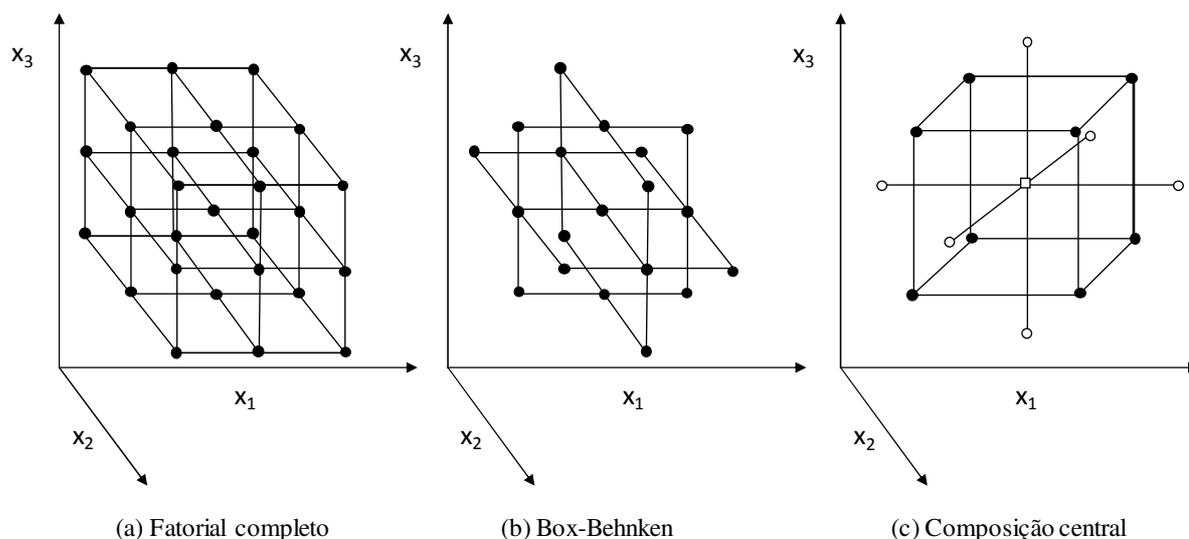


Figura 2- 7: Ilustração de planejamento de experimentos. Adaptado de: (Bezerra *et al.*, 2008)

A metodologia de Superfície de Resposta tem sido amplamente utilizada em diversas áreas do conhecimento, mas de modo geral, com o objetivo de encontrar condições ótimas. Algumas aplicações de otimização envolvem síntese de catalisadores ou outras substâncias, desenvolvimento de novos processos, processos biológicos, processos com membranas, entre outros. Para aplicação da MSR, as seguintes etapas são requeridas (Bezerra *et al.*, 2008):

- Seleção das variáveis independentes com maior efeito sobre o sistema estudado e a delimitação da região experimental;
- Escolha do planejamento experimental e sua execução com base na matriz de experimentos;
- Tratamento estatístico dos dados obtidos e ajuste através de uma função polinomial;
- Avaliação do ajuste do modelo;
- Verificação da necessidade e possibilidade de deslocamento em direção à região ótima;
- Obtenção de valores ótimos para cada variável estudada.

Com os avanços na área da computação, a simulação de processos se tornou uma importante ferramenta para estudo e otimização de processos complexos, que normalmente envolvem um grande número de variáveis. Nestes casos, a análise de superfície de resposta é interessante para determinar o efeito das variáveis operacionais sem a necessidade de um grande número de simulações (Batista, Rodrigues e Meirelles, 1998).

A MSR foi utilizada para o estudo do processo de destilação extrativa com e sem integração energética, como uma ferramenta para aumentar a pureza acompanhada de uma redução no consumo energético (Batista, Rodrigues e Meirelles, 1998). Para a destilação convencional, adotou-se quatro fatores: prato de carga do solvente, prato de carga da mistura azeotrópica, razão de refluxo e razão solvente/carga. Para a destilação com integração energética, outros dois fatores foram adicionados: variação da pressão entre os estágios e UA do permutador. Os experimentos foram realizados por simulação, totalizando 25 e 43 experimentos respectivamente. As respostas obtidas foram pureza do produto e consumo energético da unidade. Os modelos de superfície de resposta obtidos permitiram a identificação de condições ótimas do processo, resultando em redução significativa do consumo energético.

Nesta tese, a MSR foi utilizada com um objetivo diferente de otimização, para gerar modelos substitutos que representem, de forma satisfatória, as condições limites de operação da coluna esgotadora de H₂S em uma UTAA, e que sejam capazes de inferir a recuperação de H₂S e o teor de NH₃ no gás ácido, a partir de dados de simulação em estado estacionário.

2.4 Emissões de SO_x no Refino de Petróleo

Em uma refinaria de petróleo, os óxidos de enxofre (SO_x) são formados durante a queima de carvão ou outros combustíveis para produção de derivados. Tem efeitos nocivos sobre a saúde, principalmente sobre o aparelho respiratório, e podem provocar a formação de chuva ácida, através da reação com água na atmosfera, causando danos à flora e à fauna, além de danos materiais por corrosão de estruturas metálicas, edificações e outros (Rangel e Stelling, 2004).

Considerando a UTAA em dois estágios, o H₂S recuperado no primeiro estágio é enviado para as UREs, onde é transformado em enxofre sólido, produto para venda. O H₂S que não é recuperado no 1º estágio é enviado ao 2º estágio e eliminado na corrente de vapor de topo juntamente com a NH₃. Esta corrente é enviada para o Oxidador de NH₃, onde torna-se SO_x.

Pela legislação brasileira, as UTAA's em Duas Etapas precisam recuperar, pelo menos, 90% do H₂S que chega à unidade. Esta exigência pode ser aumentada caso existam requisitos locais mais restritivos para emissões de SO_x (Bastos *et al.*, 2015; CONAMA, 2011). A legislação brasileira atualmente exige conversão mínima de 94% para UREs com 2 estágios e

96% para UREs com 3 estágios. Legislações mais restritivas chegam a exigir uma conversão na faixa de 98,5 a 99% (CONAMA, 2006).

Para se ter uma ideia do impacto da operação da UTAA nas emissões de uma refinaria, é apresentado um caso base de operação típica de refinaria de petróleo na Figura 2- 8. Os valores nos quadros amarelos representam a quantidade molar de enxofre desde o petróleo, na entrada da refinaria, até sua distribuição nos produtos e efluentes, supondo um caso hipotético de entrada de 100 kmol/h de S no petróleo, apenas para ilustração. Na saída da UTAA, o quadro identificado como “Queima” representa a quantidade de enxofre do 2º estágio enviada ao Oxidador de NH₃. Considerando uma recuperação de H₂S de 90% na UTAA e uma conversão de 96% de H₂S a enxofre na URE, o SO_x gerado pela queima do gás do 2º estágio da UTAA representa 25% da emissão total de SO_x da refinaria (Rodrigues, 2016).

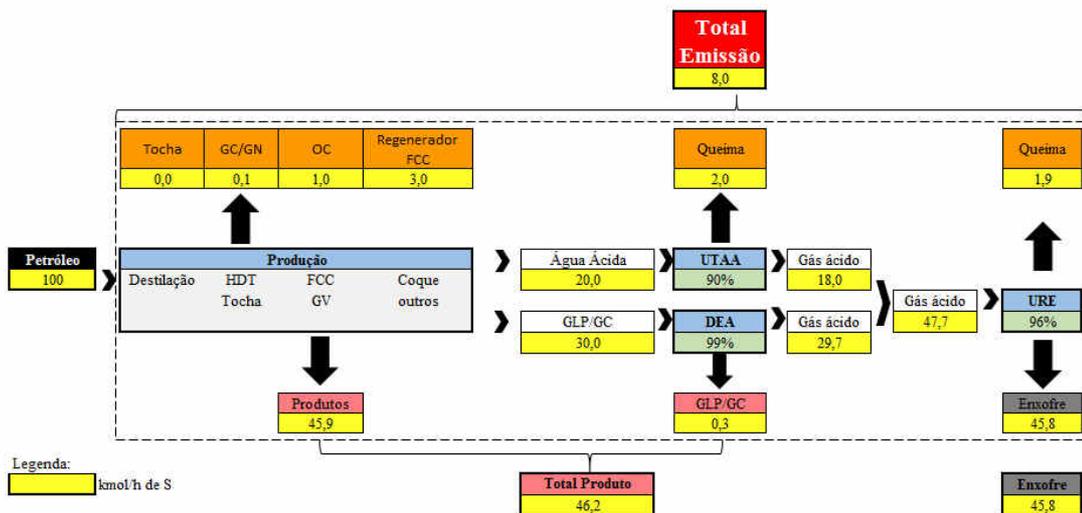


Figura 2- 8: Emissões de SO_x em uma refinaria típica – UTAA com 90% de recuperação de H₂S. Adaptado de: (Rodrigues, 2016)

A partir deste caso base, são avaliados alguns cenários de operação da UTAA e seu impacto nas emissões:

- Cenário 1 – UTAA com baixa recuperação de H₂S – 80%;
- Cenário 2 – 1º estágio da UTAA com problemas, desviando gás ácido para queima na tocha. Neste cenário, como os gases de ambos os estágios são enviados para queima, tornando-se SO_x, foi considerado recuperação de H₂S igual a zero. Ocorre quando a coluna esgotadora de H₂S atinge o ponto limite operacional, levando a um aumento da

temperatura de topo da coluna. A partir de um determinado valor dessa temperatura, existe um intertravamento que desvia o gás ácido da URE para a tocha, para evitar problemas à URE;

- Cenário 3 – URE com carga reduzida a 50% por problemas de entupimento causados por descontrole do 1º estágio da UTAA, enviando grandes quantidades de NH_3 ;
- Cenário 4 – URE totalmente parada por problemas de entupimento causados por descontrole do 1º estágio da UTAA, enviando grandes quantidades de NH_3 ;
- Cenário 5 - UTAA com alta recuperação de H_2S – 95%.

A Figura 2- 9 apresenta o efeito de cada cenário sobre as emissões da própria UTAA e sobre as emissões da refinaria. Para esta comparação considerou-se uma UTAA com carga de 45000 kg/h de água ácida, com 1000 ppm molar de H_2S e 2000 ppm molar de NH_3 (experimento 1, da Tabela 3-5).

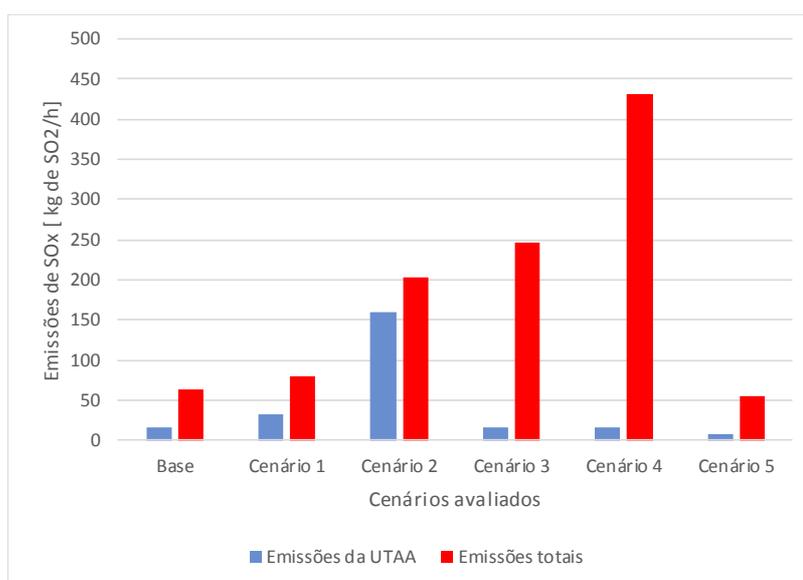


Figura 2- 9: Efeito da operação da UTAA nas emissões da refinaria

No cenário 1, uma baixa recuperação de H_2S (80%) na UTAA leva a um aumento de 24% nas emissões totais da refinaria. O cenário 2 apresenta um aumento de aproximadamente 200% nas emissões da refinaria, por conta do desvio do gás ácido do 1º estágio para queima da tocha. Já os cenários 3 e 4, onde a URE está com carga reduzida ou parada, por problemas causadas pela má operação da UTAA, são ainda mais críticos, pois o gás ácido proveniente das unidades de amina também deixa de ser convertido a enxofre, levando a aumento nas emissões totais de 285% e 572%, respectivamente. O cenário 5 apresenta o efeito de um

aumento de eficiência de remoção de H_2S em relação ao caso base, levando a uma redução de 12% das emissões totais.

Neste contexto, nota-se a relevância da contribuição das emissões de SO_x das Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, em uma refinaria, e mais ainda, o impacto da má operação do 1º estágio de esgotamento sobre essas emissões, principalmente em caso de problemas operacionais causados às UREs. Este fato justifica a necessidade de se buscar melhores formas de monitoramento e controle do 1º estágio de esgotamento das UTAAAs, objeto de estudo desta tese.

3 Modelos de Superfície de Resposta para a Coluna Esgotadora de H₂S

Neste capítulo estudou-se o primeiro estágio de separação do processo de esgotamento de água ácida, onde o objetivo é separar seletivamente o H₂S da NH₃, ou seja, a coluna esgotadora de H₂S.

A motivação para esse estudo se deve ao fato de que, em condições normais de operação, todo o H₂S retirado no 1º estágio é enviado para um processo de tratamento deste gás, gerando produtos como enxofre sólido. O H₂S remanescente na água ácida é esgotado juntamente com a NH₃, no segundo estágio do processo, sendo a corrente gasosa efluente enviada para conversor de NH₃. Neste equipamento, o H₂S é transformado em SO_x, tornando-se emissão da planta industrial.

Assim, o 1º estágio de separação tem importante papel nas emissões da planta industrial. Quanto maior a quantidade de H₂S recuperada no primeiro estágio, menor a emissão de SO_x da planta. Com isso em mente, foi realizado um estudo do 1º estágio de separação no simulador de processos Hysys, em estado estacionário, com os seguintes objetivos:

- Permitir uma melhor compreensão das características do processo;
- Avaliar o efeito das principais variáveis de processo sobre as respostas de interesse;
- Caracterizar o ponto limite de operação do 1º estágio de esgotamento.

Como produto prático, são propostos Modelos de Superfície de Resposta que representem o limite operacional do 1º estágio de separação e a principal variável de desempenho deste estágio, a recuperação de H₂S. Esses modelos, relativamente simples quando comparados ao modelo fenomenológico, podem ser utilizados para monitoramento e controle do processo.

3.1 Descrição do processo

O primeiro estágio de separação consiste basicamente de uma coluna de destilação que é alimentada pela corrente de água ácida no topo. A coluna possui apenas a seção de esgotamento, com um refeedor a vapor. Os gases efluentes no topo da coluna são resfriados em um condensador e as fases líquida e vapor são separadas no vaso de refluxo. Os gases

efluentes deste vaso, rico em H_2S , são enviados para o limite de bateria da unidade e a fase líquida retorna para a carga da unidade. Para reduzir o consumo de vapor no refeedor, um permutador faz a troca entre a água ácida fria e a água quente efluente do fundo desta coluna. O esquema é apresentado na Figura 3- 1.

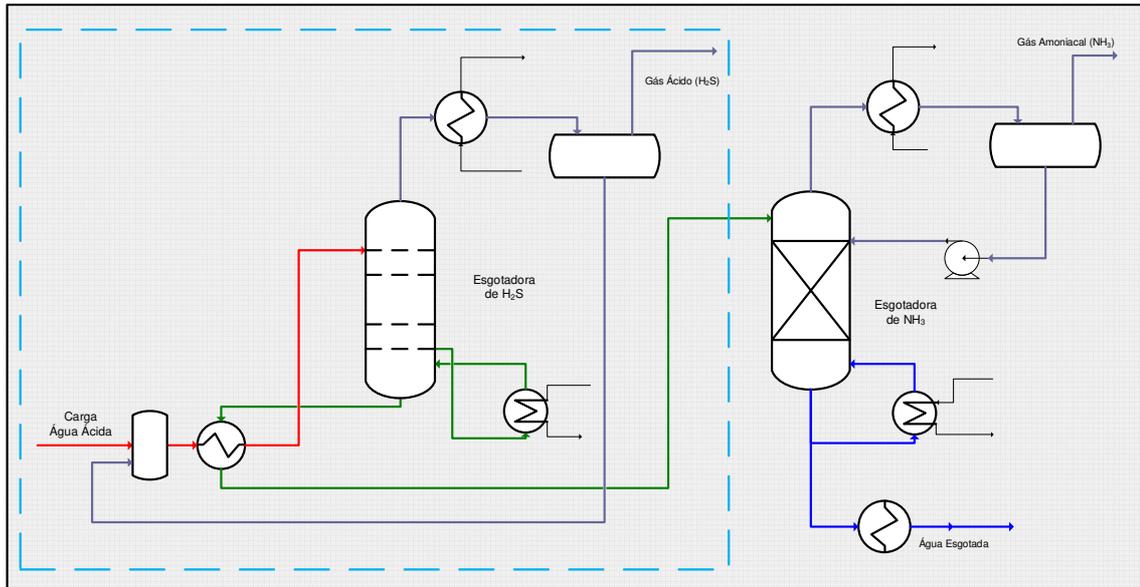


Figura 3- 1: Esquema simplificado de uma UTAA - Destaque do primeiro estágio de separação

3.2 Simulação Estacionária no simulador de processos Hysys

Considerando o que foi apresentado nos itens anteriores, realizou-se o estudo do processo no simulador Hysys. A corrente de água ácida foi considerada como sendo composta por seus componentes principais, água (H_2O), amônia (NH_3) e ácido sulfídrico (H_2S), desprezando-se a presença de contaminantes outros apresentados no Capítulo 2:

Por se tratar de um sistema envolvendo equilíbrio de espécies iônicas, foi adotado o modelo termodinâmico SOUR-PR do simulador, desenvolvido para esse tipo de sistema. A seguir, o esquema da Figura 3- 2 apresenta o fluxograma no Hysys.

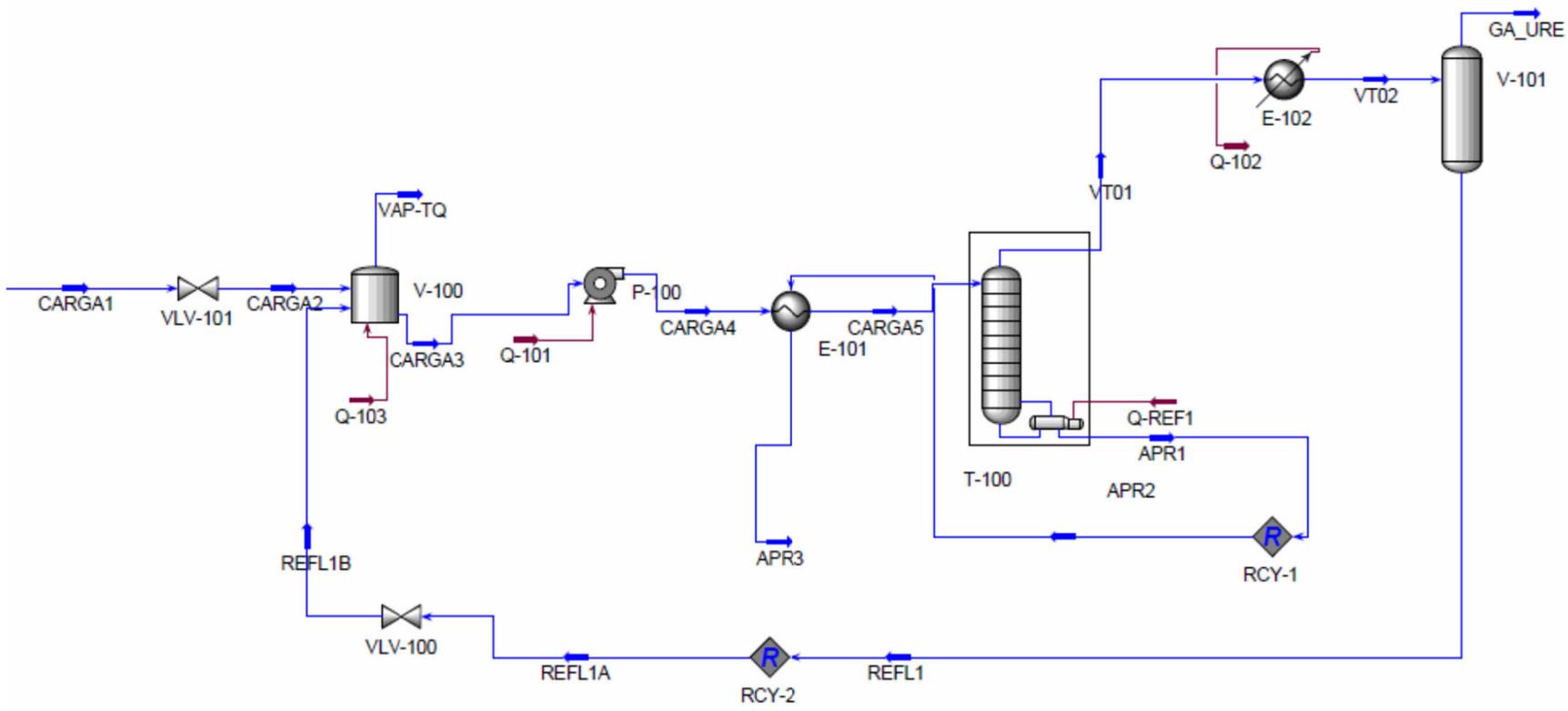


Figura 3- 2: Esquema de Processo no Hysys – Estágio de Esgotamento de H₂S

A corrente de água ácida na entrada da unidade (CARGA1) foi inicialmente definida para um caso base, apresentado na Tabela 3- 1:

Tabela 3- 1: Características da carga – Caso base

	CARGA1	Unidade
Vazão	45000	kg/h
Pressão	3,0	bar
Temperatura	40	°C
H ₂ O	99,7	% molar
H ₂ S	1000	ppm molar
NH ₃	2000	ppm molar

Os dados especificados na coluna são apresentados na Tabela 3- 2. As especificações dos demais equipamentos são apresentadas na Tabela 3- 3.

Tabela 3- 2: Especificações da simulação estática - Coluna Esgotadora de H₂S

	T-100	Unidade
Pressão no topo	7,0	bar
Perda de pressão na coluna	0,2	bar
Número de estágios teóricos	11	-
Recuperação de H ₂ S no gás para URE	90	%

Tabela 3- 3: Especificações da simulação estática – Demais equipamentos

	Tipo	Perda de pressão (bar)	Carga térmica (x 10 ⁶ kcal/h)	Temperatura de saída (°C)	dT _{approach} (°C)
VLV-101	Válvula	1,5	-	-	-
V-100	Tanque	0,0	0,0	-	-
P-100	Bomba	6,0	-	-	-
E-101	Permutador	0,5	-	-	35
E-102	Permutador	0,1	-	90	-
V-101	Vaso	0,0	0,0	-	-
VLV-100	Válvula	-	-	-	-

Para o número de estágios de equilíbrio foi escolhido um número grande suficiente para que se eliminasse o efeito do número de estágios sobre a performance da coluna. Foram utilizados 11 estágios de equilíbrio.

3.3 Ponto Limite de Operação da Coluna Esgotadora de H₂S

Pensando em uma UTAA já em operação, de modo geral, já são conhecidas as seguintes variáveis: pressão de operação e composição da água ácida para tratamento. Com essas variáveis fixas, é comum a análise da curva de recuperação de H₂S e teor de NH₃ no gás ácido em função da carga térmica do refeedor. Um exemplo desse tipo de curva é apresentado na Figura 3- 3.

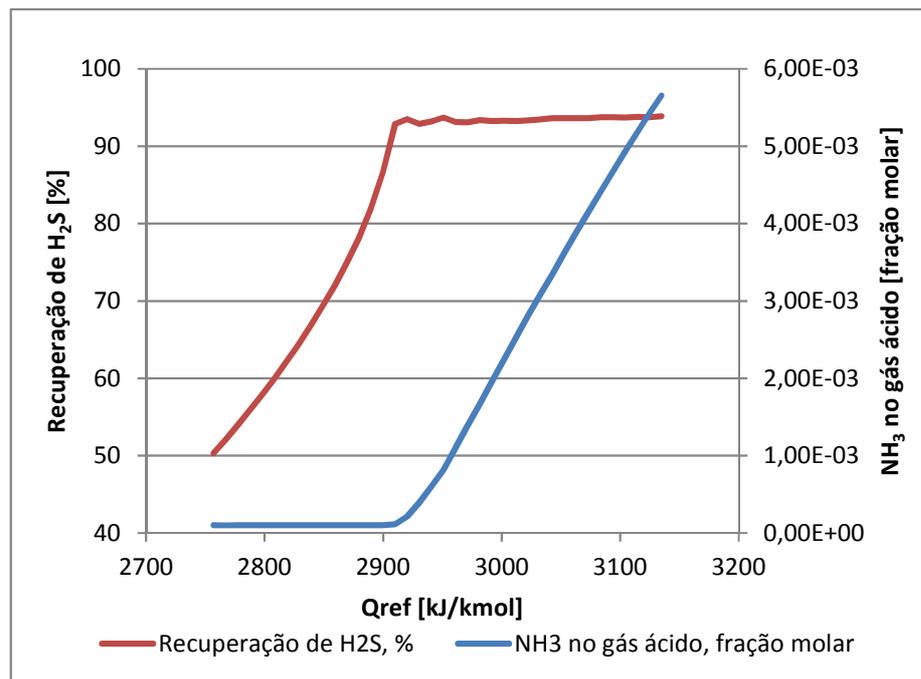


Figura 3- 3: Curva típica de recuperação de H₂S e NH₃ no gás ácido

Pode-se notar que a curva de recuperação de H₂S possui um comportamento quase linear crescente com o aumento de carga térmica do refeedor até um certo ponto, quando tende a um comportamento assintótico. Analisando a curva de NH₃ no gás ácido, observa-se um comportamento oposto. O teor de NH₃ é baixo e praticamente constante no início da curva, e existe um ponto onde começa a aumentar com forte inclinação com o aumento da carga térmica do refeedor.

Nota-se que a mudança de comportamento das duas curvas ocorre no mesmo ponto de carga térmica do refeedor, e é conhecido como “ponto limite operacional” ou “ponto de fervura da torre”. Abaixo deste ponto, é possível separar de forma adequada o H₂S da NH₃. A partir deste ponto, uma grande quantidade de NH₃ passa a ser enviada para o gás ácido, juntamente com um alto teor de água (Figura 3- 4). Daí a expressão “fervor a torre”. Este

ponto representa um ponto Limite de Operação da coluna esgotadora de H₂S e será denominado pelo símbolo “*”.

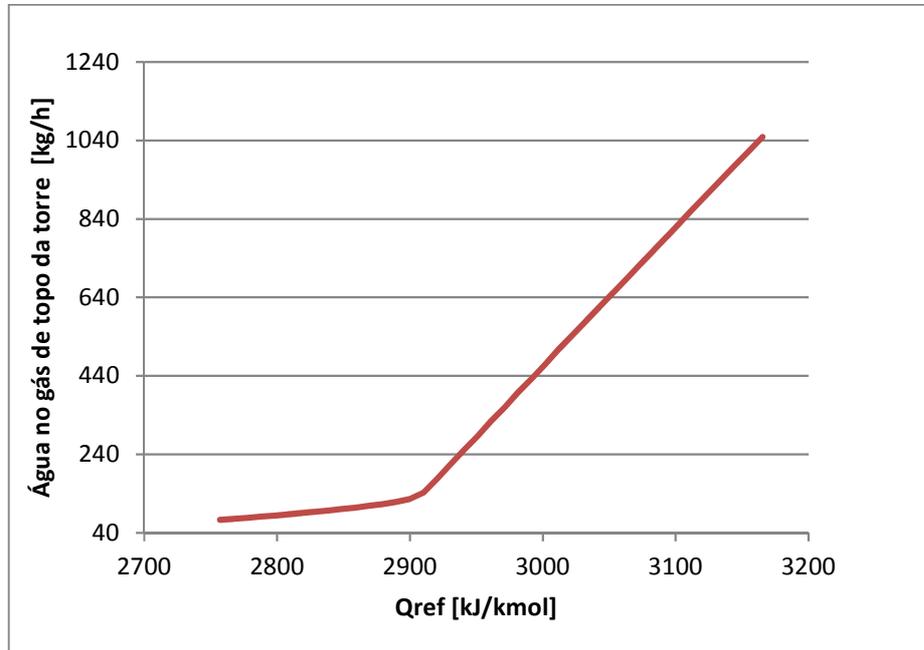


Figura 3- 4: Teor de água no gás de topo da coluna

3.4 Metodologia de Superfície de Resposta para o 1º Estágio de Separação

Com base neste comportamento, propõe-se o desenvolvimento de modelos empíricos, baseados em Superfície de Resposta, para caracterizar o ponto de fervura, ou seja, o ponto limite de operação, do 1º estágio de separação (Morado, de Medeiros, e Araújo, 2017). Para a aplicação da metodologia de superfície de respostas, é necessário definir:

1. Respostas

São as variáveis cujo comportamento se deseja estudar. As respostas do processo podem estar relacionadas à performance da unidade ou outras variáveis de interesse. As variáveis de resposta escolhidas para o 1º estágio de separação são listadas a seguir:

- Carga térmica do refeedor por vazão molar de carga da unidade no ponto limite de operação. Representa a quantidade de energia necessária para se chegar ao ponto limite de operação (Q_{ref}^*);

- Recuperação de H₂S máxima, definida como a relação entre a quantidade deste componente na corrente de gás ácido do vaso de topo da coluna e na entrada da coluna, no ponto limite de operação. Esta variável está relacionada ao desempenho da separação ($Rec_{H_2S}^*$);
- Concentração de NH₃ no gás ácido do vaso de topo, no ponto limite de operação. Esta variável está relacionada à restrição de operação da unidade, pois a quantidade de NH₃ pode ser limitada na corrente de gás ácido ($y_{NH_3}^*$);
- Diferencial de temperatura entre as correntes de entrada e saída do refeedor, no ponto limite de operação (dT_{ref}^*);
- Temperatura no estágio sensível, no ponto limite de operação (T_{sens}^*);
- Recuperação de H₂S na região normal de operação (Rec_{H_2S}).

2. Fatores

Fatores são as variáveis cuja influência sobre as respostas se deseja avaliar. As principais variáveis de entrada de uma coluna de destilação são: vazão das correntes de entrada, cargas térmicas, pressão de operação, número de estágios de equilíbrio e composição das correntes de entrada. A coluna esgotadora de H₂S possui apenas uma corrente de entrada, que é a própria corrente de água ácida para a unidade. Neste trabalho, os seguintes fatores foram selecionados:

- Pressão de operação da coluna esgotadora de H₂S (P);
- Concentração de NH₃ na corrente de água ácida (x_{NH_3});
- Relação molar H₂S/NH₃ na corrente de água ácida ($\frac{H_2S}{NH_3}$);
- Diferencial de temperatura entre a carga e o fundo da coluna esgotadora de H₂S (dT_{cf});
- Carga térmica do refeedor por vazão molar de carga (Q_{ref}) - apenas para o modelo de recuperação de H₂S na faixa normal de operação.

A carga térmica do condensador não foi considerada como um fator, pois, como regra geral, esta variável é controlada de forma a manter a temperatura do vaso de topo em 90°C, pois temperaturas menores levam à formação de sais de amônio na região de topo, podendo causar corrosão e entupimentos nesta região da unidade. Não se deseja operar com

temperaturas maiores, para minimizar a quantidade de vapor de água enviada para a unidade recebedora do gás ácido. A seguir, são apresentados os modelos propostos:

- Modelo 1: Carga térmica específica no ponto limite de operação da coluna

$$Q_{ref}^* = f\left(P, \frac{H_2S}{NH_3}, x_{NH_3}, dT_{cf}\right)$$

Equação 3- 1

Este modelo busca identificar a carga térmica necessária para atingir o “ponto limite de operação” do sistema, em função dos fatores escolhidos. Além de sua importância prática para o acompanhamento da unidade, será usado para delimitar a região considerada como normal de operação.

- Modelo 2: Recuperação máxima de H₂S

$$Rec_{H_2S}^* = f\left(P, \frac{H_2S}{NH_3}, x_{NH_3}, dT_{cf}\right)$$

Equação 3- 2

Dada um conjunto de dados de entrada, a máxima recuperação de H₂S é obtida a partir de uma carga térmica definida no item anterior como o ponto de limite de operação. A partir deste ponto, a curva de recuperação de H₂S torna-se praticamente uma reta horizontal.

De modo geral, a operação da coluna deve ocorrer na faixa anterior ao ponto de fervura, onde o teor de NH₃ no gás ácido é baixo e estável. Assim, este modelo pode ser uma ferramenta de simples uso e aplicação durante a etapa de projeto ou para avaliações em unidades existentes, bem como para controle do processo. Para uma dada carga e pressão de operação, a recuperação de H₂S requerida deve ser menor ou igual a recuperação máxima de H₂S.

- Modelo 3: Teor de NH₃ no gás ácido no ponto limite de operação

$$y_{NH_3}^* = f\left(P, \frac{H_2S}{NH_3}, x_{NH_3}, dT_{cf}\right)$$

Equação 3- 3

A curva de NH₃ no gás ácido é praticamente uma reta horizontal até o ponto de fervura. As condições operacionais da unidade devem ser escolhidas de tal forma que este

valor seja menor que o limite imposto pela unidade que receberá o gás ácido. Assim, o modelo pode ser útil nas etapas de projeto, permitindo uma estimativa do teor de NH_3 no gás ácido sem a necessidade de simulação da coluna. Também pode ser aplicado a unidades existentes, para acompanhamento.

- Modelo 4: Diferencial de Temperatura no Refervedor no ponto limite de operação

$$dT_{ref}^* = f\left(P, \frac{H_2S}{NH_3}, x_{NH_3}, dT_{cf}\right)$$

Equação 3- 4

- Modelo 5: Temperatura do prato sensível no ponto limite de operação

$$T_{sens}^* = f\left(P, \frac{H_2S}{NH_3}, x_{NH_3}, dT_{cf}\right)$$

Equação 3- 5

- Modelo 6: Recuperação de H_2S na região normal de operação

$$Rec_{H_2S} = f\left(Q_{ref}, P, \frac{H_2S}{NH_3}, x_{NH_3}, dT_{cf}\right)$$

Equação 3- 6

Para a proposição de modelos, foi criada uma base de dados do processo a partir de simulação no simulador de processos Hysys. A seguir, os dados foram utilizados para o ajuste dos modelos citados acima, utilizando a metodologia de “Superfície de Resposta”.

3.5 Planejamento de Experimentos – Modelos de 1 a 5

Para a geração de dados dos modelos de 1 a 5, adotou-se um planejamento fatorial completo. Cada um dos quatro fatores listados no item 3.4 foi considerado em 3 níveis típicos de unidades de tratamento de águas ácidas, conforme Tabela 3- 4. Combinando os 3 níveis de cada um dos fatores, gerou-se uma lista de 81 pontos, apresentada na Tabela 3- 5 . Para cada ponto da tabela foi construída a curva de variáveis de resposta *versus* carga térmica do refervedor, a partir do esquema base de simulação apresentado no item 3.2 com o objetivo de identificar o ponto de fervura da coluna.

Tabela 3- 4: Níveis dos fatores para geração do banco de dados

Fator	Mínimo	Normal	Máximo	Unidade
P	7	10	13	bar
H₂S/NH₃	0,50	0,75	1,00	molar
x_{NH3}	2000	7000	12000	ppm molar
dT_{cf}	35	40	45	°C

Para todas as simulações considerou-se que a água ácida está a 40°C e a troca térmica desta com o fundo da torre é limitada por um $\Delta T_{approach}$ (diferença entre a temperatura de entrada do lado quente e a temperatura de saída do lado frio) que variou de 35°C a 45°C na condição do ponto de fervura, definindo a temperatura de carga da torre para este ponto. Os demais pontos da curva foram obtidos fixando-se a temperatura de carga da torre igual à do ponto de fervura. A temperatura do vaso de topo da torre foi controlada em 90°C.

Tabela 3- 5: Pontos para geração do banco de dados – Modelos 1 a 5

Pontos	P	H₂S/NH₃	x_{NH3}	dT_{cf}	Pontos	P	H₂S/NH₃	x_{NH3}	dT_{cf}	Pontos	P	H₂S/NH₃	x_{NH3}	dT_{cf}
	(bar)	molar	ppm molar	°C		(bar)	molar	ppm molar	°C		(bar)	molar	ppm molar	°C
1	7,0	0,50	2000	35	28	7,0	0,50	2000	40	55	7,0	0,50	2000	45
2	7,0	0,50	7000	35	29	7,0	0,50	7000	40	56	7,0	0,50	7000	45
3	7,0	0,50	12000	35	30	7,0	0,50	12000	40	57	7,0	0,50	12000	45
4	7,0	0,75	2000	35	31	7,0	0,75	2000	40	58	7,0	0,75	2000	45
5	7,0	0,75	7000	35	32	7,0	0,75	7000	40	59	7,0	0,75	7000	45
6	7,0	0,75	12000	35	33	7,0	0,75	12000	40	60	7,0	0,75	12000	45
7	7,0	1,00	2000	35	34	7,0	1,00	2000	40	61	7,0	1,00	2000	45
8	7,0	1,00	7000	35	35	7,0	1,00	7000	40	62	7,0	1,00	7000	45
9	7,0	1,00	12000	35	36	7,0	1,00	12000	40	63	7,0	1,00	12000	45
10	10,0	0,50	2000	35	37	10,0	0,50	2000	40	64	10,0	0,50	2000	45
11	10,0	0,50	7000	35	38	10,0	0,50	7000	40	65	10,0	0,50	7000	45
12	10,0	0,50	12000	35	39	10,0	0,50	12000	40	66	10,0	0,50	12000	45
13	10,0	0,75	2000	35	40	10,0	0,75	2000	40	67	10,0	0,75	2000	45
14	10,0	0,75	7000	35	41	10,0	0,75	7000	40	68	10,0	0,75	7000	45
15	10,0	0,75	12000	35	42	10,0	0,75	12000	40	69	10,0	0,75	12000	45
16	10,0	1,00	2000	35	43	10,0	1,00	2000	40	70	10,0	1,00	2000	45
17	10,0	1,00	7000	35	44	10,0	1,00	7000	40	71	10,0	1,00	7000	45
18	10,0	1,00	12000	35	45	10,0	1,00	12000	40	72	10,0	1,00	12000	45
19	13,0	0,50	2000	35	46	13,0	0,50	2000	40	73	13,0	0,50	2000	45
20	13,0	0,50	7000	35	47	13,0	0,50	7000	40	74	13,0	0,50	7000	45
21	13,0	0,50	12000	35	48	13,0	0,50	12000	40	75	13,0	0,50	12000	45
22	13,0	0,75	2000	35	49	13,0	0,75	2000	40	76	13,0	0,75	2000	45
23	13,0	0,75	7000	35	50	13,0	0,75	7000	40	77	13,0	0,75	7000	45
24	13,0	0,75	12000	35	51	13,0	0,75	12000	40	78	13,0	0,75	12000	45
25	13,0	1,00	2000	35	52	13,0	1,00	2000	40	79	13,0	1,00	2000	45
26	13,0	1,00	7000	35	53	13,0	1,00	7000	40	80	13,0	1,00	7000	45
27	13,0	1,00	12000	35	54	13,0	1,00	12000	40	81	13,0	1,00	12000	45

Como exemplo para obtenção do ponto limite de operação, utilizaremos o ponto 1 da :

$$P = 7,00 \text{ bar}$$

$$\frac{H_2S}{NH_3} = 0,5 \text{ (molar)}$$

$$x_{NH_3} = 2000 \text{ ppm molar}$$

$$dT_{cf} = 35^\circ\text{C}$$

A Figura 3- 5 mostra as curvas de recuperação de H₂S e NH₃ no gás ácido em função da carga térmica do refeededor. Neste caso, o ponto de fervura pode ser identificado pelo gráfico, correspondendo a $Q_{ref} = 2899,83 \text{ kJ/kmol}$.

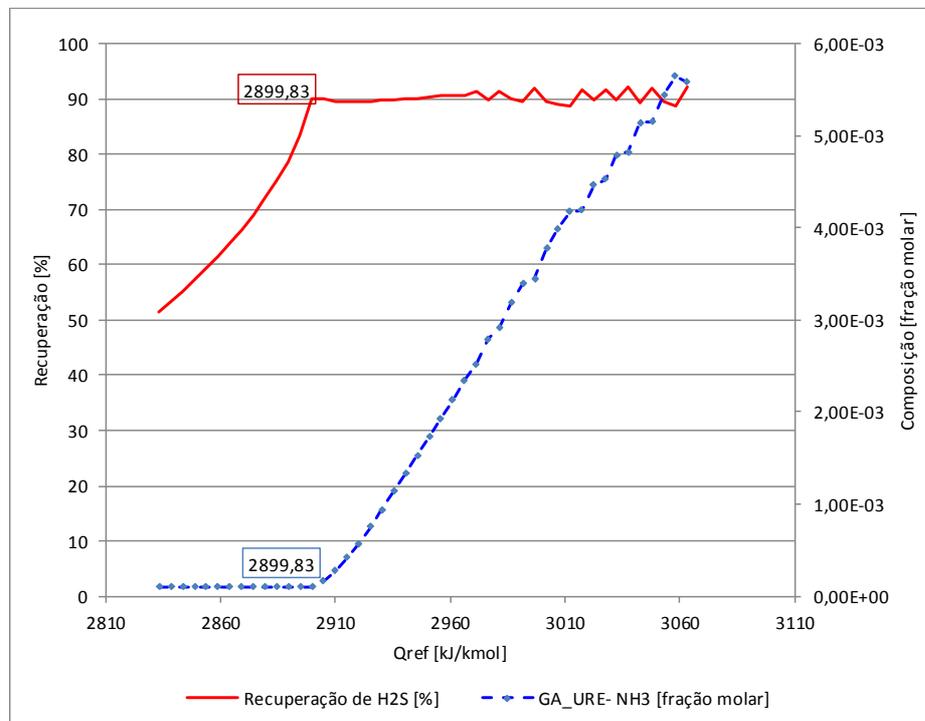


Figura 3- 5: Curva de recuperação de H₂S e NH₃ no gás ácido - Ponto 1

Adicionalmente, observou-se também o comportamento da temperatura de cada estágio da coluna (Figura 3- 6 e Figura 3- 7) para verificar o comportamento dessas temperaturas na região de fervura da coluna.

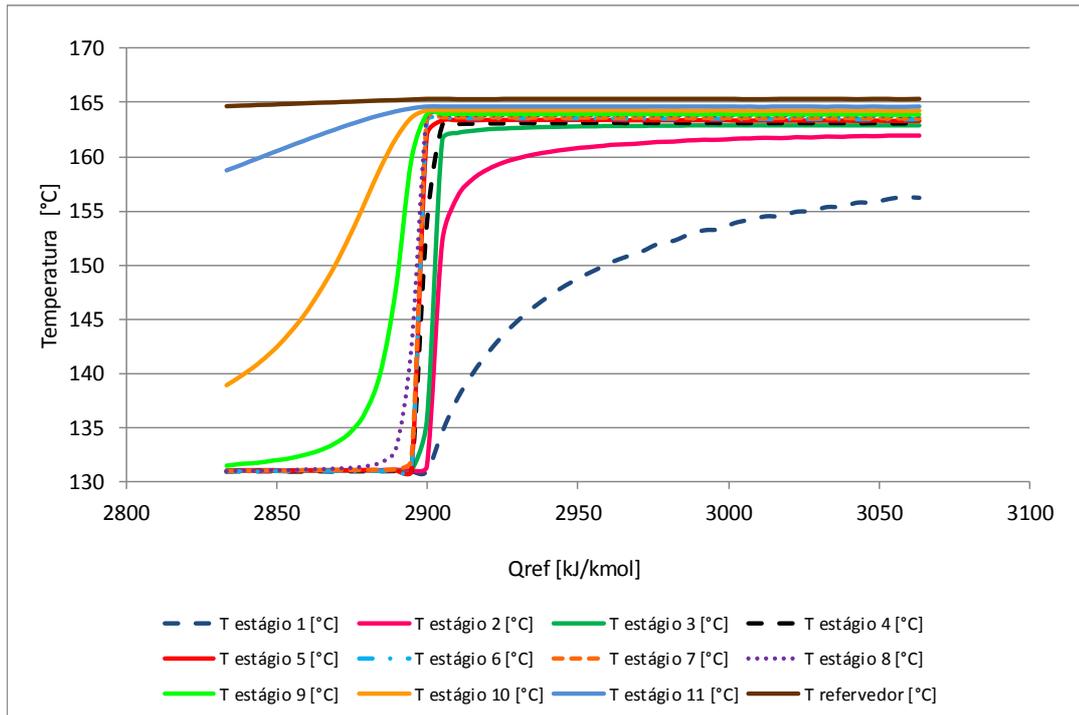


Figura 3- 6: Perfil de Temperatura na Esgotadora de H₂S – Ponto 1

Pode-se observar que as temperaturas dos estágios 1 a 8 ficam praticamente iguais e estáveis no início da curva, a temperatura do refervedor não se altera muito ao longo de toda a curva, e as temperaturas dos estágios 9 a 11 apresentam variação em temperaturas intermediárias entre topo e fundo.

A Figura 3- 7 apresenta os perfis de temperatura da coluna na região de fervura, com mais detalhes. Neste caso pode-se notar que a temperatura dos estágios 5, 6 e 7 apresentam um comportamento muito interessante. Antes do ponto de fervura, a temperatura desses estágios é constante e praticamente igual à temperatura de topo. No ponto de fervura, a temperatura de ambos os estágios dá um grande salto, ficando praticamente igual à temperatura de fundo. Neste exemplo, o delta de temperatura na região de fervura é de cerca de 30°C, representando um aumento de 25% em relação à temperatura antes da fervura. Todos os outros estágios da torre apresentam uma transição de temperatura mais suave.

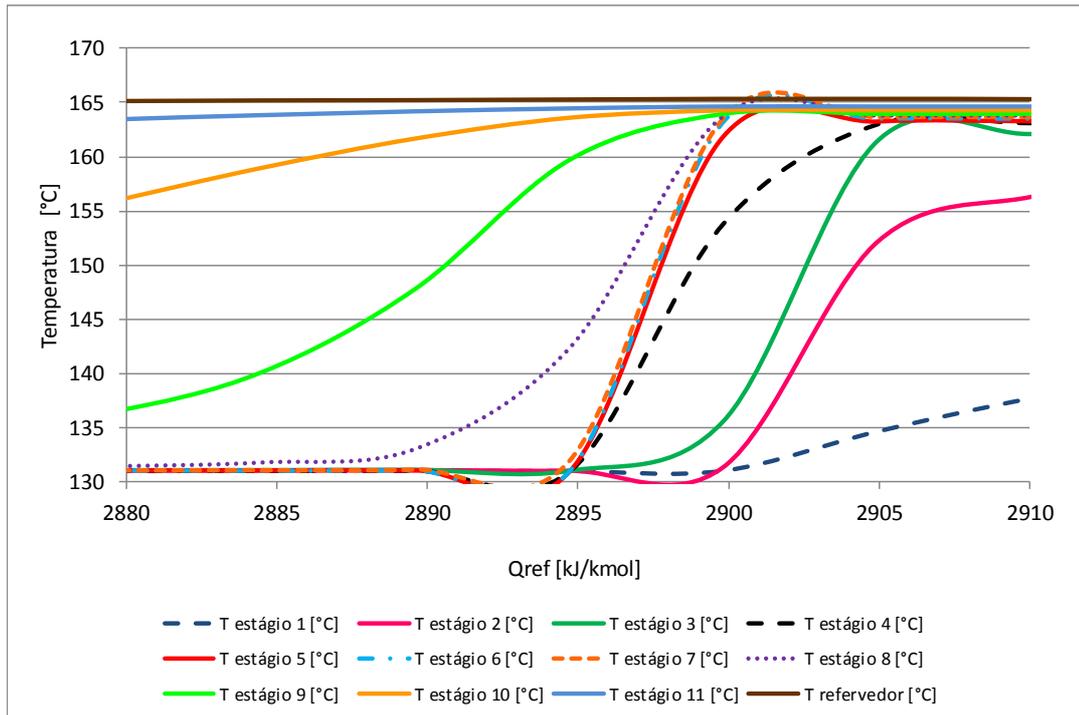


Figura 3- 7: Detalhe do Perfil de Temperatura na Esgotadora de H₂S – Ponto 1

O mesmo procedimento foi realizado para o ponto 27. A Figura 3- 8 apresenta o gráfico de recuperação de H₂S e teor de NH₃ no gás ácido em função da carga térmica do refervedor. E a Figura 3- 9 mostra o comportamento das temperaturas dos estágios da coluna na região de fervura. Como no ponto 1, as temperaturas dos estágios 5, 6 e 7 são as que apresentam maiores variações na região limite de operação. Dentre os três, o estágio 5 foi selecionado como estágio sensível.

Comparando as curvas de recuperação de H₂S para os pontos 1 e 27 observa-se que, neste último, a curva tem uma inclinação bem menor, e conseqüentemente, a mudança de temperatura no estágio 5 na região de fervura também ocorre com menor intensidade. Neste caso, a variação de temperatura no último intervalo da curva foi de cerca de 13%. Assim, escolheu-se o seguinte critério $dT_5 > 10\%$ para identificação do ponto de fervura da torre.

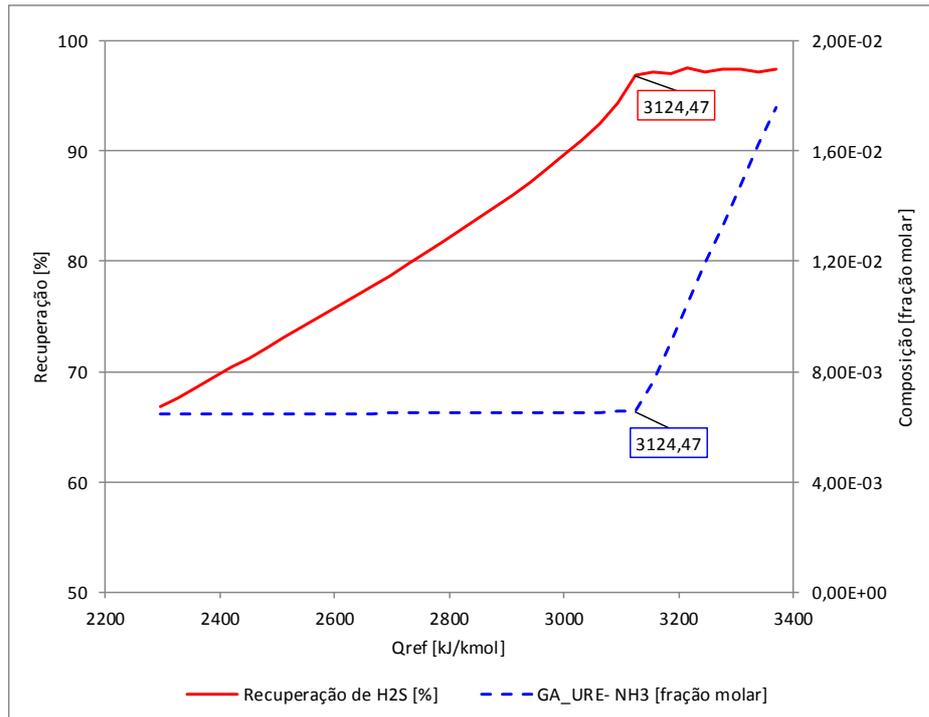


Figura 3- 8: Curva de recuperação de H₂S e NH₃ no gás ácido - Ponto 27

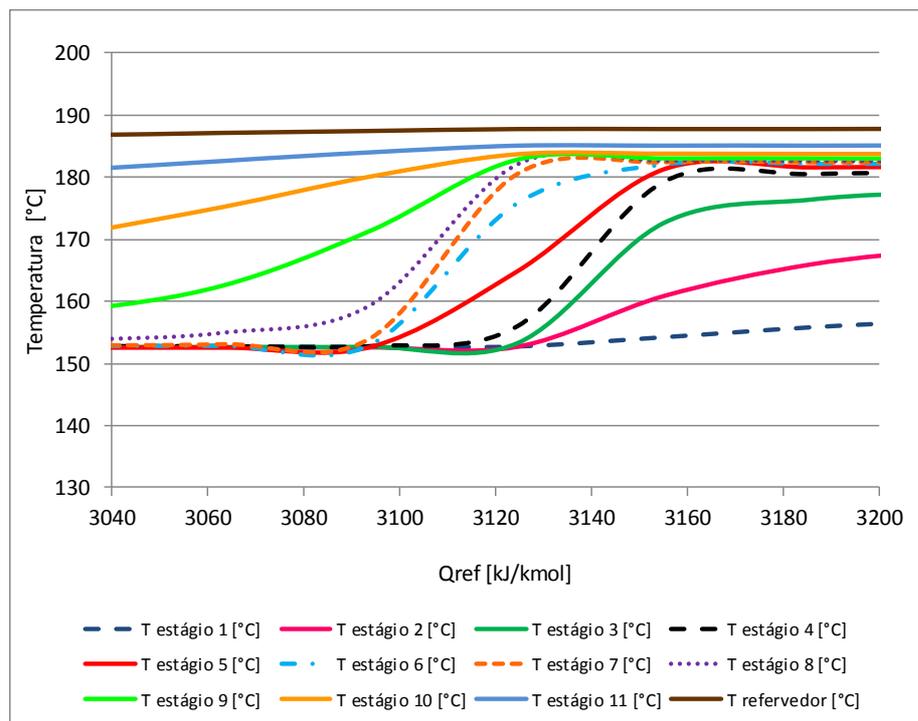


Figura 3- 9: Detalhe da Temperatura do Estágio 5- Ponto 27

A partir deste procedimento, foram obtidas as respostas de interesse, listadas na Tabela 3- 6.

Tabela 3- 6: Respostas – Modelos 1 a 5

Pontos	Q_{ref}^*	$Rec_{H_2S}^*$	$y_{NH_3}^*$	dT_{ref}^*	T_{sens}^*	Pontos	Q_{ref}^*	$Rec_{H_2S}^*$	$y_{NH_3}^*$	dT_{ref}^*	T_{sens}^*	Pontos	Q_{ref}^*	$Rec_{H_2S}^*$	$y_{NH_3}^*$	dT_{ref}^*	T_{sens}^*
	kJ/kmol	%	fração molar	°C			kJ/kmol	%	fração molar	°C			kJ/kmol	%	fração molar	°C	
1	2899,83	89,76	1,01E-04	0,72	163,37	28	3323,58	90,25	6,93E-05	0,78	163,03	55	3724,35	90,28	5,08E-05	0,83	162,61
2	2930,47	87,24	3,27E-03	1,70	159,47	29	3323,58	88,75	2,45E-03	1,84	158,87	56	3712,22	88,84	1,85E-03	2,00	158,07
3	2955,99	86,53	9,84E-03	2,49	155,99	30	3338,89	87,45	7,51E-03	2,72	155,48	57	3783,06	87,56	5,50E-03	3,00	154,50
4	2910,04	92,87	1,00E-04	0,72	163,39	31	3308,26	93,11	7,04E-05	0,78	163,06	58	3701,37	93,56	5,15E-05	0,83	162,60
5	2966,20	92,47	3,20E-03	1,69	159,41	32	3341,45	92,44	2,41E-03	1,85	158,77	59	3734,56	92,77	1,83E-03	2,01	158,01
6	3001,94	90,89	9,45E-03	2,54	155,68	33	3369,53	91,61	7,32E-03	2,75	155,32	60	3798,37	90,98	5,39E-03	3,07	154,20
7	2920,26	94,93	9,98E-05	0,72	163,36	34	3313,37	95,06	7,01E-05	0,78	163,04	61	3706,48	95,22	5,14E-05	0,83	162,61
8	2984,07	94,08	3,13E-03	1,71	159,26	35	3359,32	94,16	2,38E-03	1,87	158,68	62	3734,56	94,42	1,82E-03	2,02	157,92
9	3032,57	93,50	9,30E-03	2,53	156,08	36	3384,84	93,72	7,19E-03	2,77	155,15	63	3767,74	94,09	5,55E-03	3,01	154,44
10	2945,78	94,18	7,29E-05	0,68	178,03	37	3349,10	93,38	4,84E-05	0,74	177,72	64	3752,43	93,85	3,29E-05	0,80	177,26
11	2984,07	92,40	2,53E-03	1,69	173,99	38	3377,18	92,30	1,90E-03	1,86	173,33	65	3770,30	92,67	1,44E-03	2,03	172,51
12	3001,94	90,45	8,05E-03	2,55	170,26	39	3400,16	91,53	6,26E-03	2,77	169,84	66	3798,37	91,63	4,82E-03	3,03	169,00
13	2950,89	95,29	7,22E-05	0,69	178,06	40	3359,32	96,17	4,81E-05	0,74	177,72	67	3752,43	95,63	3,29E-05	0,80	177,25
14	3019,81	94,91	2,47E-03	1,71	173,92	41	3395,05	95,01	1,87E-03	1,87	173,21	68	3788,16	94,99	1,42E-03	2,04	172,43
15	3063,21	93,94	7,72E-03	2,57	170,03	42	3430,79	94,45	6,11E-03	2,80	169,67	69	3798,37	94,40	4,78E-03	3,04	168,85
16	2961,10	96,67	7,15E-05	0,69	178,05	43	3359,32	96,72	4,78E-05	0,74	177,69	70	3757,53	97,00	3,26E-05	0,80	177,20
17	3037,68	96,12	2,42E-03	1,72	173,72	44	3412,92	96,17	1,84E-03	1,89	173,12	71	3788,16	95,96	1,40E-03	2,07	172,29
18	3063,21	95,38	7,67E-03	2,60	169,66	45	3461,42	95,91	5,98E-03	2,83	169,67	72	3829,01	95,77	4,71E-03	3,07	168,78
19	3007,05	96,18	6,54E-05	0,67	189,63	46	3400,16	96,47	4,24E-05	0,73	189,14	73	3803,48	95,34	2,79E-05	0,80	188,68
20	3037,68	95,03	2,13E-03	1,73	185,39	47	3430,79	95,10	1,62E-03	1,92	184,64	74	3823,90	95,42	1,23E-03	2,09	183,74
21	3063,21	94,09	6,81E-03	2,59	181,70	48	3446,11	94,07	5,41E-03	2,86	180,88	75	3829,01	93,73	4,26E-03	3,15	180,16
22	3001,94	97,45	6,46E-05	0,67	189,59	49	3420,58	97,35	4,22E-05	0,74	189,19	76	3813,69	97,81	2,77E-05	0,80	188,66
23	3055,55	96,37	2,09E-03	1,76	185,13	50	3448,66	96,56	1,59E-03	1,93	184,52	77	3841,77	96,77	1,21E-03	2,10	183,65
24	3109,15	95,87	6,59E-03	2,66	181,17	51	3476,74	96,02	5,26E-03	2,90	180,66	78	3859,64	96,35	4,18E-03	3,14	180,02
25	3001,94	98,00	6,45E-05	0,68	189,15	52	3410,37	98,26	4,22E-05	0,74	189,18	79	3813,69	98,04	2,75E-05	0,80	188,62
26	3091,28	97,19	2,03E-03	1,79	185,02	53	3466,53	97,39	1,57E-03	1,94	184,40	80	3841,77	97,46	1,20E-03	2,12	183,50
27	3124,47	96,77	6,45E-03	2,69	181,42	54	3522,69	97,29	5,16E-03	2,92	180,81	81	3890,27	97,28	4,12E-03	3,17	179,88

3.6 Planejamento de Experimentos – Modelo 6

No Modelo 6, é necessário incluir o fator Q_{ref} no planejamento de experimentos. Este fator apresenta uma particularidade na escolha da faixa dos pontos dos experimentos. Para um valor fixo de Q_{ref} , ao variar os demais fatores do modelo, a resposta desejada, recuperação de H_2S , pode não ser obtida de forma satisfatória. Esta questão é ilustrada na Figura 3- 10, onde tem-se duas curvas de recuperação de H_2S , onde não existe intersecção nos valores de Q_{ref} . A combinação dos fatores pode levar a pontos de operação da coluna esgotadora de H_2S que não são termodinamicamente viáveis, inclusive levando a não convergência da simulação. Estes casos ocorrem quando a carga térmica do refeedor é baixa demais, não gerando energia suficiente para a existência das fases líquida e vapor no interior da coluna, ou quando a carga térmica do refeedor é grande demais, ultrapassando o ponto limite de operação da coluna.

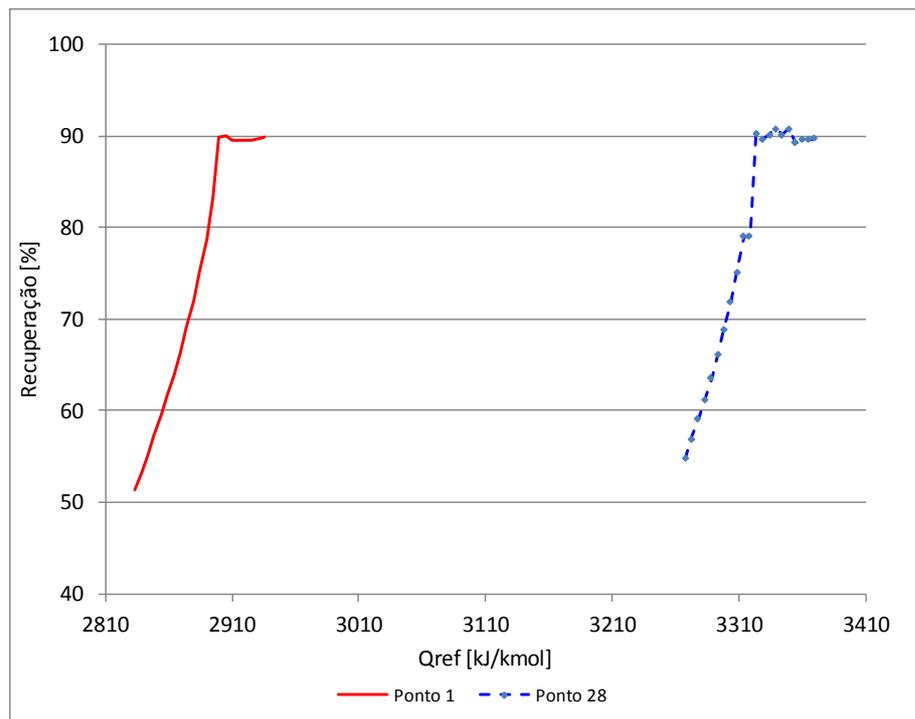


Figura 3- 10: Comparação das curvas de recuperação de H_2S dos Pontos 1 e 28

Por este motivo, os valores de Q_{ref} no planejamento de experimentos foram obtidos de forma indireta. Foram definidos valores aleatórios de recuperação de H_2S , cobrindo o intervalo de toda faixa da curva, e obtido o valor de Q_{ref} da simulação (Tabela 3- 7).

Tabela 3- 7: Faixas de parâmetros para geração do banco de dados – Modelo 6

Fator	Mínimo	Normal	Máximo	Unidade
P	7	10	13	bar
H₂S/NH₃	0,50	0,75	1,00	molar
x_{NH3}	2000	7000	12000	ppm molar
dT_{cf}	35	40	45	°C
Q_{ref}	$f(Rec_{H_2S}mín)$	$f(Rec_{H_2S}nor)$	$f(Rec_{H_2S}máx)$	kJ/kmol

$$Rec_{H_2S}mín = \text{Aleatório}(10; 36,7)$$

$$Rec_{H_2S}nor = \text{Aleatório}(36,7; 63,4)$$

$$Rec_{H_2S}máx = \text{Aleatório}(63,4; Rec_{H_2S}^*)$$

Os pontos do planejamento de experimentos estão listados no Apêndice I.

3.7 Resultados dos Modelos de Superfície de Resposta

Utilizando-se o banco de dados apresentado no item 3.5, passou-se à etapa de utilizar a metodologia SR para obter as funções que relacionam os fatores e as respostas de interesse.

Foram testados modelos de SR de 1ª e 2ª ordem nos fatores, respectivamente chamados de SR O(1) e SR O(2), especificando-se um intervalo de confiança de 95% para a estimação dos parâmetros do modelo. Também se avaliou o uso da função logarítmica nos fatores e respostas do modelo (Morado, Medeiros, de e Araújo, 2017). A forma geral dos modelos testados é apresentada a seguir:

Modelo SR O(1):

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^f \beta_j F_j$$

Equação 3 - 7

Modelo SR O(1) com função logarítmica nos fatores:

$$Y_i = \ln(\beta_0) + \sum_{j=1}^f \beta_j \ln(F_j)$$

Equação 3 - 8

Modelo SR O(2):

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^f \beta_j F_j + \sum_{j=1}^f \beta_{f+j} F_j^2 + \sum_{j=1}^{f-1} \sum_{j < k}^f \beta_{jk} F_j F_k$$

Equação 3 - 9

Modelo SR O(2) com função logarítmica nos fatores:

$$Y_i = (\beta_0) + \sum_{j=1}^f \beta_j \ln(F_j) + \sum_{j=1}^f \beta_{f+j} (\ln(F_j))^2 + \sum_{j=1}^{f-1} \sum_{j < k}^f \beta_{jk} \ln(F_j) \ln(F_k)$$

Equação 3 - 10

A seguir, apresentam-se as avaliações dos modelos propostos, e os resultados do melhor modelo para cada resposta. A avaliação do modelo mais adequado para cada resposta foi realizada por análise da estatística SoS (Equação 3 - 11), que representa a soma quadrática da diferença entre os dados experimentais e calculados pelo modelo SR, juntamente com a observação de dados experimentais versus calculados e do histograma de resíduos.

$$SoS = \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - Y_i)^2$$

Equação 3 - 11

A estimativa de parâmetros foi realizada em software desenvolvido no laboratório Paulo Emygdio de Freitas Barbosa - H2CIN (UFRJ), em ambiente Matlab.

3.7.1 Modelo 1: Carga térmica específica no ponto limite de operação (Q_{ref}^*)

A Figura 3- 11 apresenta os dados experimentais *versus* calculados pelo modelo SR O(1) e O(2) e utilizando, ou não, a função logarítmica nos fatores. Em todos os casos o modelo representa muito bem os dados experimentais, mas nota-se um ajuste melhor dos modelos SR O(2) em relação aos SR O(1).

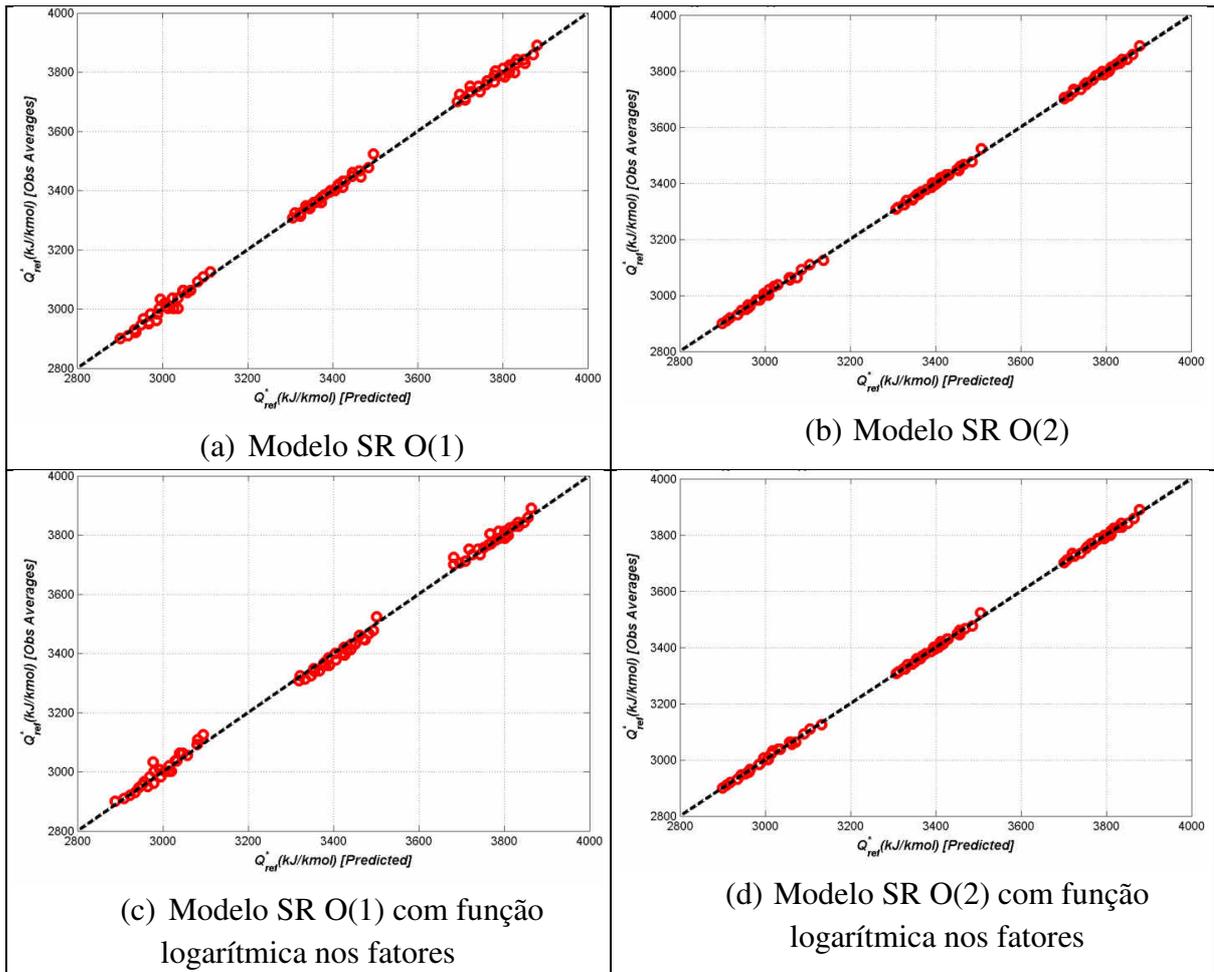


Figura 3- 11: Modelo SR para Q_{ref}^* : Dados experimentais x calculados

A Figura 3- 12 apresenta o histograma de distribuição de erros entre dados experimentais e calculados para os modelos de SR testados. Distribuições de erros que se aproximam de uma distribuição normal são desejáveis e indicam que os erros obtidos pelo modelo têm caráter aleatório. Para esta resposta, nota-se que, para todos os modelos apresentados, a distribuição de erros é aproximadamente normal.

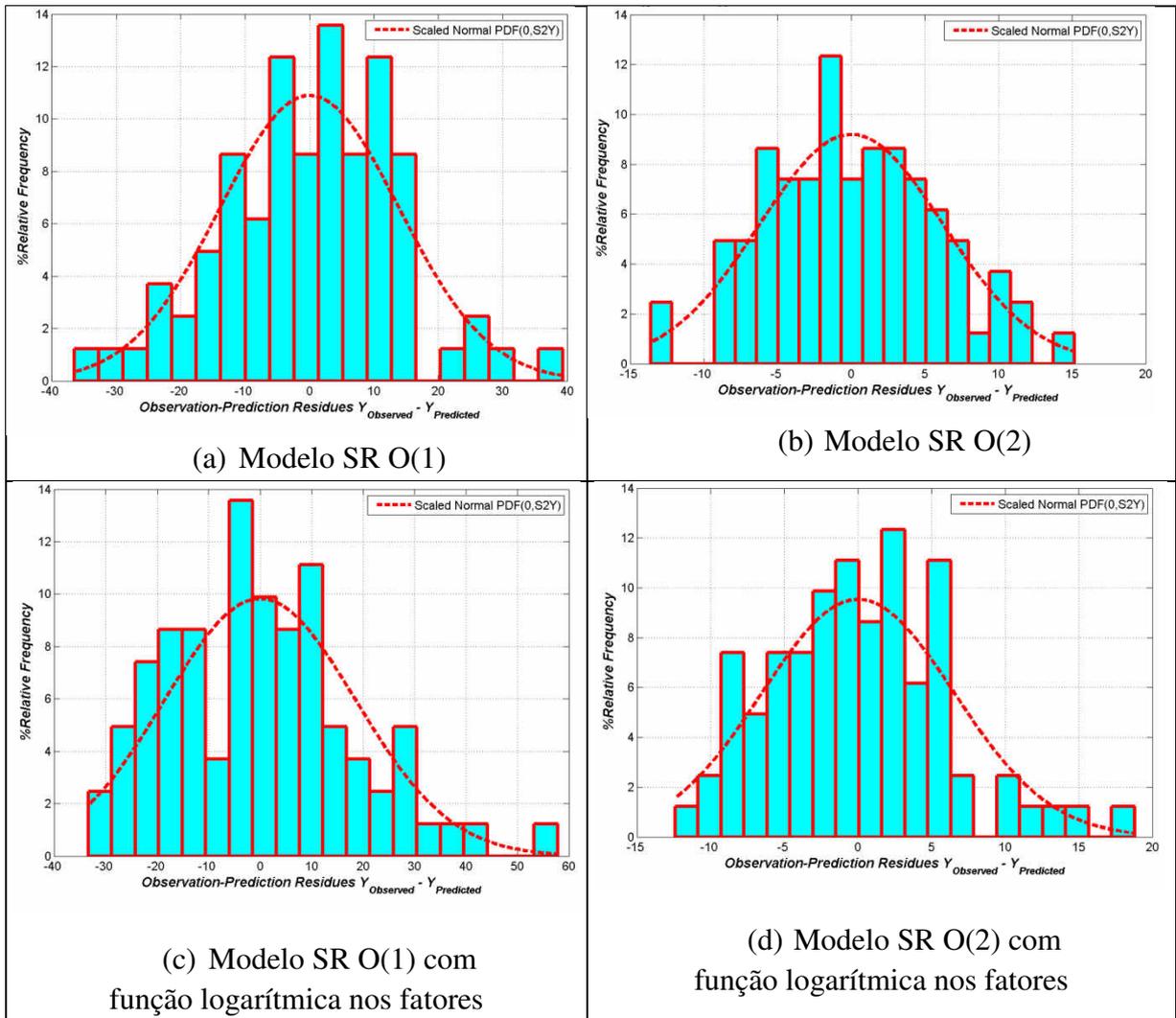


Figura 3- 12: Modelo SR para Q_{ref}^* : Histograma de resíduos

Analisando a estatística SoS, na Tabela 3- 8, o melhor ajuste aos dados experimentais é obtido pelo modelo SR O(2) sem função logarítmica nos fatores.

Tabela 3- 8: Avaliação das SR para Modelo 1

Modelo	SoS
SR O(1)	14664
SR O(2)	2576
SR O(1) com fatores logarítmicos	26140
SR O(2) com fatores logarítmicos	2818

O modelo final é apresentado na Equação 3- 12 e os parâmetros estão listados na Tabela 3- 9, após eliminação do coeficiente do termo multiplicativo nos fatores P e $\frac{H_2S}{NH_3}$ no teste de significância dos parâmetros.

$$Q_{ref}^* = B_0 + B_1P + B_2 \frac{H_2S}{NH_3} + B_3 x_{NH_3} + B_4 dT_{carga} + B_5 P^2 + B_6 \left(\frac{H_2S}{NH_3} \right)^2 + B_7 x_{NH_3}^2 + B_8 dT_{carga}^2 + B_{10} P x_{NH_3} + B_{11} P dT_{carga} + B_{12} \frac{H_2S}{NH_3} x_{NH_3} + B_{13} \frac{H_2S}{NH_3} dT_{carga} + B_{14} x_{NH_3} dT_{carga}$$

Equação 3- 12

Tabela 3- 9: Parâmetros da Equação 3- 12

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B0	-214,1581	B5	-0,1418282	B11	0,184494
B1	12,92072	B6	-25,91956	B12	0,009780665
B2	167,9344	B7	-1,717497e-7	B13	-3,157246
B3	0,02004824	B8	-0,06338734	B14	-0,0004702
B4	86,27724	B10	9,898006e-5		

Nas Figura 3- 13, Figura 3- 14, Figura 3- 15, Figura 3- 16 e Figura 3- 17 são apresentadas as superfícies de resposta do modelo. Como o modelo é composto por 4 fatores, e a visualização gráfica só permite a utilização de 2 eixos, é necessário gerar superfícies com apenas dois fatores e os outros dois são mantidos fixos no valor médio. Na Figura 3- 13, observa-se que quanto maior a pressão e maior a relação H₂S/NH₃, maior a quantidade de calor que deve ser fornecido ao refeedor para chegar ao ponto de fervura da coluna. O mesmo comportamento é observado analisando-se a SR obtida com os parâmetros pressão e concentração de NH₃ na água ácida, Figura 3- 14. Quanto maior a pressão e maior o teor de NH₃, maior a quantidade de calor que deve ser fornecido ao refeedor para chegar ao ponto de fervura da coluna. Na Figura 3- 15, comparando-se o efeito dos parâmetros concentração de NH₃ na água ácida e relação H₂S/NH₃ na água ácida, nota-se que o efeito da concentração de NH₃ é muito mais pronunciado do que o da relação H₂S/NH₃ sobre a carga térmica do ponto de fervura. Além disso, o efeito da relação H₂S/NH₃ é potencializado nos níveis de concentração de NH₃ na carga mais altos.

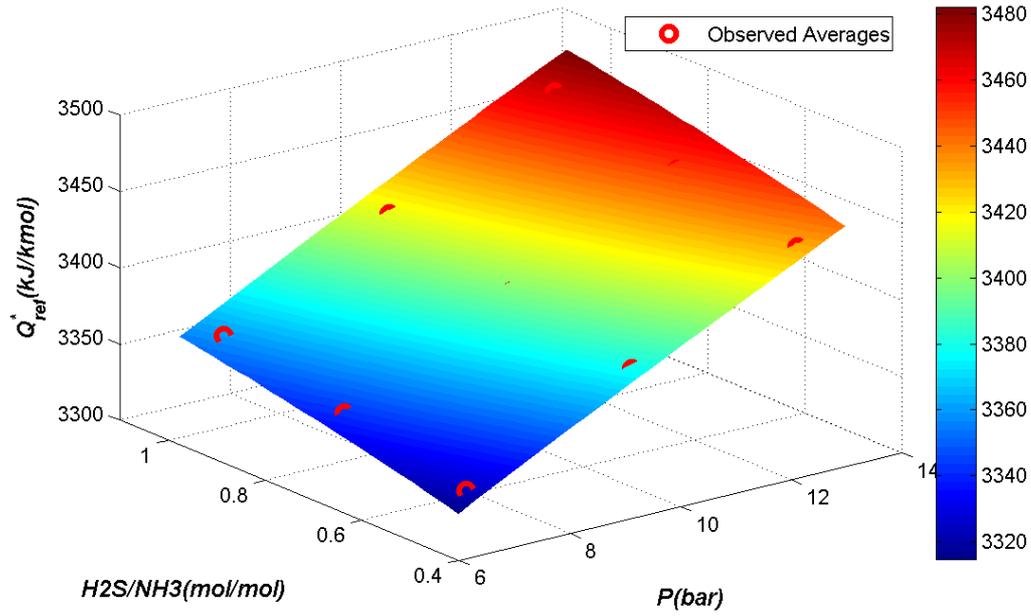


Figura 3- 13: Modelo SR para Q_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Relação H₂S/NH₃

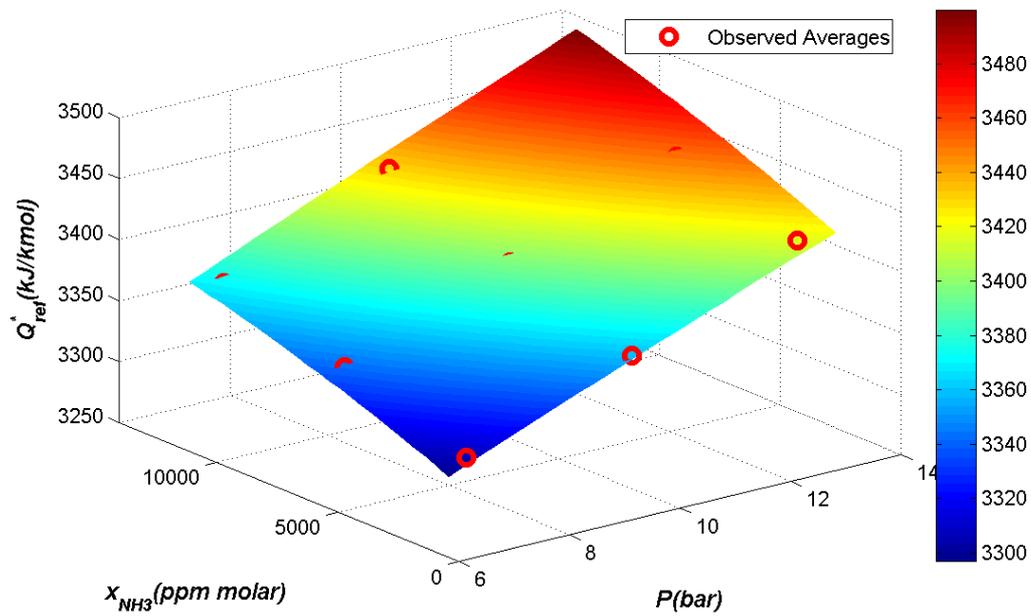


Figura 3- 14: Modelo SR para Q_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Pressão e teor de NH₃ na carga

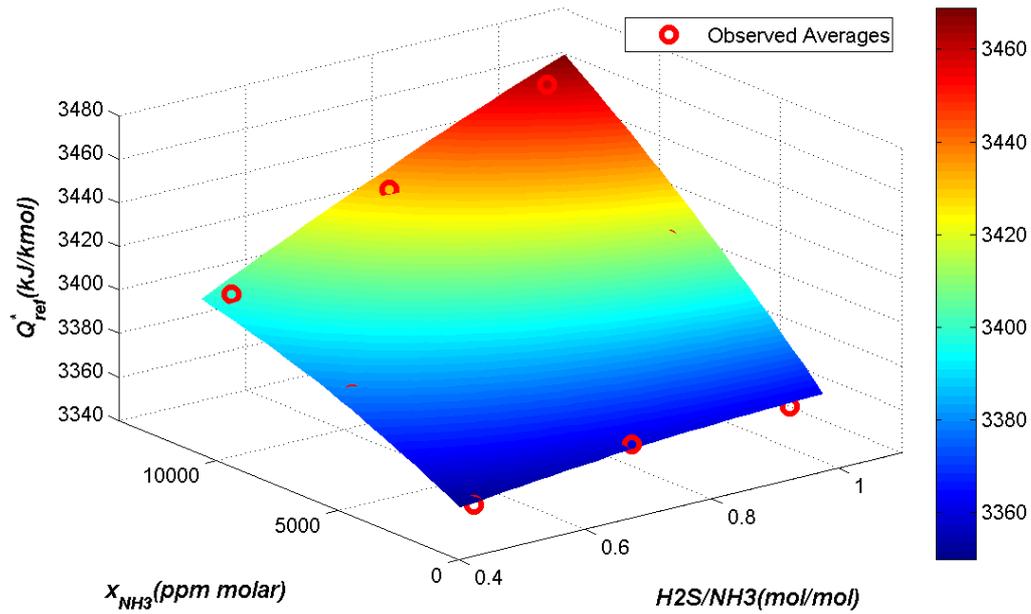


Figura 3- 15: Modelo SR para Q_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Relação H_2S/NH_3

Nas Figura 3- 16 e Figura 3- 17, podemos notar que o efeito do diferencial de temperatura entre as correntes de carga e fundo da coluna sobre a resposta carga térmica do ponto de fervura é forte, e quanto maior a temperatura de carga, menor o calor necessário para chegar ao ponto de fervura. Podemos notar, inclusive, que o efeito deste fator é muito mais pronunciado que dos outros três fatores analisados. Pensando do ponto de vista operacional, isto pode indicar que pequenas variações na temperatura de carga da torre podem, por exemplo, tirar a torre de um ponto de operação normal e levá-la ao ponto limite.

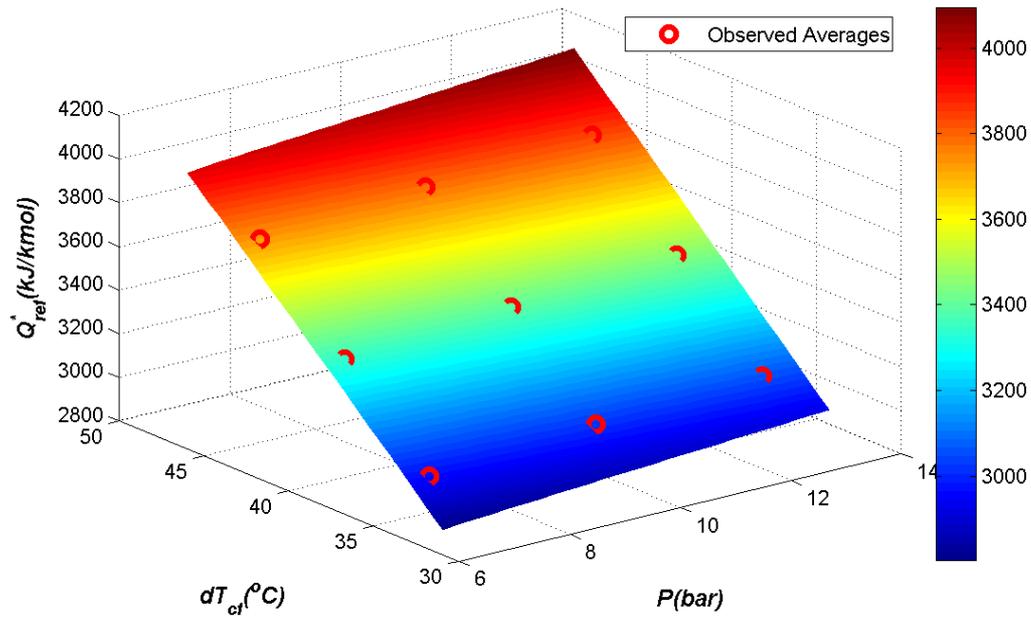


Figura 3- 16: Modelo SR para Q_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Pressão e dT_{carga}

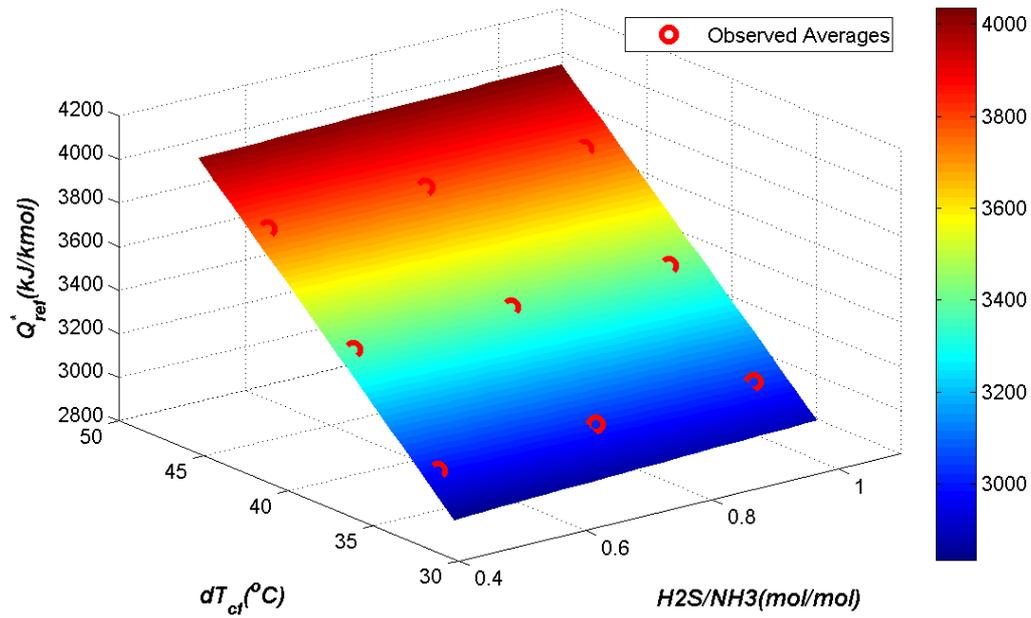


Figura 3- 17: Modelo SR para Q_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{carga}

3.7.2 Modelo 2: Recuperação de H_2S no ponto limite de operação ($Rec_{H_2S}^*$)

A Figura 3- 18 apresenta os dados experimentais *versus* calculados pelo modelo SR O(1) e O(2) e utilizando, ou não, a função logarítmica nos fatores. Nota-se que os modelo SR O(1), com ou sem função logarítmica, não representam bem os dados experimentais, apresentando grandes desvios principalmente nos extremos da curva. Já os modelos SR O(2) representam muito bem os dados experimentais, e a escolha do melhor modelo será baseada na análise da estatística SoS.

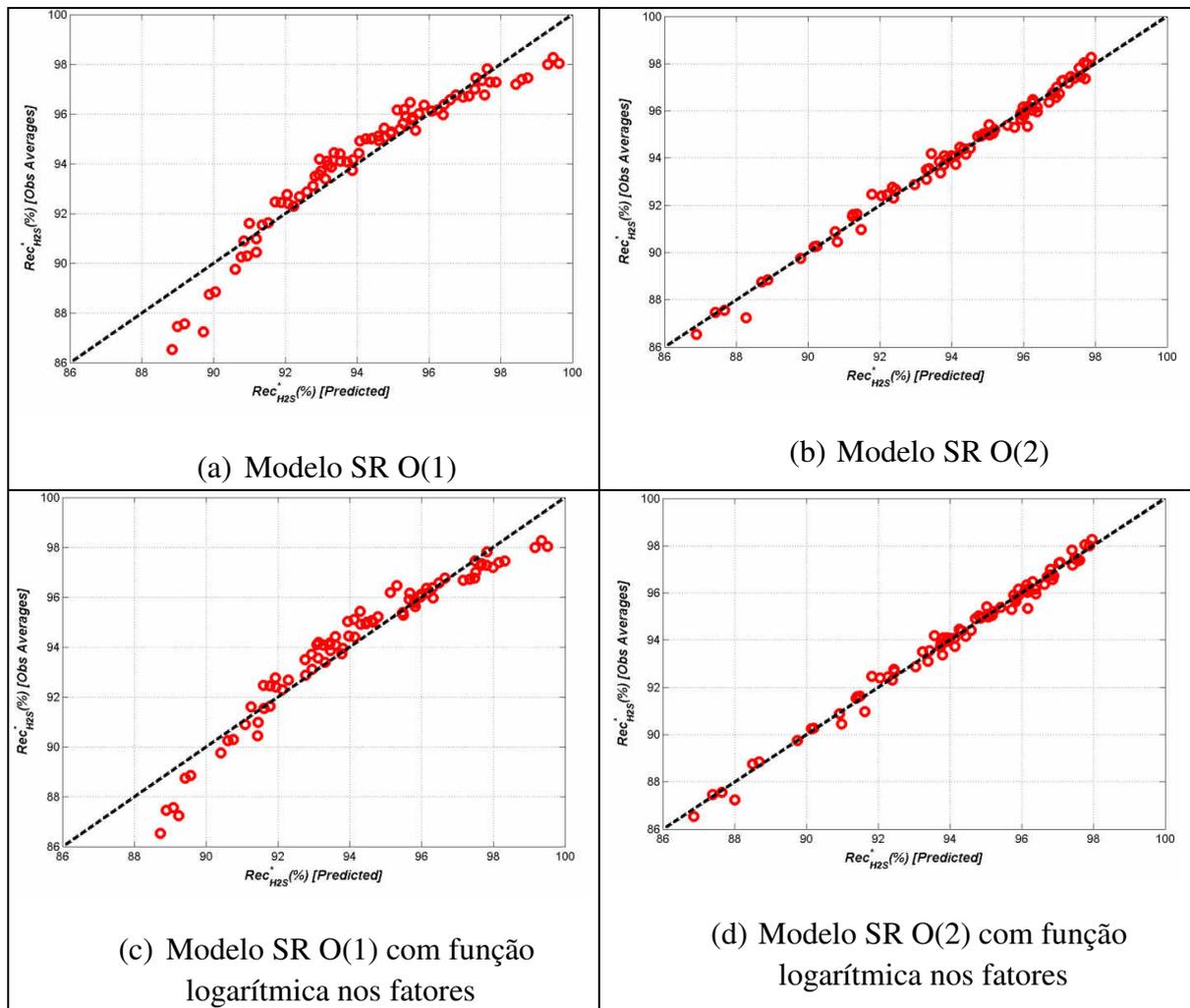


Figura 3- 18: Modelo SR para $Rec_{H_2S}^*$: Dados experimentais x calculados

A Figura 3- 19 apresenta o histograma de distribuição de erros entre dados experimentais e calculados para os modelos de SR testados. Nota-se que os modelos SR O(2) apresentam distribuição de erros mais adequada, próxima da distribuição normal.

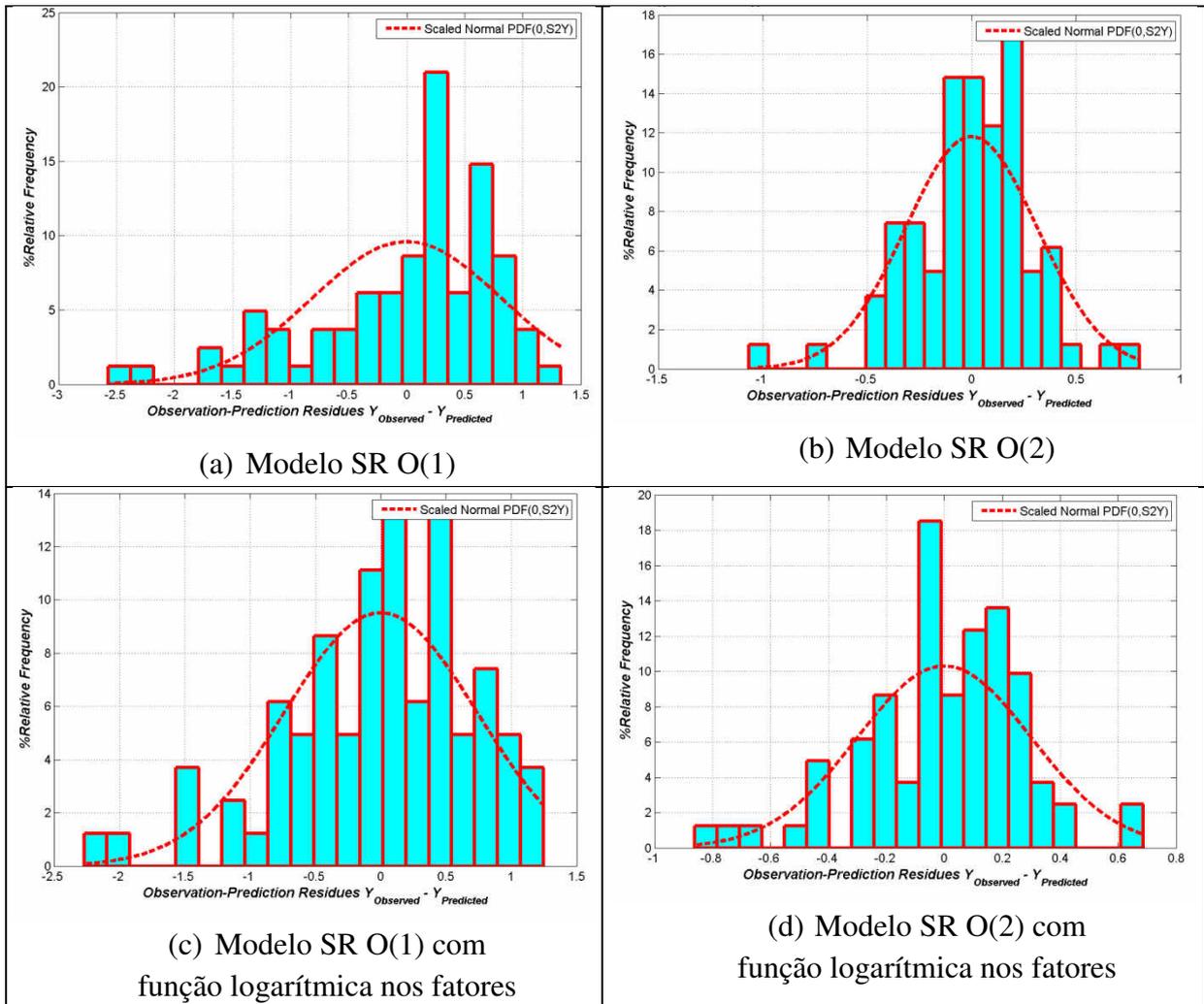


Figura 3- 19: Modelo SR para Rec_{H2S}^* :: Histograma de resíduos

Analisando a estatística SoS, na Tabela 3- 10, o melhor ajuste aos dados experimentais é obtido pelo modelo SR O(2) com função logarítmica nos fatores.

Tabela 3- 10: Avaliação das SR para Modelo 2

Modelo	SoS
SR O(1)	50,0042
SR O(2)	6,5905
SR O(1) com fatores logarítmicos	41,4487
SR O(2) com fatores logarítmicos	5,9402

O modelo final é apresentado na Equação 3 - 13 e os parâmetros estão listados na Tabela 3- 11.

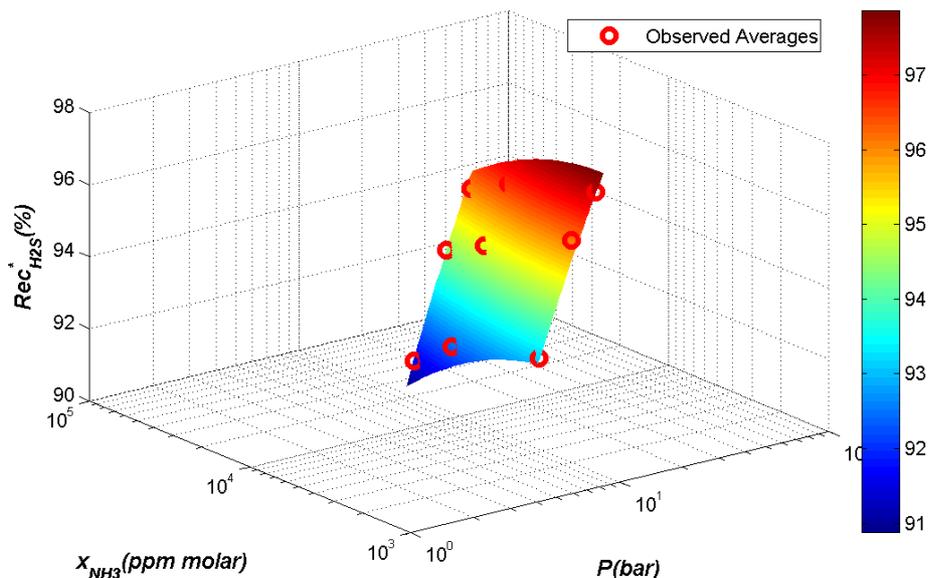
$$\begin{aligned}
 Rec_{H_2S}^* = & B_0 + B_1 \ln(P) + B_2 \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_3 \ln x_{NH_3} + B_4 \ln dT_{cf} + B_5 (\ln(P))^2 + \\
 & B_6 \left(\ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right)\right)^2 + B_7 (\ln x_{NH_3})^2 + B_8 (\ln dT_{cf})^2 + B_9 \ln(P) \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_{10} \ln(P) \ln x_{NH_3} + \\
 & B_{11} \ln(P) \ln dT_{cf} + B_{12} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \ln x_{NH_3} + B_{13} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \ln dT_{cf} + B_{14} \ln x_{NH_3} \ln dT_{cf}
 \end{aligned}$$

Equação 3 - 13

Tabela 3- 11: Parâmetros da Equação 3 - 13

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B0	-54,8927	B5	-1,2393	B10	0,492826
B1	17,4201	B6	-2,62974	B11	-3,00288
B2	15,0981	B7	-0,404415	B12	1,03976
B3	2,52028	B8	-8,30768	B13	-0,565251
B4	63,0701	B9	-7,93498	B14	0,703422

As figuras a seguir apresentam as superfícies de resposta obtidas para a Recuperação máxima de H₂S. Na Figura 3- 20, observa-se que quanto maior a pressão e menor o teor de NH₃ na água ácida, maior é a recuperação de H₂S máxima. Analisando-se a SR dos fatores teor de NH₃ na água ácida e relação H₂S/NH₃, observa-se que o efeito da relação H₂S/NH₃ é mais importante que a do teor de NH₃ sobre a recuperação máxima de H₂S. E quanto maior a relação H₂S/NH₃, maior a recuperação máxima de H₂S possível de ser obtida no sistema (Figura 3- 21).

Figura 3- 20: Modelo SR para $Rec_{H_2S}^*$: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Teor de NH₃

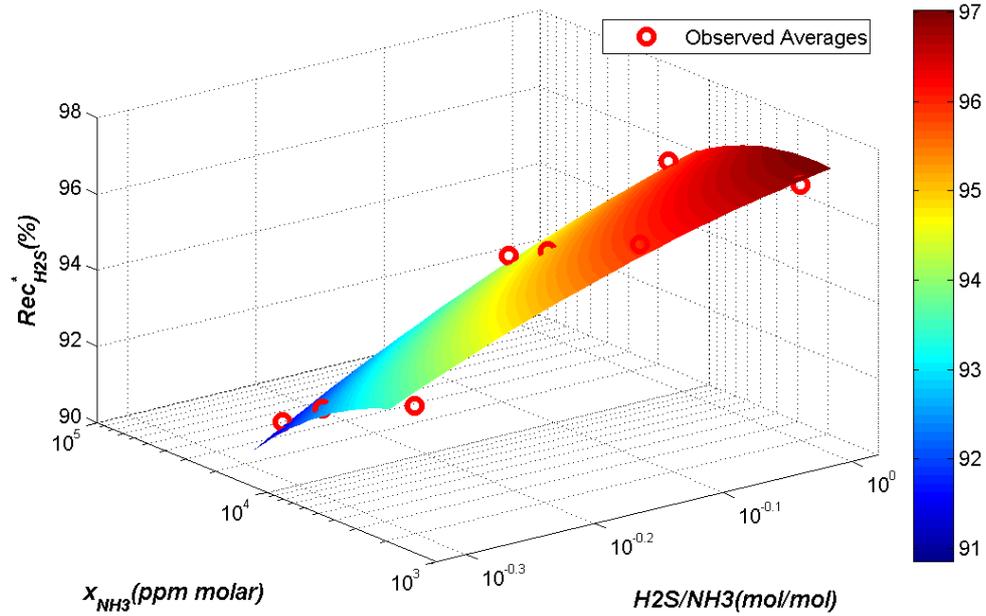


Figura 3- 21: Modelo SR para $Rec^*_{H_2S}$: Superfície de Resposta com os fatores Relação H₂S/NH₃ e Teor de NH₃

Na Figura 3- 22, pode-se verificar que o efeito do fator dT_{cf} sobre a recuperação máxima de H₂S é praticamente desprezível.

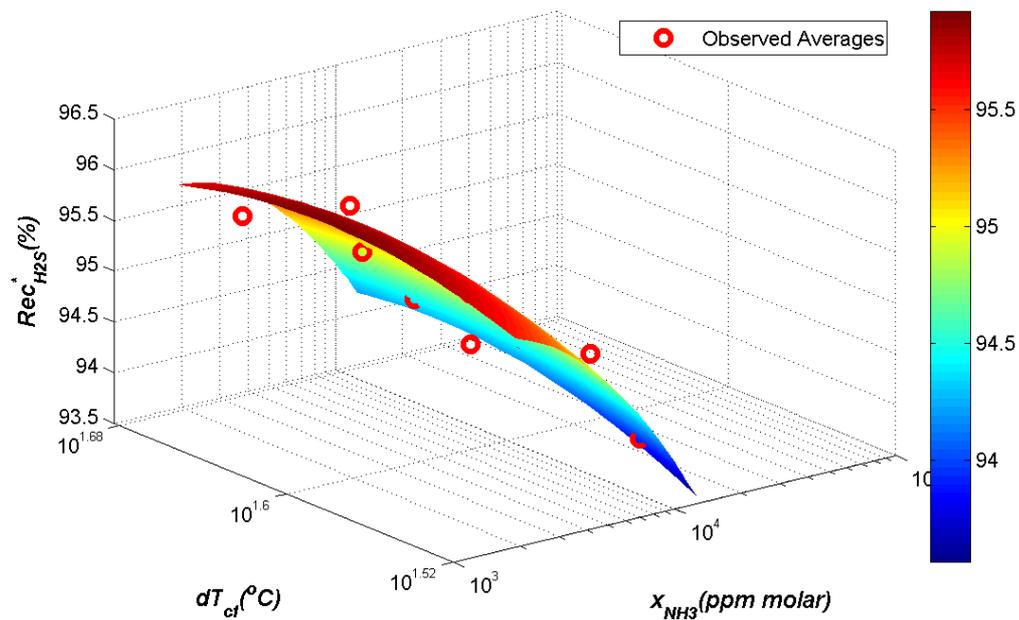


Figura 3- 22: Modelo SR para $Rec^*_{H_2S}$: Superfície de Resposta com os fatores dT_{carga} e Teor de NH₃

3.7.3 Modelo 3: Concentração de NH_3 no gás ácido no ponto limite de operação ($y_{NH_3}^*$)

A Figura 3- 23 apresenta os dados experimentais *versus* calculados pelos modelos SR O(1) e O(2) e utilizando, ou não, a função logarítmica nos fatores. Nota-se que os modelos de SR O(1) são totalmente inadequados para representar os dados experimentais, em toda a faixa da resposta $y_{NH_3}^*$. Os modelos SR O(2) se mostram bem melhores, mas ainda assim pode-se observar que o modelo não é bom nas regiões extremas do gráfico, ou seja, para valores muito baixos ou muito altos de $y_{NH_3}^*$.

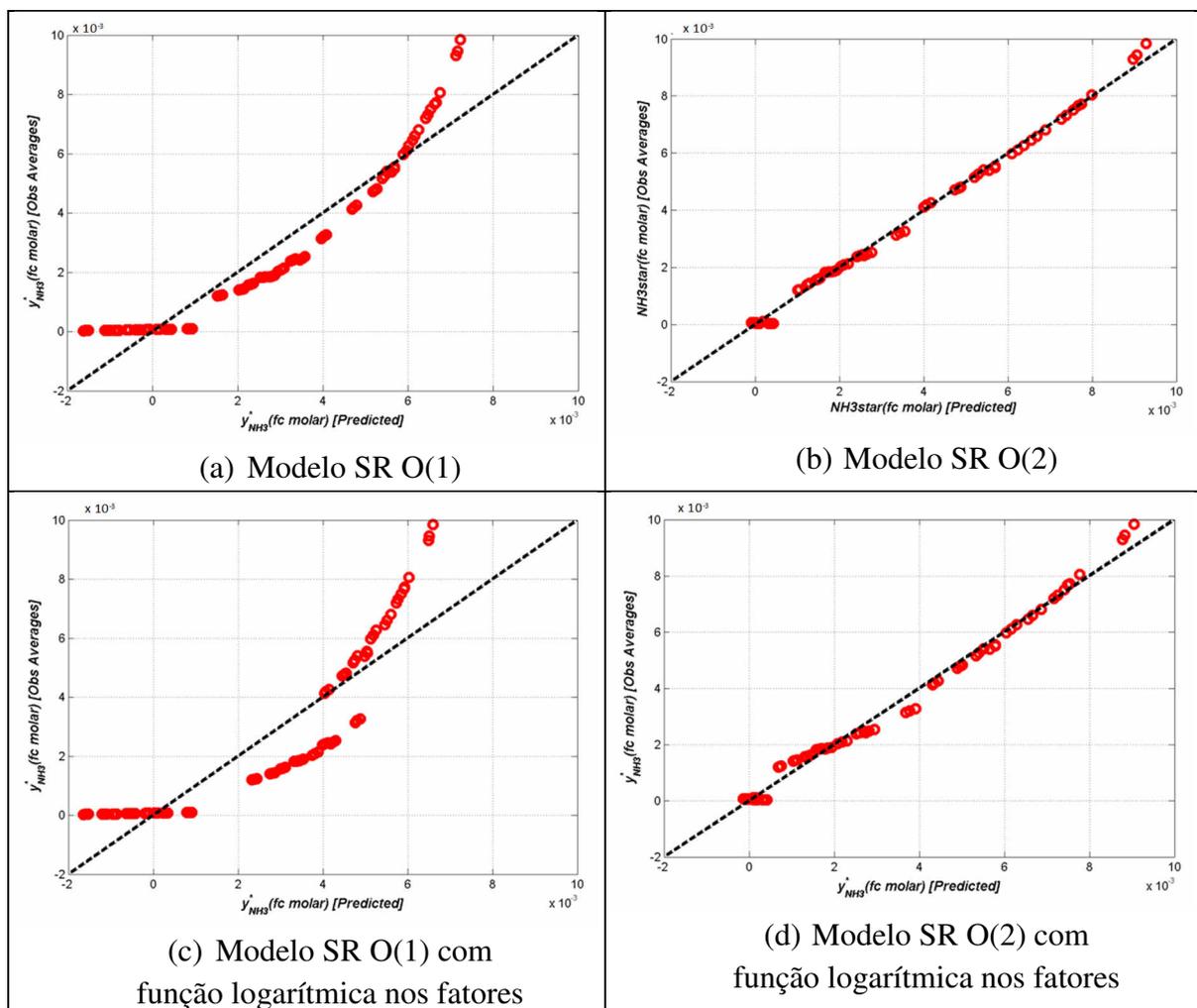


Figura 3- 23: Modelo SR para $y_{NH_3}^*$: Dados experimentais x calculados - Parte 1

Buscando uma melhoria no modelo, avaliou-se o efeito da utilização da função logarítmica na resposta, usando ou não a função logarítmica nos fatores (Figura 3- 24). Em ambos os casos os modelos apresentam um desempenho muito melhor, eliminando os grandes desvios nos extremos de $y_{NH_3}^*$. A avaliação dos histogramas de distribuição de erros

apresentados na Figura 3- 25 juntamente com a estatística SoS (Tabela 3- 12) mostra que o modelo mais adequado é o que utiliza função logarítmica nos fatores e na resposta.

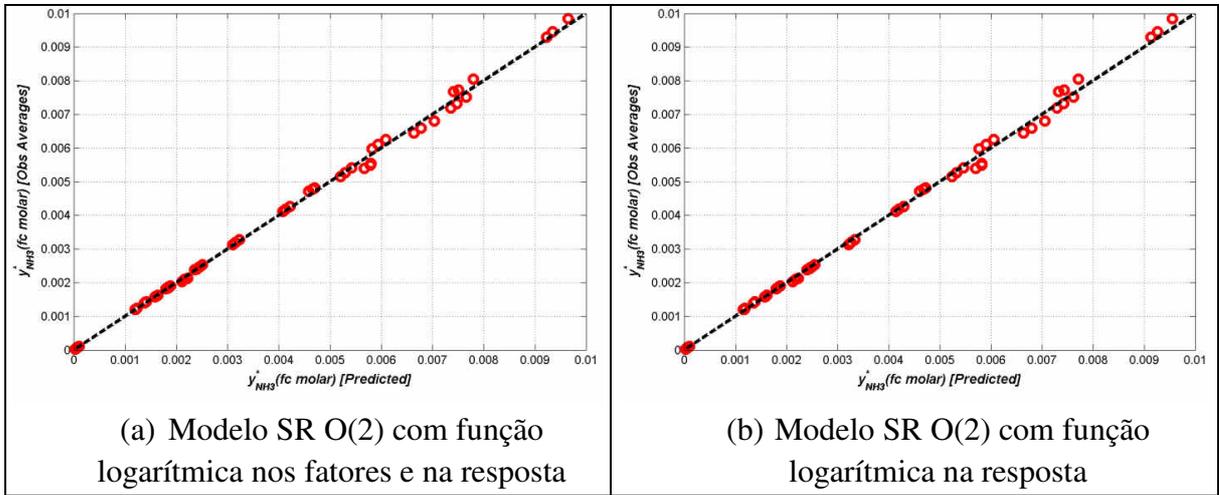


Figura 3- 24: Modelo SR para $y_{NH_3}^*$: Dados experimentais x calculados - Parte 2

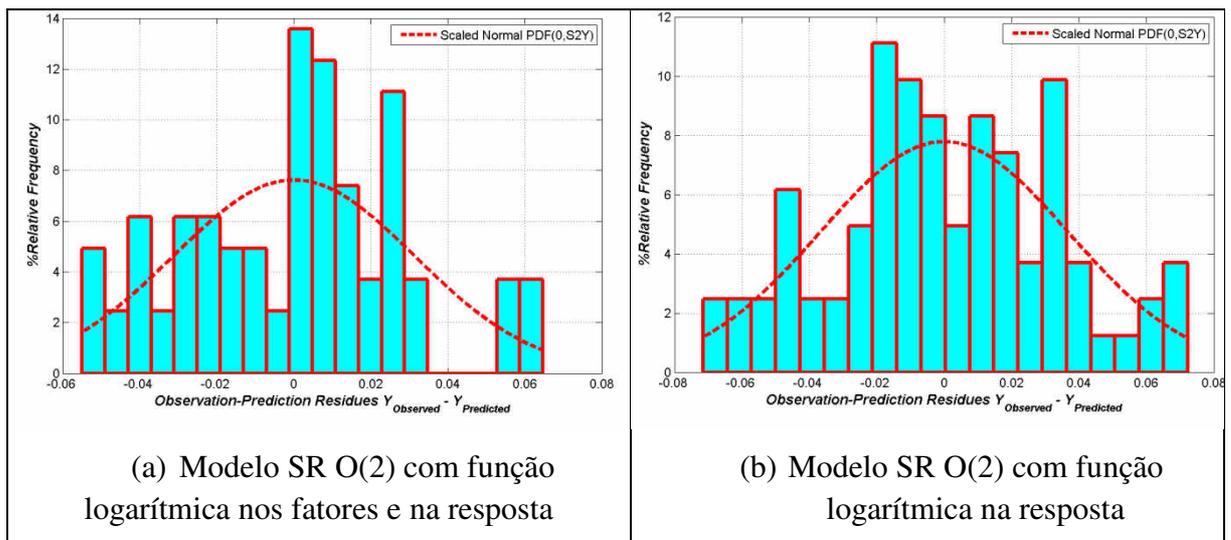


Figura 3- 25: Modelo SR para $y_{NH_3}^*$: Histograma de resíduos

Tabela 3- 12: Avaliação das SR para Modelo 2

Modelo	SoS
SR O(2) com fatores e resposta logarítmicos	0,064889
SR O(2) com resposta logarítmica	0,089875

O modelo final é apresentado na Equação 3 – 14 e os parâmetros estão listados na Tabela 3- 13.

$$\ln y_{NH_3}^* = B_0 + B_1 \ln(P) + B_2 \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_3 \ln x_{NH_3} + B_4 \ln dT_{cf} + B_5 (\ln(P))^2 + B_6 \left(\ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right)\right)^2 + B_7 (\ln x_{NH_3})^2 + B_8 (\ln dT_{cf})^2 + B_9 \ln(P) \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_{10} \ln(P) \ln x_{NH_3} + B_{11} \ln(P) \ln dT_{cf} + B_{12} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \ln x_{NH_3} + B_{13} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \ln dT_{cf} + B_{14} \ln x_{NH_3} \ln dT_{cf}$$

Equação 3 - 14

Tabela 3- 13: Parâmetros da Equação 3 - 14

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B0	-38,5585	B5	0,337921	B10	0,179581
B1	-3,01618	B6	-0,00929769	B11	-0,202485
B2	-0,130218	B7	-0,402079	B12	-0,0240886
B3	6,77369	B8	-0,997239	B13	0,0820588
B4	0,0482556	B9	-0,00625166	B14	0,624623

As próximas figuras apresentam as superfícies de resposta obtidas para o teor de NH_3 no gás ácido no ponto limite de operação. Na Figura 3- 26, nota-se que o teor de NH_3 na água ácida tem forte influência sobre o teor de NH_3 no gás ácido. Maior teor de NH_3 na água ácida, maior o teor de NH_3 no gás ácido. Já a relação H_2S/NH_3 pouca influência tem sobre esta resposta. Na Figura 3- 27, nota-se que maiores pressões levam a um menor teor de NH_3 no gás ácido, mas o efeito é muito menor que da concentração de NH_3 na água ácida. Na Figura 3- 28, uma redução no fator dT_{cf} , ou seja, um aumento na temperatura da carga da coluna esgotadora de H_2S , leva a um aumento no teor de NH_3 no gás ácido, mas esse efeito também é bem menor que do teor de NH_3 na água ácida.

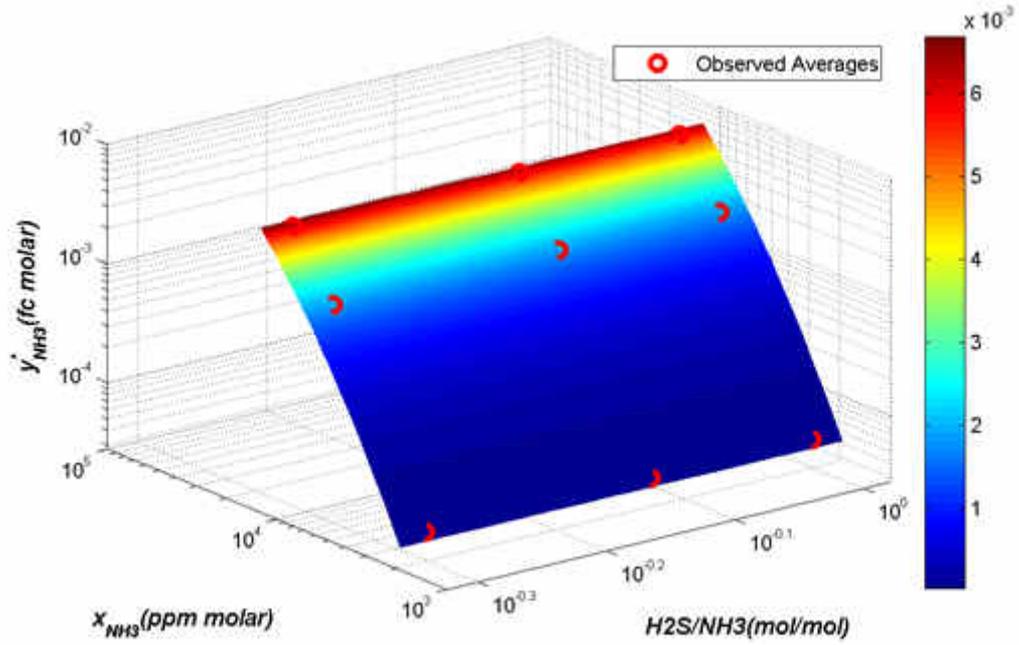


Figura 3- 26: Modelo SR para $y_{\text{NH}_3}^*$: Superfície de Resposta com os fatores Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ e Teor de NH_3

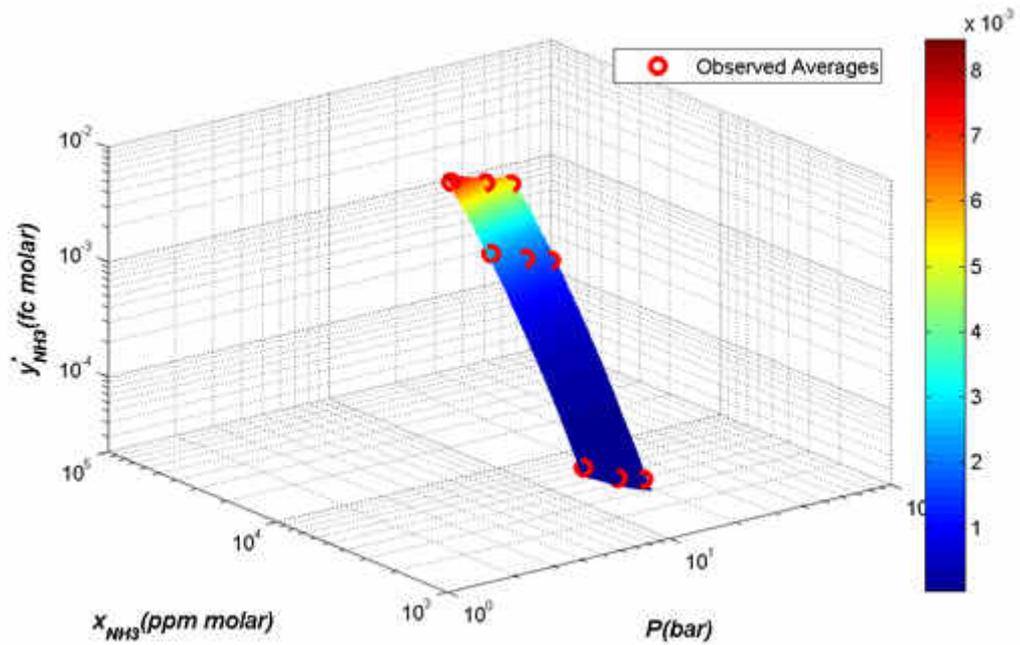


Figura 3- 27: Modelo SR para $y_{\text{NH}_3}^*$: Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Teor de NH_3

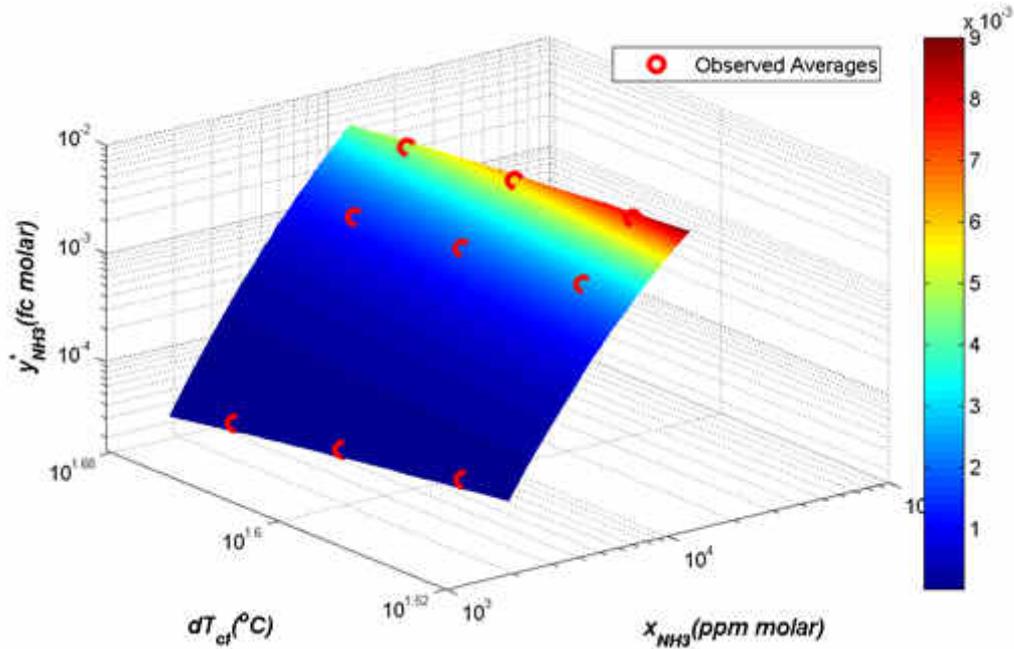


Figura 3- 28: Modelo SR para $y_{NH_3}^*$: Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}

3.7.4 Modelo 4: Diferencial de temperatura no refeedor no ponto limite de operação (dT_{ref}^*)

A Figura 3- 29 apresenta os dados experimentais x calculados pelo modelo SR O(1) e O(2) e utilizando, ou não, a função logarítmica nos fatores. Nota-se que os modelo SR O(1), com ou sem função logarítmica, não são adequados para representar os dados experimentais de forma satisfatória. Já os modelos SR O(2) representam muito bem os dados experimentais, e a escolha do melhor modelo será baseada na análise do histograma de resíduos e da estatística SoS.

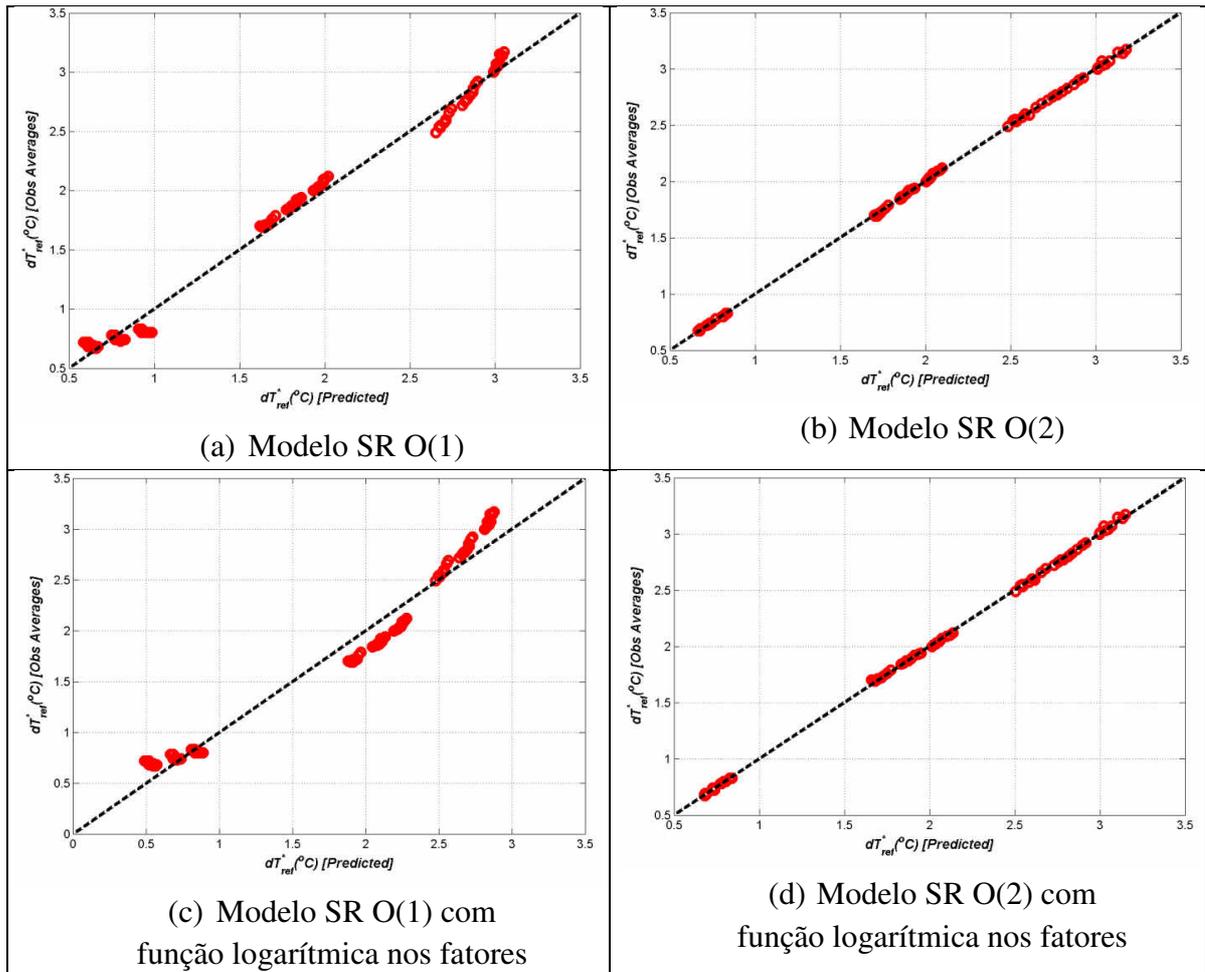


Figura 3- 29: Modelo SR para dT_{ref}^* : Dados experimentais x calculados

A Figura 3- 30 apresenta o histograma de distribuição de erros entre dados experimentais e calculados para os modelos de SR testados. O modelo SR O(2) sem função logarítmica apresenta a distribuição de erros mais próxima da distribuição normal e também o menor valor da estatística SoS (Tabela 3- 14), tendo sido selecionado como melhor modelo para este caso.

Tabela 3- 14: Avaliação das SR para Modelo 4

Modelo	SoS
SR O(1)	0,58666
SR O(2)	0,010738
SR O(1) com fatores logarítmicos	2,0795
SR O(2) com fatores logarítmicos	0,013614

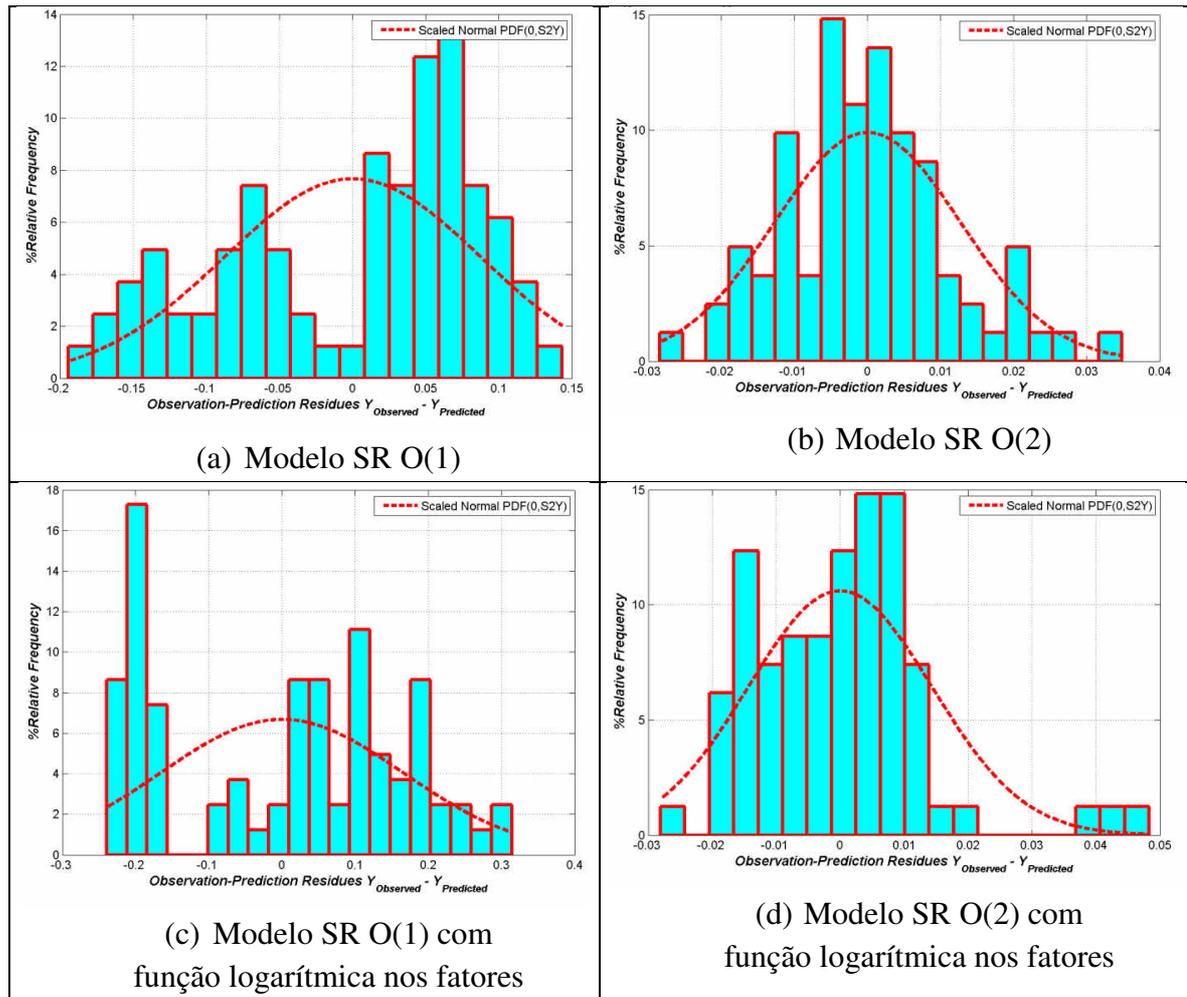


Figura 3- 30: Modelo SR para dT_{ref}^* : Histograma de resíduos

O modelo final é apresentado na Equação 3 - 15 e os parâmetros estão listados na Tabela 3- 15.

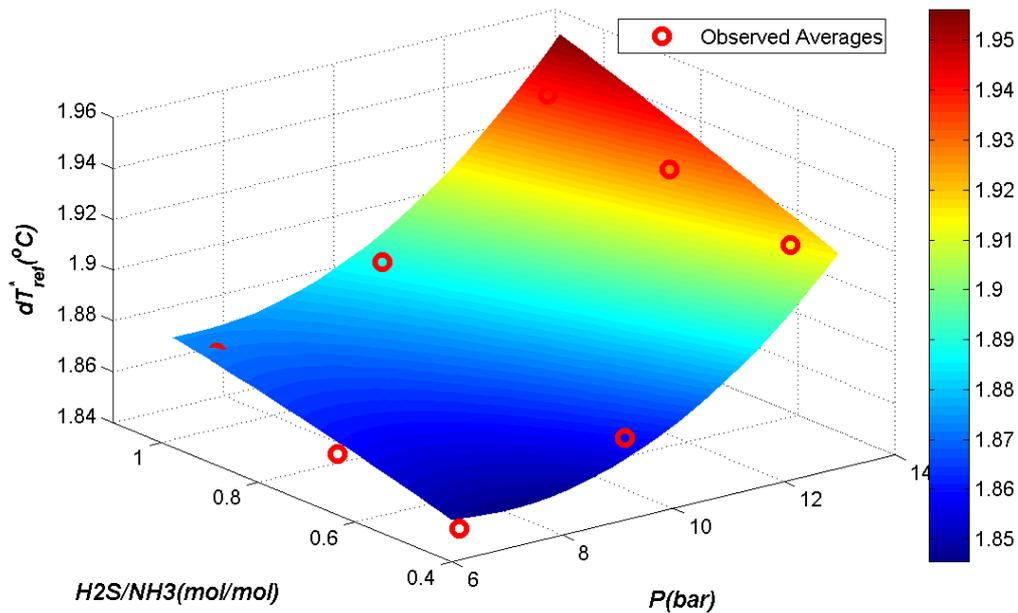
$$dT_{ref}^* = B_0 + B_1 P + B_2 \frac{H2S}{NH3} + B_3 x_{NH3} + B_4 dT_{cf} + B_5 P^2 + B_6 \left(\frac{H2S}{NH3} \right)^2 + B_7 x_{NH3}^2 + B_8 dT_{cf}^2 + B_9 P \frac{H2S}{NH3} + B_{10} P x_{NH3} + B_{11} P dT_{carga} + B_{12} \frac{H2S}{NH3} x_{NH3} + B_{13} \frac{H2S}{NH3} dT_{carga} + B_{14} x_{NH3} dT_{carga}$$

Equação 3 - 15

Tabela 3- 15: Parâmetros da Equação 3 - 15

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B0	0,69095	B5	0,001914	B10	3,0097e-006
B1	-0,069157	B6	-0,014712	B11	0,00042952
B2	0,047053	B7	-4,0196e-009	B12	9,8799e-006
B3	7,8734e-005	B8	0,00014313	B13	-0,0017944
B4	-0,009105	B9	0,0036349	B14	3,6763e-006

Na Figura 3- 31, observa-se que os fatores pressão e relação H_2S/NH_3 pouca influência tem sobre esta resposta. Já nas Figura 3- 32 e Figura 3- 33, podemos perceber uma forte influência do fator teor de NH_3 na água ácida. Quanto maior o teor de NH_3 na água ácida, maior o diferencial de temperatura no refervedor no ponto de fervura. Já o fator temperatura de carga pouca influência tem sobre esta resposta (Figura 3- 34).

Figura 3- 31: Modelo SR para dT_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Relação H_2S/NH_3

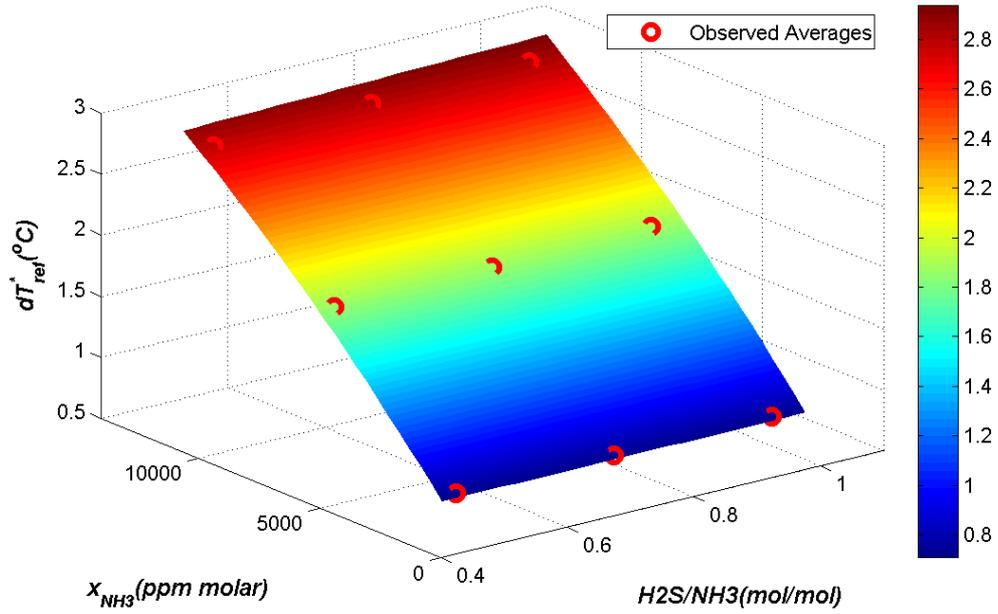


Figura 3- 32: Modelo SR para dT_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$

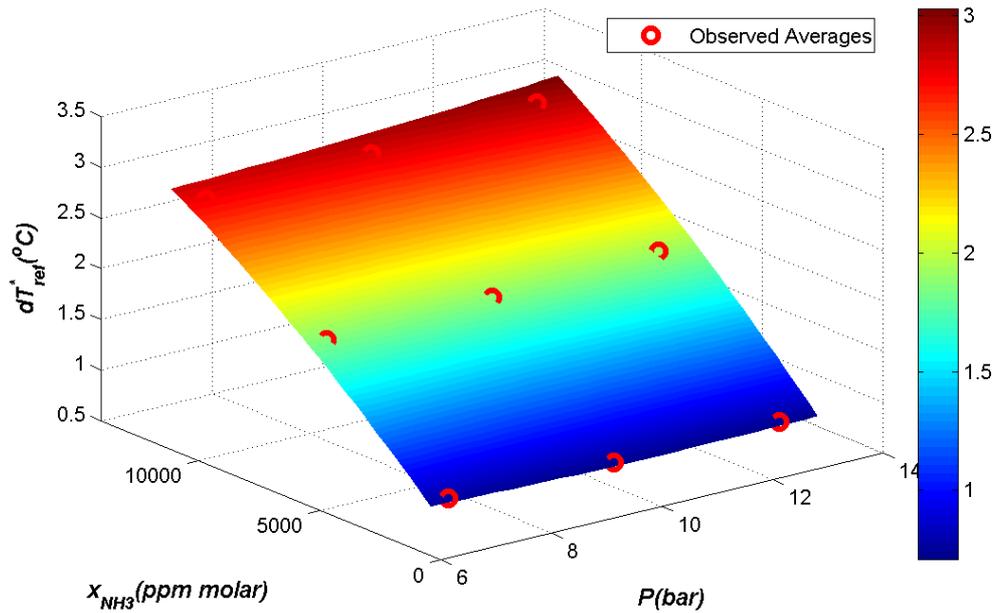


Figura 3- 33: Modelo SR para dT_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Pressão

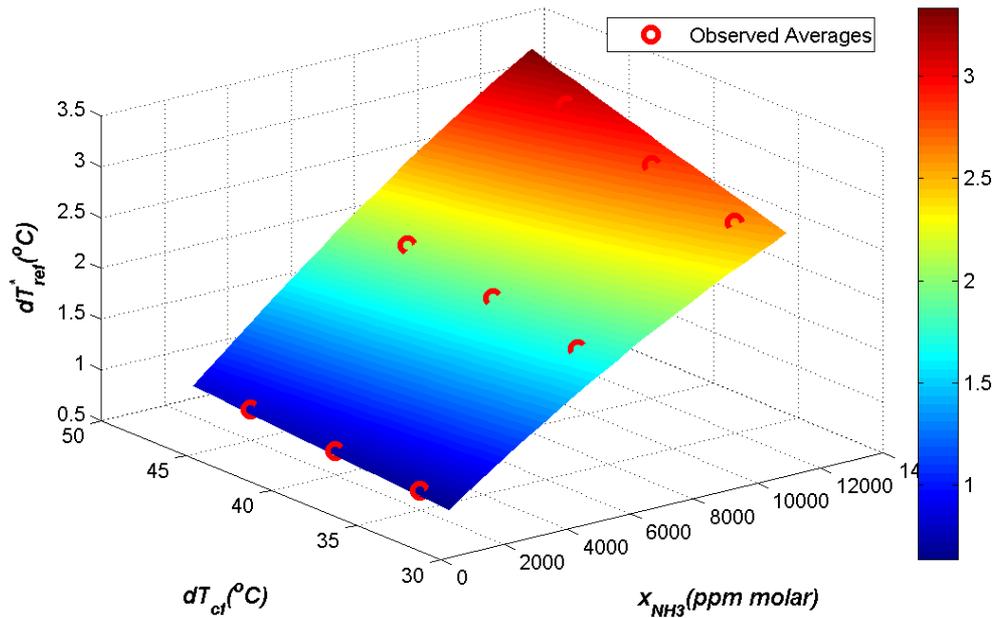


Figura 3- 34: Modelo SR para dT_{ref}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}

3.7.5 Modelo 5: Temperatura do prato sensível no ponto limite de operação (T_{sens}^*)

A Figura 3- 35 apresenta os dados experimentais *versus* calculados pelo modelo SR O(1) e O(2) e utilizando, ou não, a função logarítmica nos fatores. Nota-se que os modelo SR O(2), com ou sem função logarítmica, representam muito bem os dados experimentais, e melhor que os modelos SR O(1).

A Figura 3- 36 apresenta o histograma de distribuição de erros entre dados experimentais e calculados para os modelos de SR testados. Os modelos SR O(2) apresentam distribuição de erros mais próxima da distribuição normal. A estatística SoS, na Tabela 3- 16, mostra que o melhor ajuste aos dados experimentais é obtido pelo modelo SR O(2) com função logarítmica nos fatores.

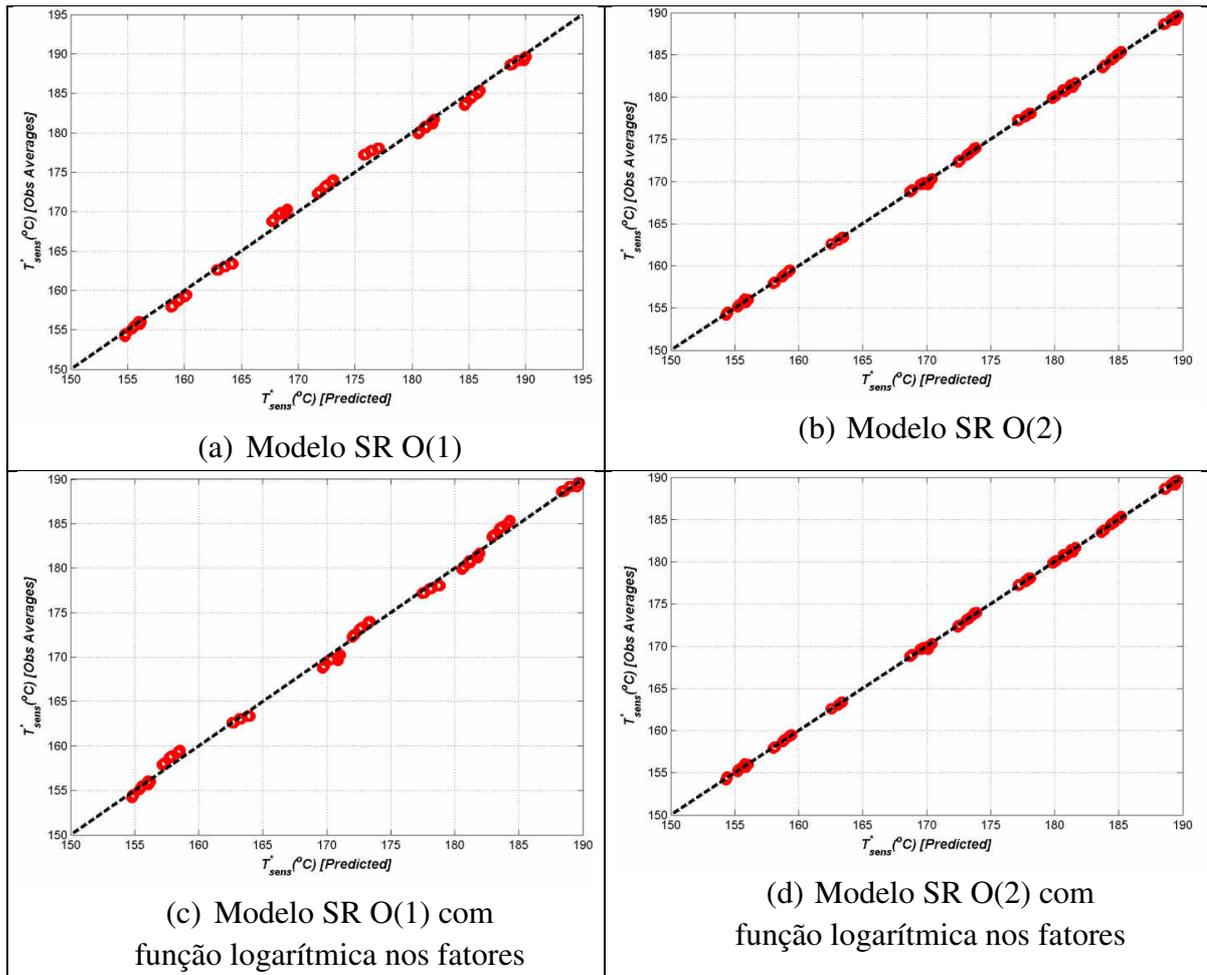


Figura 3- 35: Modelo SR para T_{sens}^* : Dados experimentais x calculados

Tabela 3- 16: Avaliação das SR para Modelo 5

Modelo	SoS
SR O(1)	51,2035
SR O(2)	1,254
SR O(1) com fatores logarítmicos	29,5039
SR O(2) com fatores logarítmicos	0,97466

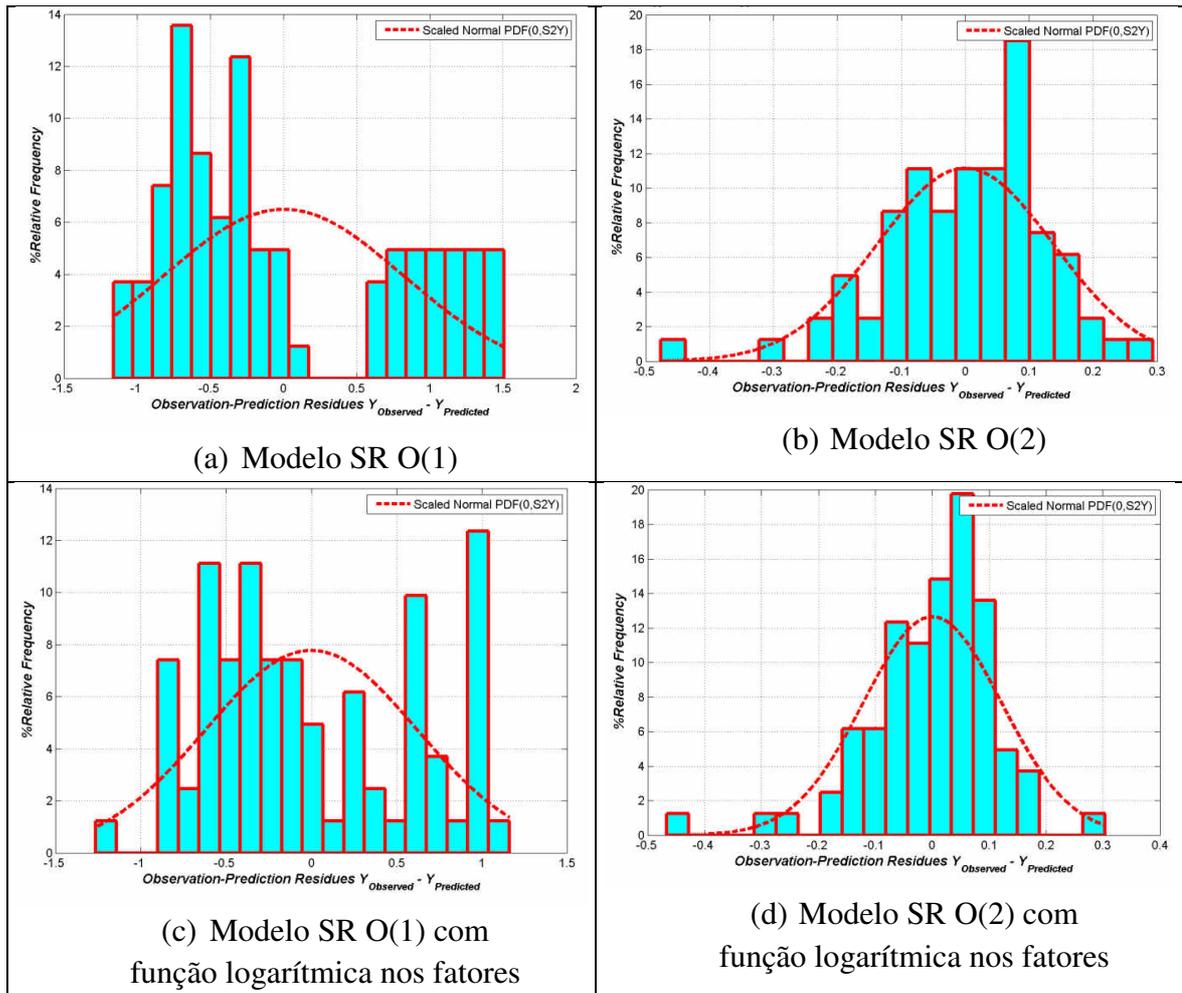


Figura 3- 36: Modelo SR para T_{sens}^* : Histograma de resíduos

O modelo final é apresentado na Equação 3 - 16 e os parâmetros estão listados na Tabela 3- 17.

$$\begin{aligned}
 T_{sens}^* = & B_0 + B_1 \ln(P) + B_2 \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_3 \ln x_{NH_3} + B_4 \ln dT_{cf} + B_5 (\ln(P))^2 + \\
 & B_6 \left(\ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right)\right)^2 + B_7 (\ln x_{NH_3})^2 + B_8 (\ln dT_{cf})^2 + B_9 \ln(P) \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_{10} \ln(P) \ln x_{NH_3} + \\
 & B_{11} \ln(P) \ln dT_{cf} + B_{12} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \ln x_{NH_3} + B_{13} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \ln dT_{cf} + B_{14} \ln x_{NH_3} \ln dT_{cf}
 \end{aligned}$$

Equação 3 - 16

Tabela 3- 17: Parâmetros da Equação 3 - 16

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B0	-149,2927	B5	4,103202	B10	-0,5026822
B1	28,62749	B6	0,1022157	B11	-0,3415789
B2	0,2818981	B7	-1,741923	B12	-0,1523916
B3	31,08375	B8	-9,191473	B13	0,375056
B4	75,31365	B9	-0,2375542	B14	-1,332023

Na Figura 3- 37, observa-se que quanto maior a pressão, maior a temperatura do estágio sensível no ponto de fervura da torre. Por outro lado, a relação H_2S/NH_3 pouca influência tem sobre esta resposta. Já na Figura 3- 38, nota-se que um maior teor de NH_3 na água ácida implica em maior temperatura do estágio 5 no ponto de fervura. No entanto, o efeito do teor de NH_3 é muito menor que o da pressão. Na Figura 3- 39, observa-se pouca influência do diferencial de temperatura entre carga e fundo sobre esta resposta.

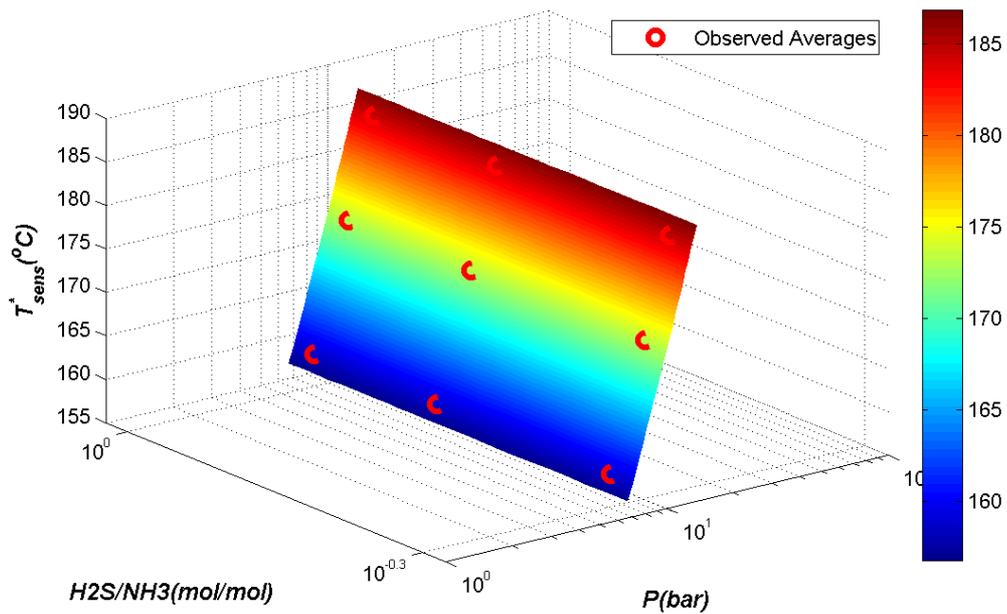


Figura 3- 37: Modelo SR para T_{sens}^* : Superfície de Resposta com os fatores Pressão e Relação H_2S/NH_3

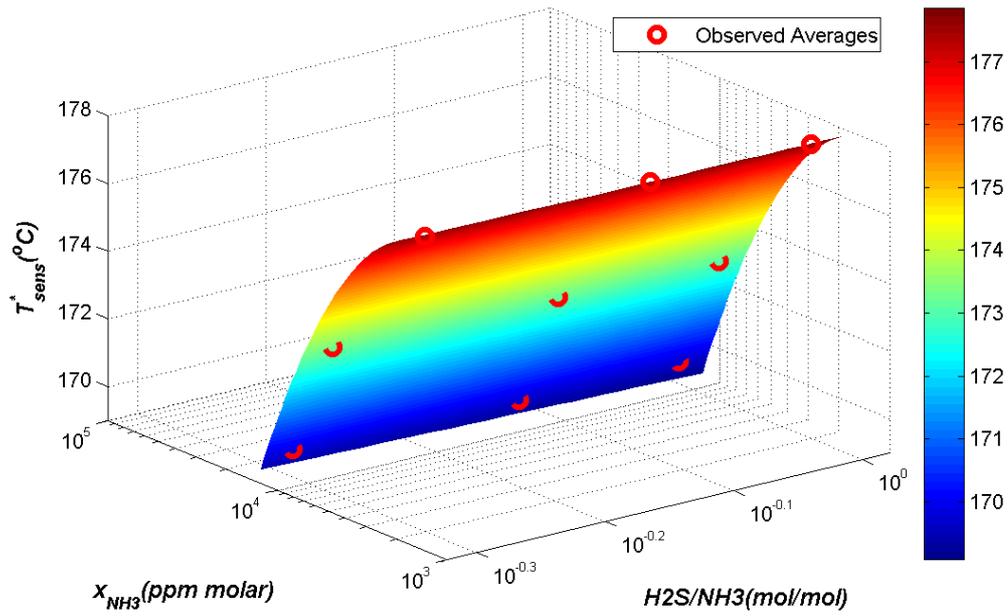


Figura 3- 38: Modelo SR para T_{sens}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$

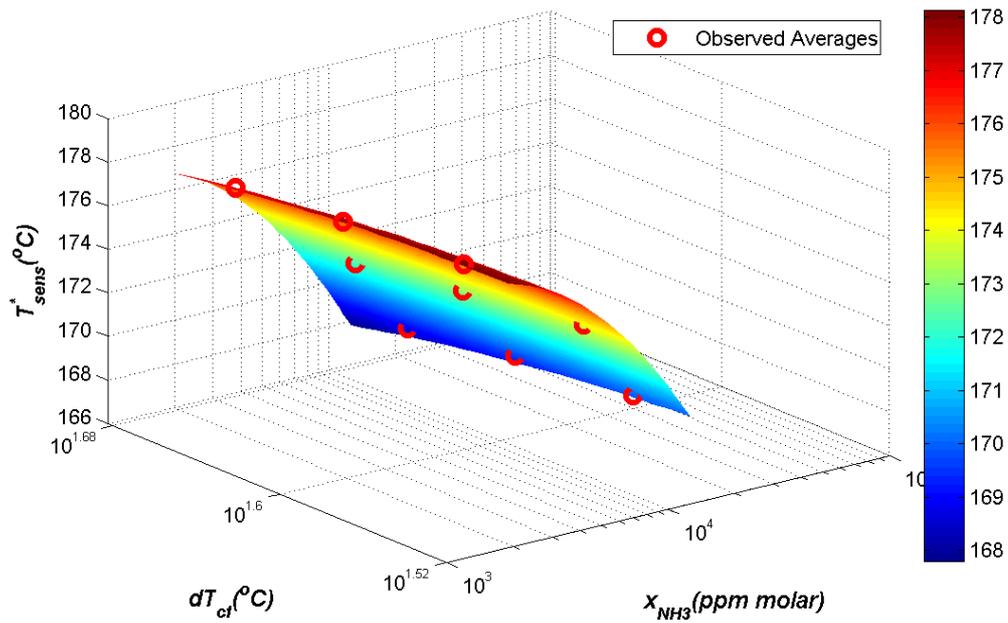


Figura 3- 39: Modelo SR para T_{g}^* : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e dT_{cf}

3.7.6 Modelo 6: Recuperação de H_2S na região de operação (Rec_{H_2S})

A Figura 3- 40 apresenta os dados experimentais *versus* calculados pelo modelo SR O(1) e O(2) e utilizando, ou não, a função logarítmica nos fatores. Nota-se que os modelo SR O(1), com ou sem função logarítmica, não são adequados para ajuste dos dados experimentais. Já os SR O(2) representam melhor os dados experimentais, com uma ligeira tendência de maiores erros na região de baixa e alta recuperação de H_2S .

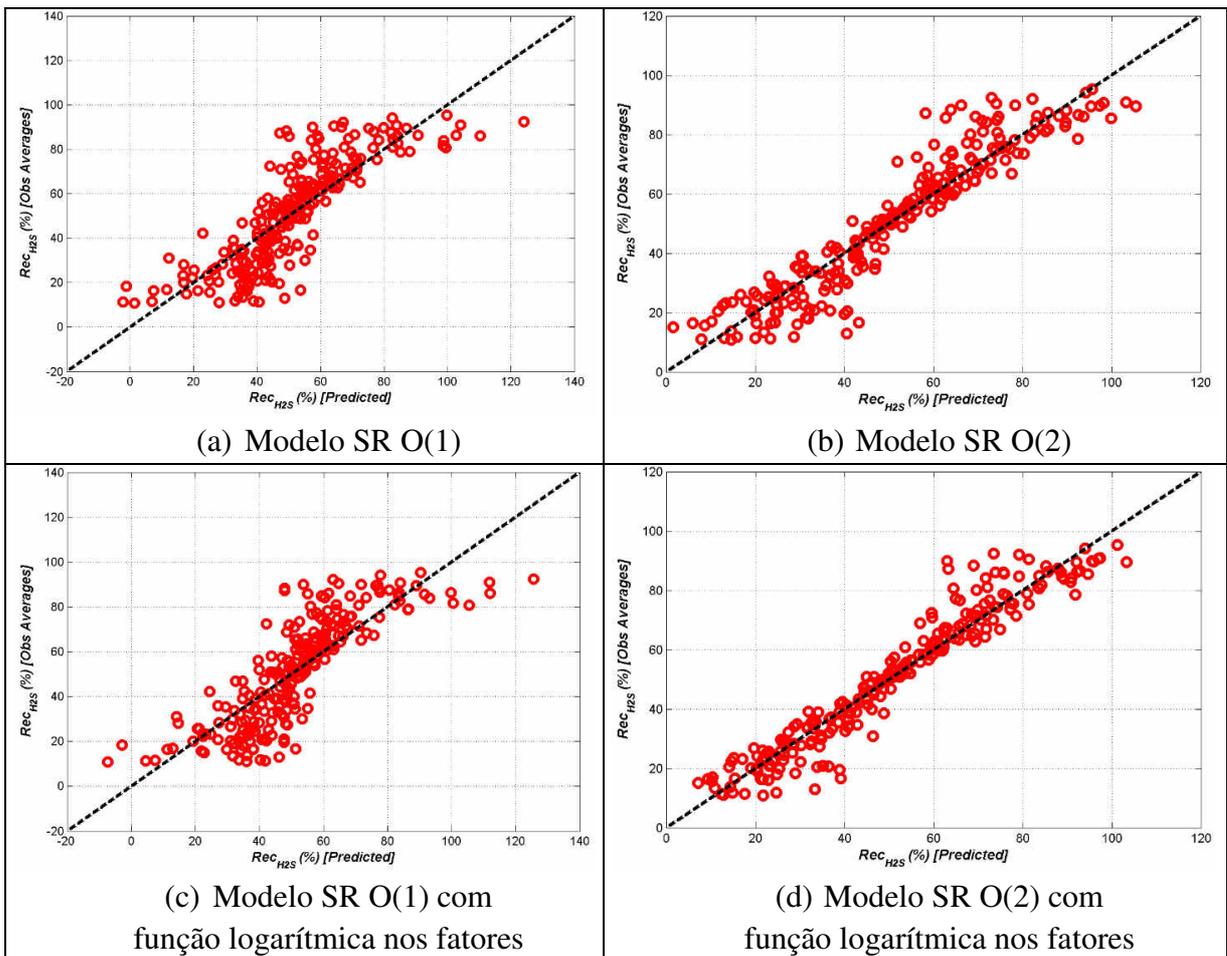


Figura 3- 40: Modelo SR para Rec_{H_2S} : Dados experimentais x calculados

Com o objetivo de melhorar o modelo, avaliaram-se algumas modificações nos fatores e na aplicação da função logarítmica para os modelos SR O(2), como a utilização do inverso dos fatores e a função logarítmica aplicada a alguns fatores separadamente. Os resultados mais importantes são apresentados na Figura 3- 41.

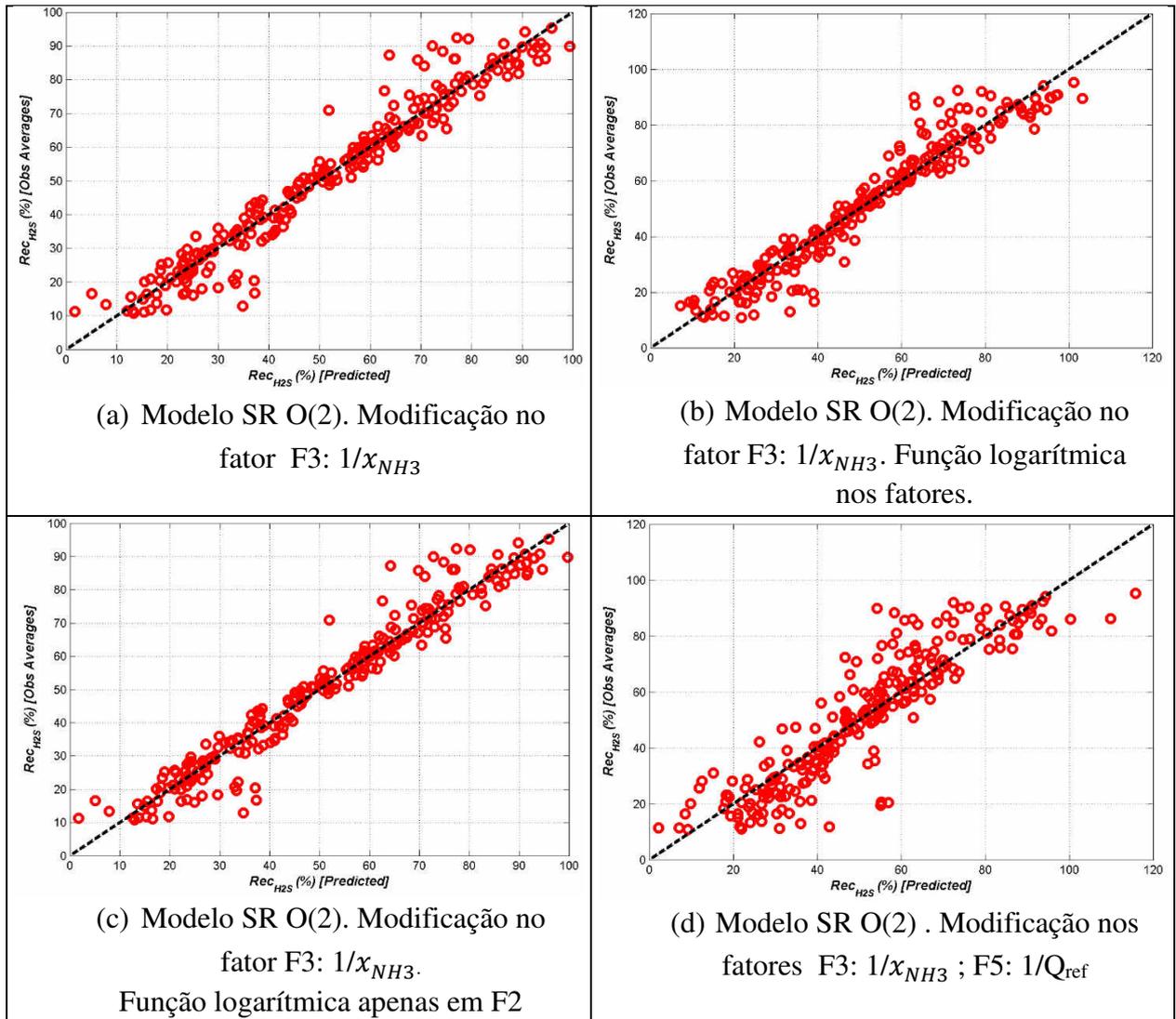


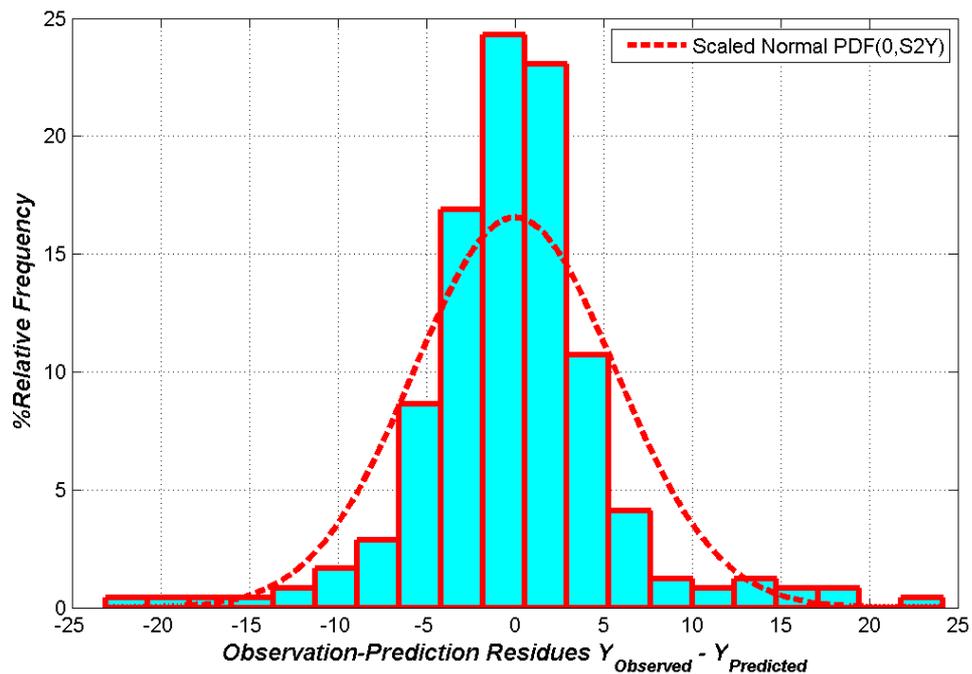
Figura 3- 41: Modelo SR para Rec_{H2S} : Dados experimentais x calculados

Na Figura 3- 41, nota-se que os modelos SR O(2) apresentados nas opções (a), (b) e (c) se mostram melhores que os avaliados na Figura 3- 40. A escolha do modelo mais adequado se baseou na avaliação do menor valor da estatística SoS, apresentado na Tabela 3- 18. O modelo escolhido foi o SR O(2) com modificação no fator F3: $1/x_{NH3}$ e função logarítmica apenas em F2.

Tabela 3- 18: Avaliação das SR para Modelo 6

Modelo	SoS
SR O(1)	42080
SR O(2)	15319
SR O(1) com fatores logarítmicos	44171
SR O(2) com fatores logarítmicos	10039
Modelo SR O(2) . Modificação nos fatores F3: $1/x_{NH3}$; F5: $1/Q_{ref}$	25691
Modelo SR O(2). Modificação no fator F3: $1/x_{NH3}$	7543
Modelo SR O(2) . Modificação nos fatores F3: $1/x_{NH3}$. Função logarítmica nos fatores.	10039
Modelo SR O(2). Modificação no fator F3: $1/x_{NH3}$. Função logarítmica apenas em F2	7213

A Figura 3- 42 apresenta o histograma de distribuição de erros entre dados experimentais e calculados para o modelo selecionado. A grande maioria dos pontos apresenta até $\pm 5\%$ de erro absoluto na recuperação de H_2S , considerado um desempenho satisfatório para o modelo.

Figura 3- 42: Modelo SR para Rec_{H_2S} : Histograma de resíduos

O modelo final é apresentado na Equação 3 - 17 e os parâmetros estão listados na Tabela 3- 19.

$$\begin{aligned}
Rec_{H_2S} = & B_0 + B_1 P + B_2 \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_3 \frac{1}{x_{NH_3}} + B_4 dT_{cf} + B_5 Q_{ref} + B_6 P^2 + \\
& B_7 \left(\ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right)\right)^2 + B_8 \left(\frac{1}{x_{NH_3}}\right)^2 + B_9 dT_{cf}^2 + B_{10} Q_{ref}^2 + B_{11} P \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) + B_{12} P \frac{1}{x_{NH_3}} + \\
& B_{13} P dT_{cf} + B_{14} P Q_{ref} + B_{15} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) \frac{1}{x_{NH_3}} + B_{16} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) dT_{cf} + B_{17} \ln\left(\frac{H_2S}{NH_3}\right) Q_{ref} + \\
& B_{18} \frac{1}{x_{NH_3}} dT_{cf} + B_{19} \frac{1}{x_{NH_3}} Q_{ref} + B_{20} dT_{cf} Q_{ref}
\end{aligned}$$

Equação 3 - 17

Tabela 3- 19: Parâmetros da Equação 3 - 17

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B0	-108,446	B7	9,62187	B14	0,006339
B1	14,3008	B8	56388100	B15	-19864,7
B2	- 32,3149	B9	-9,31043	B16	64,0979
B3	342251	B10	-0,00127	B17	-0,78697
B4	20,0633	B11	12,4081	B18	-297627
B5	-0,20779	B12	-61116,2	B19	3632,66
B6	0,395571	B13	-1,06948	B20	0,218615

Na Figura 3- 43, observa-se que quanto maior a pressão, menor a recuperação de H₂S, considerando os demais fatores fixos. A relação H₂S/NH₃ tem pouca influência sobre esta resposta. Já na Figura 3- 44, nota-se que, como esperado, uma maior carga térmica no refervedor leva a maiores recuperações de H₂S, e o teor de NH₃ tem pouca influência nesta resposta. Na Figura 3- 45, observa-se que o fator diferencial de temperatura entre carga e fundo tem grande influência sobre esta resposta, quanto menor o diferencial de temperatura, mais quente a carga, maior a recuperação de H₂S.

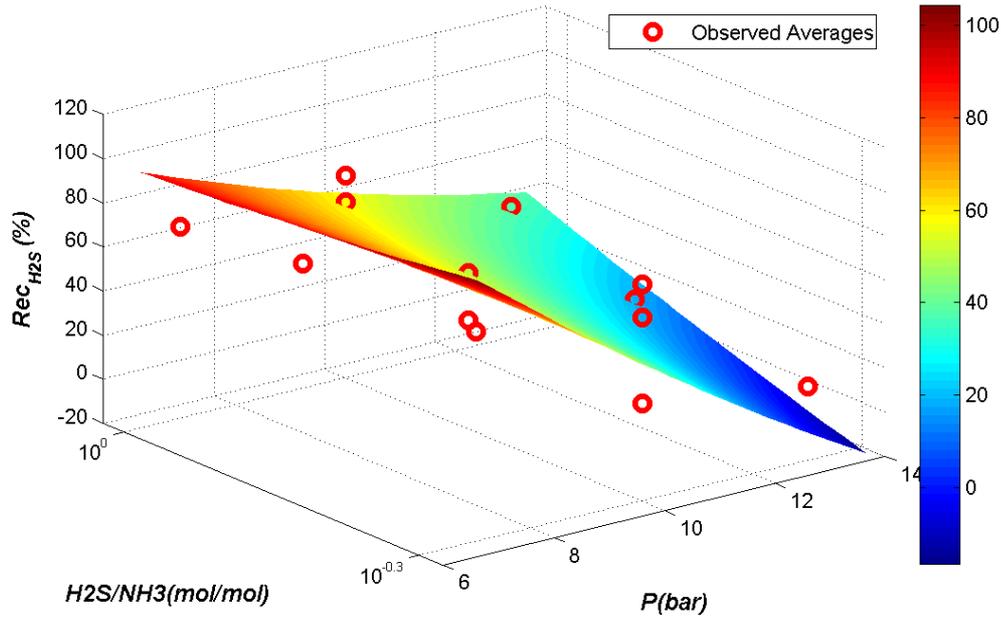


Figura 3- 43: Modelo SR para Rec_{H_2S} : Superfície de Resposta com os fatores Relação H_2S/NH_3 e Pressão

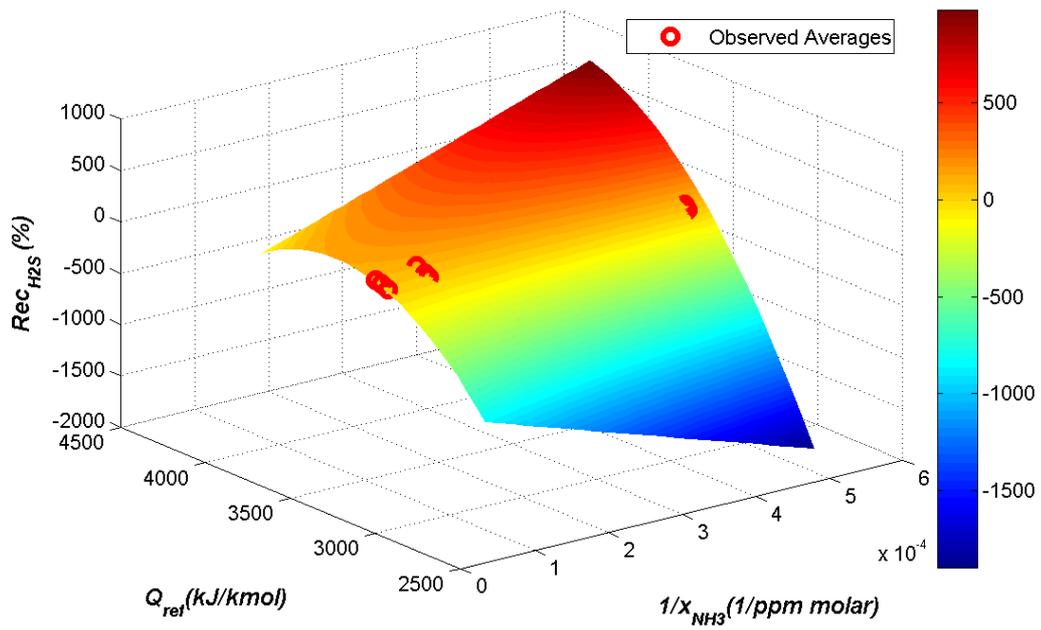


Figura 3- 44: Modelo SR para Rec_{H_2S} : Superfície de Resposta com os fatores Teor de NH_3 e Carga Térmica

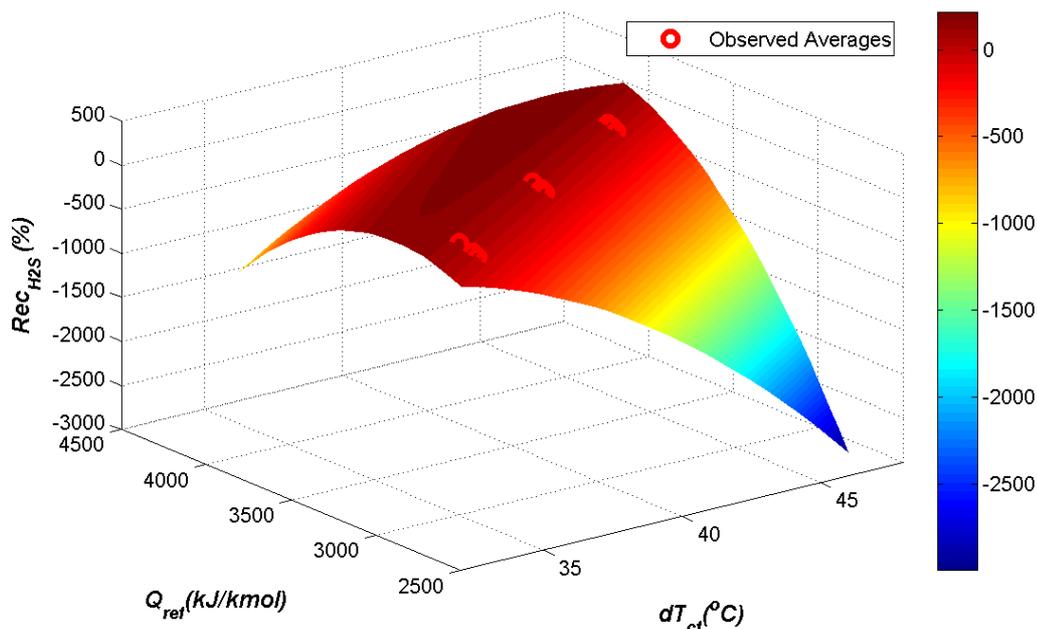


Figura 3- 45: Modelo SR para T_5^* : Superfície de Resposta com os fatores Carga Térmica e dT_{cf}

Uma observação geral em relação às superfícies de resposta apresentadas para o Modelo 6 é em relação ao que foi discutido no planejamento de experimentos deste modelo. As superfícies de resposta são geradas considerando que os fatores fixos estão nos seus valores médios, considerados no planejamento. Assim, ao variar o fator carga térmica do refeedor, para gerar as superfícies de resposta, é possível sair da região normal da curva de recuperação de H₂S. Por isso, as superfícies das Figura 3- 44 e Figura 3- 45 apresentam regiões com valores de recuperação de H₂S menores que zero ou maiores que 100.

Por este motivo, este modelo deve ser usado com cautela, verificando se a resposta fornecida pelo modelo é viável. Na verdade, quando o modelo informar uma resposta fora da faixa esperada (menor que zero ou maior que 100) significa que a combinação de fatores escolhida não é um ponto viável de operação da coluna Esgotadora de H₂S.

3.8 Validação dos Modelos de Superfície de Resposta

Para avaliar a capacidade de predição dos Modelos 1 a 5, foram utilizados 21 pontos aleatórios na região experimental, diferentes dos pontos usados no ajuste de parâmetros, e apresentados na Tabela 3- 20.

Tabela 3- 20: Pontos para validação dos Modelos SR 1 a 5

Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	NH ₃	dT	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	NH ₃	dT
	bar	molar	ppm molar	°C		bar	molar	ppm molar	°C
1	9,35	0,91	7937	37,51	12	7,54	0,57	2098	38,06
2	7,30	0,92	8690	44,26	13	10,38	0,82	2403	39,63
3	7,85	0,53	8078	41,15	14	11,38	0,68	6415	40,05
4	8,94	0,78	10442	36,89	15	11,62	0,95	3533	40,56
5	12,06	0,96	9769	39,39	16	7,58	0,75	3183	44,82
6	7,31	0,61	3199	37,17	17	7,59	0,55	6688	43,04
7	10,51	0,86	5344	37,15	18	12,20	0,85	6839	36,49
8	8,20	0,65	5957	43,36	19	7,22	0,98	6666	44,22
9	9,75	0,77	6363	36,62	20	11,01	0,90	11282	39,68
10	7,28	0,58	4930	43,36	21	11,00	0,56	3258	35,08
11	8,38	0,59	6628	35,73					

As respostas obtidas pelos modelos são apresentadas de forma normalizada na Figura 3- 46, em comparação com os valores experimentais, obtidos pelo Hysys. Os pontos de todas as respostas estão muito próximos da diagonal, indicando que o Modelo de Superfície de Resposta apresenta uma ótima capacidade de predição (Morado, de Medeiros e Araújo, 2017).

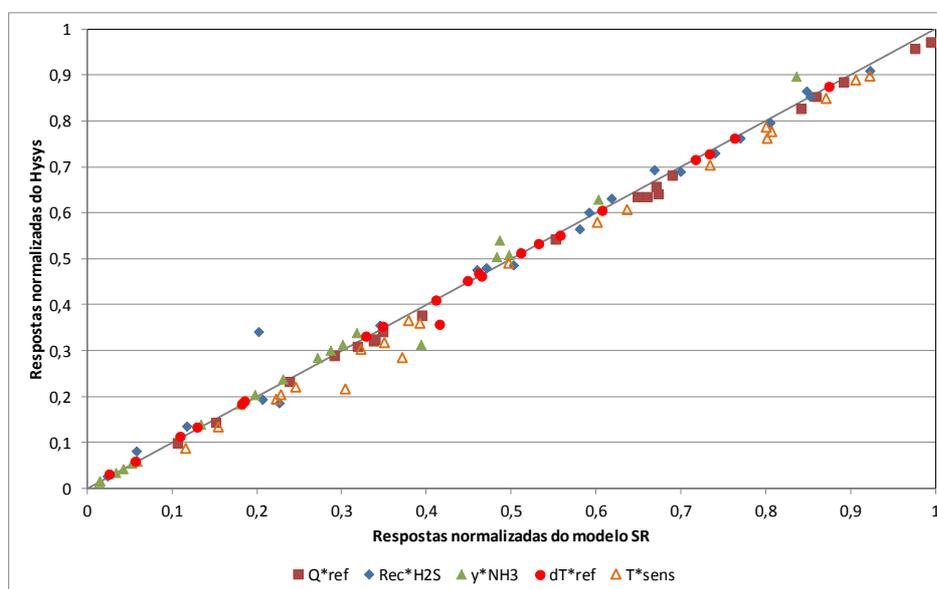


Figura 3- 46: Resultados do Modelo de SR x Hysys

Procedimento similar foi adotado para a validação do Modelo SR 6. Foram gerados 50 pontos aleatórios na região experimental, apresentados na Tabela 3- 21.

Tabela 3- 21: Pontos para validação do Modelo SR 6

Ponto	P	H₂S/NH₃	NH₃	dT	Q_{ref}	Ponto	P	H₂S/NH₃	NH₃	dT	Q_{ref}
	bar	molar	ppm molar	°C			bar	molar	ppm molar	°C	
1	9,35	0,91	7937	37,5	3117,6	26	12,46	0,68	4839	44,5	3731,9
2	7,30	0,92	8690	44,3	3596,5	27	10,91	0,51	4774	45,0	3763,4
3	7,85	0,53	8078	41,2	3395,7	28	12,59	0,81	8563	38,5	3249,0
4	8,94	0,78	10442	36,9	3021,0	29	12,13	0,70	7916	35,6	3045,0
5	12,06	0,96	9769	39,4	3241,4	30	9,58	0,62	11396	41,4	3434,1
6	7,31	0,61	3199	37,2	3064,8	31	10,11	0,64	3710	37,3	3142,1
7	10,51	0,86	5344	37,2	3102,6	32	7,39	0,96	6529	36,7	3061,6
8	8,20	0,65	5957	43,4	3570,7	33	9,68	0,60	5275	37,4	3104,0
9	9,75	0,77	6363	36,6	3084,4	34	12,59	0,76	5300	43,3	3604,6
10	7,28	0,58	4930	43,4	3556,1	35	9,99	0,95	6634	42,3	3459,8
11	8,38	0,59	6628	35,7	2990,2	36	8,70	0,77	11553	39,2	3298,6
12	7,54	0,57	2098	38,1	3152,0	37	10,30	0,96	10558	39,2	3208,3
13	10,38	0,82	2403	39,6	3324,9	38	8,80	0,95	11054	39,0	3201,0
14	11,38	0,68	6415	40,1	3338,5	39	9,11	0,91	9216	42,7	3471,2
15	11,62	0,95	3533	40,6	3395,7	40	9,88	0,94	6564	42,4	3570,1
16	7,58	0,75	3183	44,8	3665,3	41	7,22	0,91	7765	36,4	2955,0
17	7,59	0,55	6688	43,0	3546,6	42	10,47	0,88	6504	42,3	3505,3
18	12,20	0,85	6839	36,5	3051,7	43	7,26	0,95	3457	43,5	3563,1
19	7,22	0,98	6666	44,2	3595,1	44	11,73	0,55	4555	37,0	3142,7
20	11,01	0,90	11282	39,7	3268,8	45	9,06	0,84	8435	44,0	3604,5
21	11,00	0,56	3258	35,1	2959,2	46	12,48	0,55	6107	37,5	3138,6
22	12,79	0,72	11753	38,0	3183,6	47	7,02	0,69	3714	38,9	3199,4
23	10,19	0,73	11137	44,2	3720,5	48	10,12	0,82	2928	37,0	3116,4
24	10,30	0,56	10566	37,9	3209,6	49	7,11	0,82	6115	37,6	3088,2
25	9,29	0,86	5322	43,2	3604,7	50	10,20	0,69	3438	41,8	3495,6

As respostas obtidas pelo Modelo SR 6 são apresentadas na Figura 3- 47, em comparação com os valores experimentais, obtidos pelo Hysys. Os pontos de todas as respostas estão muito próximos da diagonal, indicando que o Modelo de Superfície de Resposta apresenta boa capacidade de predição.

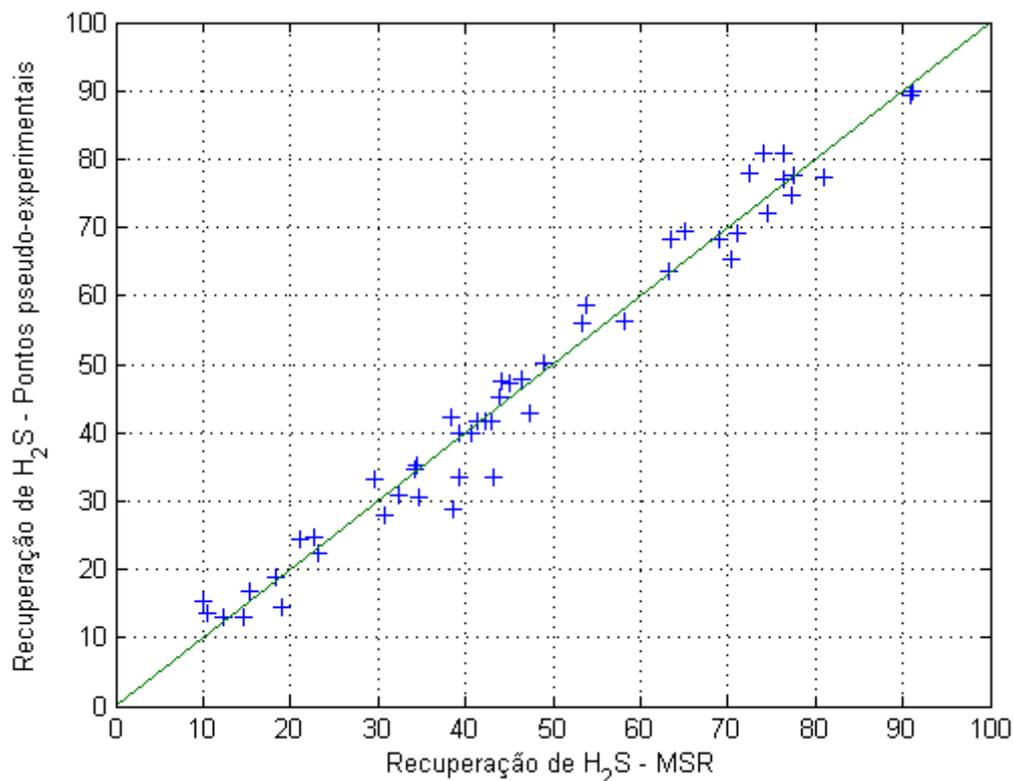


Figura 3- 47: Resultados do Modelo SR 6 x Hysys

Os Modelos 1 - Carga térmica específica no ponto limite de operação (Q_{ref}^*), 4- Diferencial de temperatura no refeedor no ponto limite de operação (dT_{ref}^*) e 5- Temperatura do estágio sensível no ponto limite de operação (T_{sens}^*), foram utilizados neste trabalho para Controle da Coluna Esgotadora de H_2S , e os detalhes e resultados são apresentados no Capítulo 5. Os demais modelos de superfície de resposta foram utilizados para monitoramento do processo, também discutido no Capítulo 5.

Além disso, pode-se avaliar a influência de cada fator estudado nas respostas do processo, através da análise dos gráficos de superfície de resposta. A Tabela 3- 22 faz um resumo qualitativo da influência de cada fator em cada resposta obtida nesta análise. É interessante notar que os fatores pressão de operação e concentração de amônia na água ácida são os que tem influência em um maior número de respostas e com mais intensidade. O diferencial de temperatura entre carga e fundo só é muito importante para o cálculo do Q_{ref}^* e da Rec_{H_2S} , enquanto a relação $(\frac{H_2S}{NH_3})$ tem um influência baixa na maioria das respostas avaliadas, exceto na recuperação máxima de H_2S . O fator Q_{ref} , presente apenas no Modelo 6, tem grande influência na resposta Rec_{H_2S} .

Tabela 3- 22: Resumo do efeito de cada fator estudado sobre as respostas

Resposta	P	$\frac{H_2S}{NH_3}$	x_{NH_3}	dT_{cf}	Q_{ref}
Q_{ref}^*	••	•	•	••••	-
$Rec_{H_2S}^{max}$	••••	••••	••	-	-
$y_{NH_3}^*$	•	-	••••	•	-
dT_{ref}^*	-	-	••••	•	-
T_{sens}^*	••••	-	••	•	-
Rec_{H_2S}	••••	•	•	•••	•••

Legenda: • menor influência •••• maior influência

3.9 Conclusões

Neste capítulo utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) para obter modelos empíricos para algumas respostas de interesse do processo em função de suas principais entradas (fatores). Os modelos obtidos foram capazes de fornecer as respostas de interesse com bom desempenho em relação aos dados experimentais.

Uma possível aplicação dos modelos obtidos é na etapa de projeto de novas unidades ou de avaliações de unidades existentes. O modelo possibilita uma rápida análise de sensibilidade, na faixa dos experimentos realizados, para identificar parâmetros de projeto adequados para a unidade, reduzindo o número de simulações necessárias para a determinação das condições de operação da coluna esgotadora de H_2S .

4 Simulação Dinâmica da Etapa de Esgotamento de H₂S

Neste capítulo, o estudo do primeiro estágio de separação do processo de esgotamento de água ácida para remoção de H₂S foi modelado, dinamicamente, no simulador de processos Hysys, com os objetivos a seguir:

- Adquirir conhecimento do comportamento dinâmico do processo estudado;
- Proposição de melhorias de controle da unidade e implementação de estratégias de monitoramento e controle avançado.

Uma das etapas para a implementação do modelo dinâmico é o dimensionamento dos equipamentos do processo e das válvulas de controle, baseado nas informações de estado estacionário. Os critérios utilizados e dimensões obtidas estão descritos no Apêndice II.

4.1 Controles do Processo

A seguir serão descritas as filosofias de controle regulatório adotadas para cada variável controlada, bem como as configurações dos controladores implementados. Os parâmetros utilizados nos controladores foram obtidos utilizando a ferramenta “*Autotuning*” do Hysys. O desenho esquemático do processo implementado em modo dinâmico no Hysys é apresentado na Figura 4- 1 (Morado, de Medeiros e Araújo, 2019).

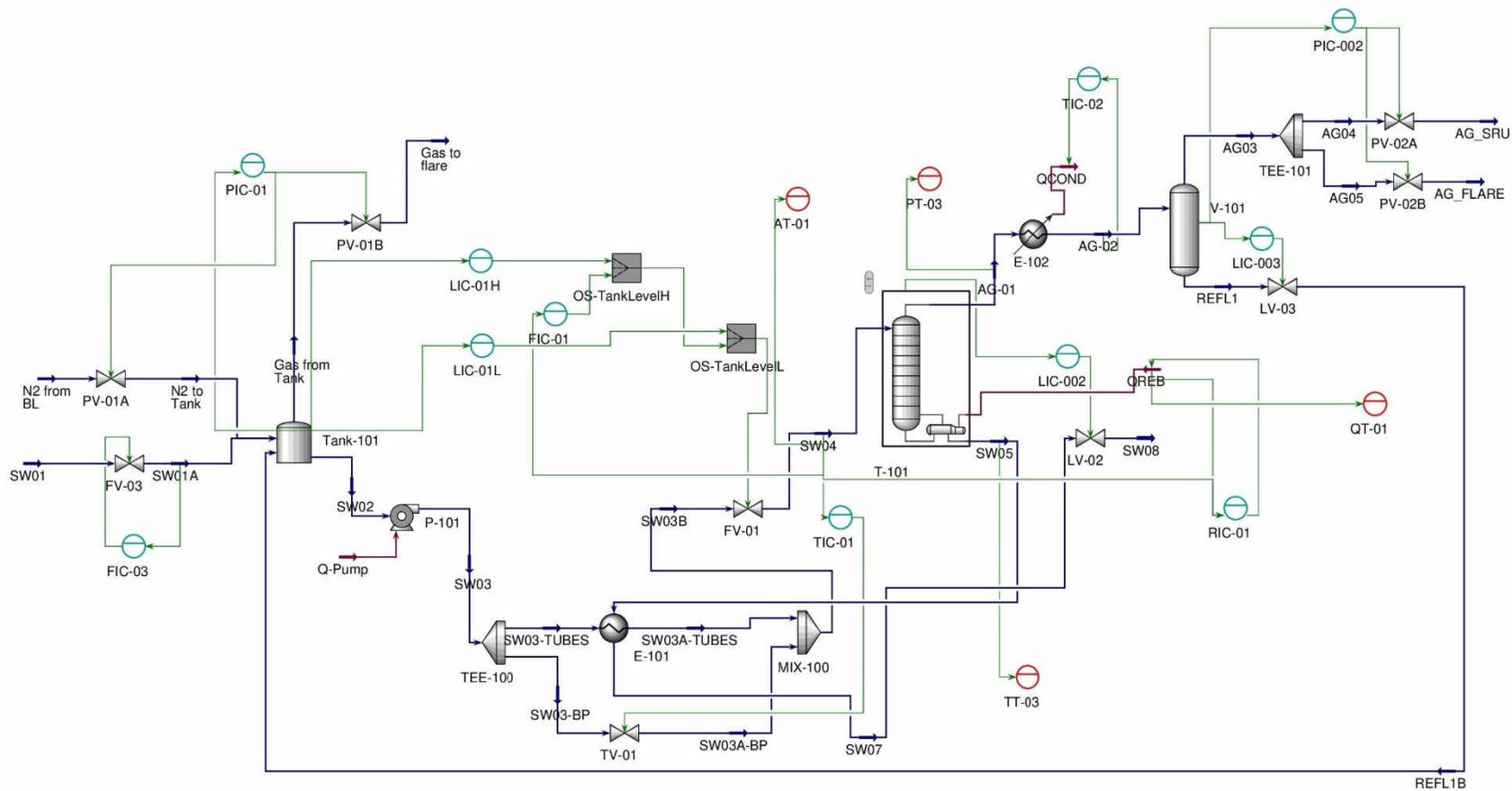


Figura 4- 1: Esquema do Processo Dinâmico no Hysys

4.1.1 Controle de pressão do Tanque de Carga

O tanque de carga (TANK-101) é levemente pressurizado para permitir que os gases efluentes da água ácida sejam enviados a um local seguro. De modo geral, existem duas situações típicas que podem causar variação na pressão do tanque. A primeira é a liberação de vapores de equilíbrio, já que o tanque opera em pressões significativamente mais baixas que as pressões nas unidades onde a água ácida é gerada. A segunda causa são as variações de nível do tanque, que causam variação na pressão pela variação de nível do tanque.

Caso haja uma variação da pressão para valores muito baixos, é necessária a injeção de um fluido gasoso para manter a pressão em valores operacionais e evitar o colapso do tanque. Neste trabalho, foi adotada a injeção de nitrogênio. Valores altos de pressão podem levar ao rompimento da estrutura do tanque, sendo necessário aliviar a vazão de gás excedente. Assim, tipicamente adota-se a estratégia de controle *split-range*, onde a atuação sobre o processo é conduzida por meio de duas variáveis manipuladas, coordenadas por um único controlador, utilizando uma única medição, e a saída do controlador é dividida entre os dois atuadores (Nunes, Medeiros e Araújo, 2010).

Tabela 4- 1: Configuração do controle de pressão do tanque de carga

Nome do controlador	PIC-01	Faixa		
Variável controlada	Pressão do tanque de carga (Tank-101)	1,2	2,0	bar
Variável manipulada 1 (VM1)	Abertura da válvula PV-01A	0	100	%
Variável manipulada 2 (VM2)	Abertura da válvula PV-01B	0	100	%
Atuação sobre VM1		0	49	%
Atuação sobre VM2		51	100	%
Modo	Automático			
Ação VM1	Reversa			
Ação VM2	Direta			
Set-point	1,5			bar
K_c	14,6			
τ_i	3,32			
τ_d	0,737			

4.1.2 Controle de vazão para a Coluna Esgotadora de H₂S e nível do Tanque de Carga

O tanque de carga foi dimensionado para um tempo de residência de 24 horas, e sua principal função é manter a carga estável para a Coluna Esgotadora de H₂S (T-101). As variações na corrente que chegam ao tanque são amortecidas e lentamente transmitidas ao

restante da planta. Sendo assim, não se deseja que o nível do tanque seja controlado em um valor fixo, antes, este deve variar para absorver as variações da vazão de entrada, tentando manter estável a vazão de saída para a coluna.

No entanto, é desejável que o nível de líquido do tanque se mantenha entre valores de mínimo e máximo, evitando que o tanque esvazie ou transborde. Para isto, foi adotado um esquema de controle *override*. No esquema de controle *override*, em condições normais de operação, uma variável de saída determina as mudanças da variável manipulada. As demais saídas são apenas monitoradas. Ocorrendo situação extrema de uma dessas variáveis, esta assume o comando sobre a única variável manipulada, tornando-se a malha de controle prevalecente. Nessas situações, as chaves seletoras alternam o sinal de controle entre dois controladores (Nunes, Medeiros e Araújo, 2010). Foram implementados dois esquemas de *override*, um para nível alto e outro para nível baixo e a configuração é apresentada na Tabela 4- 2

Tabela 4- 2: Configuração dos controles de nível do tanque e da vazão de carga

Nome do Controle	FIC-01	LIC-01H	LIC-01L
Variável controlada	Vazão da corrente SW04	Nível do tanque (Tank-101)	Nível do tanque (Tank-101)
Faixa da Variável controlada	0 – 60000 kg/h	0 – 100 %	0 – 100 %
Variável manipulada	Abertura da válvula FV-01	Abertura da válvula FV-01	Abertura da válvula FV-01
Faixa da Variável manipulada	0 – 100 %	0 – 100 %	0 – 100 %
Modo	Automático	Automático	Automático
Ação	Reversa	Direta	Direta
Set-point	44870 kg/h	80 %	20 %
K_c	28,7	156	177
τ_i	0,482	-	-
Chave seletora	OS-TankLevelH	Modo: máximo	
Variáveis de entrada	LIC-01H	FIC-01	
Chave seletora	OS-TankLevelL	Modo: mínimo	
Variáveis de entrada	OS-TankLevelH	LIC-01L	

4.1.3 Controle da carga térmica para o refervedor da Coluna Esgotadora de H₂S

Para o controle de carga térmica do refervedor, adota-se tipicamente um controlador de razão com a vazão de água ácida para a Coluna Esgotadora de H₂S. Em uma planta industrial, utiliza-se a razão entre a vazão mássica de vapor para o refervedor e a vazão

volumétrica de água ácida para a coluna. Por simplicidade, adotou-se neste estudo a razão entre carga térmica do refeedor e vazão mássica da corrente de água ácida para a coluna.

Tabela 4- 3: Configuração do controle de carga térmica do refeedor

Nome do controlador	RIC-01	
Variável controlada	Carga térmica do refeedor (Qreb)/Vazão mássica da corrente SW04	
Faixa da variável controlada	1,0 – 2,61 x10 ⁶ kcal/h 0 – 60000 kg/h	
Variável manipulada	Abertura da válvula da corrente Qreb, %	
Faixa da variável manipulada	0	100
Modo	Automático	
Ação	Reversa	
Set-point	184 kcal/kg	
K _c	0,2447	
τ _i	0,08345	
τ _d	0,01854	

4.1.4 Controle de pressão do Vaso de Refluxo

A fase vapor do vaso de refluxo (V-101) pode ser enviada para dois destinos. O destino principal, é a URE, através da PV-02A, onde o H₂S é transformado em enxofre elementar. Em caso de problema na URE ou pressão excessiva na Coluna Esgotadora de H₂S, os vapores deste vaso podem ser também enviados para o sistema de tocha da refinaria, através da PV-02B, em uma configuração de controle *split-range*.

Tabela 4- 4: Configuração do controle de pressão do Vaso de Refluxo

Nome do controlador	PIC-02	faixa		
Variável controlada	Pressão do Vaso de Refluxo (V-101)	9,0	11,0	bar
Variável manipulada 1 (VM1)	Abertura da válvula PV-02A	0	100	%
Variável manipulada 2 (VM2)	Abertura da válvula PV-02B	0	100	%
Atuação sobre VM1		0	49	%
Atuação sobre VM2		51	100	%
Modo	Automático			
Ação VM1	Reversa			
Ação VM2	Direta			
Set-point	9,7			bar
K _c	1,25			
τ _i	0,00477			
τ _d	0			

4.1.5 Outros controles

Para os demais controles da unidade, adotou-se uma filosofia de controle regulatório simples. Os parâmetros estão listados na Tabela 4- 5.

Tabela 4- 5: Configuração dos demais controladores da unidade

Nome do controlador	FIC-03		TIC-01		TIC-02	
Variável controlada	Vazão da corrente SW01A, kg/h		Temperatura da corrente SW04, °C		Temperatura da corrente AG-02, °C	
Faixa da variável controlada	0	60000	130	145	40	150
Variável manipulada	Abertura da válvula FV-03, %		Abertura da válvula TV-01, %		Abertura da válvula da corrente QCOND, %	
Faixa da variável manipulada	0	100	0	100	0	100
Modo	Automático		Automático		Automático	
Ação	Reversa		Reversa		Direta	
Set-point	44580		136,6 °C		90°C	
K_c	0,165		0,320		2,94	
τ_i	0,00295		0,041		0,0283	
τ_d	0		0,00912		0,00628	

Tabela 4-5: Configuração dos demais controladores da unidade (Continuação)

Nome do controlador	LIC-03		LIC-100	
Variável controlada	Nível do vaso V-101, %		Nível do Reboiler em T-101, %	
Faixa da variável controlada	0	100	0	100
Variável manipulada	Abertura da válvula LV-03, %		Abertura da válvula LV-02, %	
Faixa da variável manipulada	0	100	0	100
Modo	Automático		Automático	
Ação	Direta		Direta	
Set-point	50%		47,26%	
K_c	14,6		7,54	
τ_i	0,309		0,143	
τ_d	0		0	

4.2 Avaliação do Comportamento Dinâmico do Processo

Para avaliação do comportamento dinâmico do modelo do processo serão apresentados gráficos de respostas das principais variáveis quando o modelo foi submetido a dois tipos de perturbação: mudança de set-point do controlador (problema servo) e mudança em variáveis de entrada (problema regulador).

A análise foi dividida em duas etapas. A primeira está relacionada ao sistema de carga da unidade, compreendendo os controles de nível e pressão do tanque de água ácida. Em uma segunda etapa verificou-se o comportamento da coluna esgotadora de H₂S. Nas avaliações, foi considerado que o limite de NH₃ no gás ácido é de 0,5% molar.

4.2.1 Controle de nível do tanque - Resposta a degrau na vazão de entrada

Foi realizado um degrau + 10% na vazão de entrada para o tanque de água ácida (corrente AA0), a partir do valor inicial de 44580 kg/h. Como apenas deseja-se apresentar o funcionamento do controle *override*, optou-se por um estado estacionário inicial com nível do tanque em 78%.

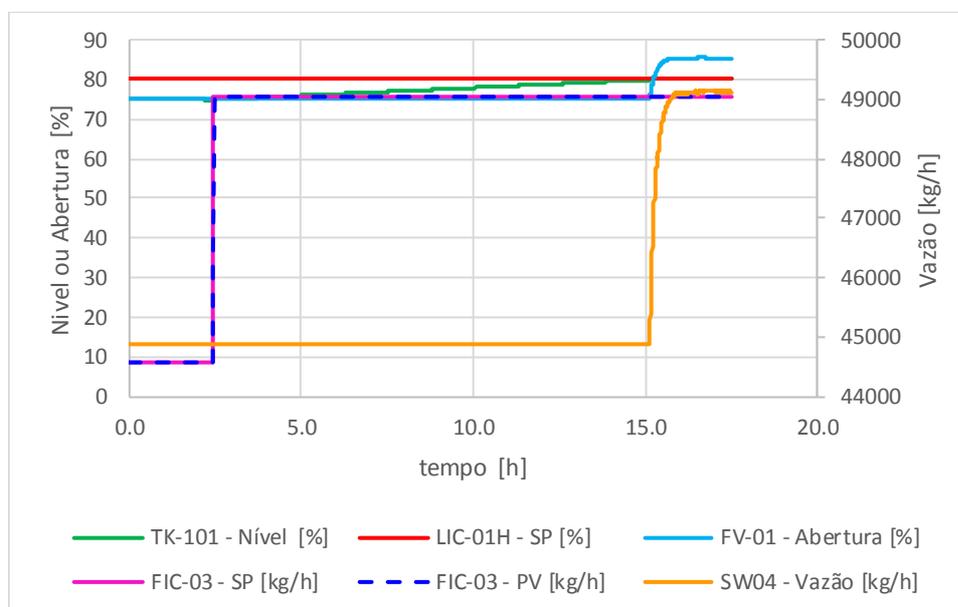


Figura 4- 2: Resposta a degrau na vazão de entrada da unidade - atuação do *override* de nível alto

O tanque de carga funciona como um pulmão, amortecendo as variações para a entrada da Coluna Esgotadora de H₂S. No gráfico da Figura 4- 2 nota-se um lento aumento do

nível do tanque, enquanto a vazão para a Esgotadora de H₂S (SW04) é mantida constante. Aproximadamente 12,5h depois do degrau, o nível do tanque chega ao seu limite de segurança (80%), e esta variável passa a controlar a abertura da válvula FV-01. A partir deste ponto, a vazão para a Esgotadora de H₂S aumenta para manter o nível do tanque. O nível do tanque estabiliza em 80%, evitando o transbordamento do mesmo.

No gráfico apresentado na Figura 4- 3, foi efetuado um degrau de -10% na vazão de carga da unidade, a partir de seu valor estacionário de 44580 kg/h. O comportamento é similar ao do caso anterior, onde o tanque é capaz de acomodar esta perturbação por algum tempo, mantendo a vazão SW04 constante. Quando o nível atinge o valor mínimo de 20%, passa a controlar a abertura da válvula FV-01, não permitindo que o nível do tanque baixasse mais, o que poderia causar problemas operacionais.

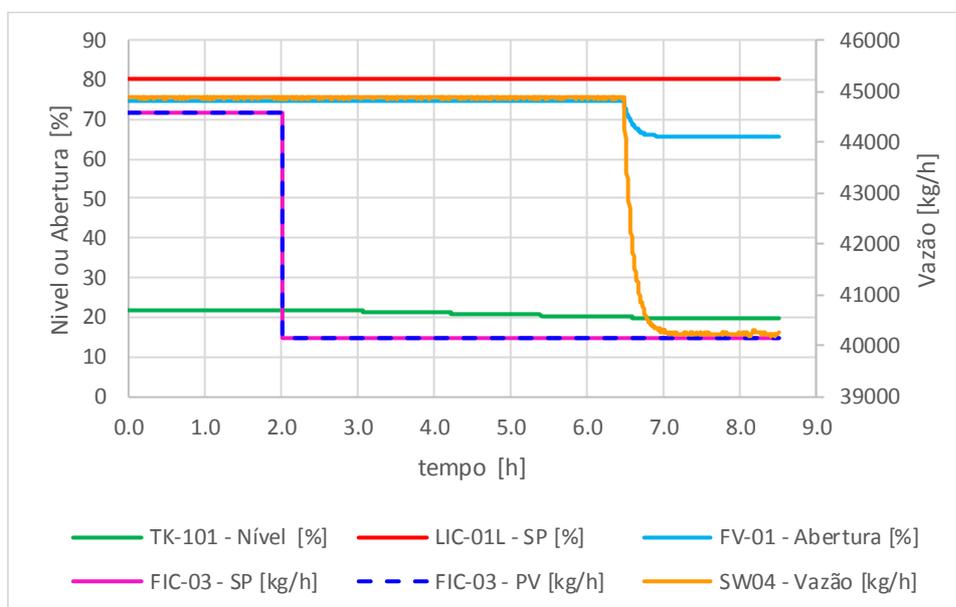


Figura 4- 3: Resposta a degrau na vazão de entrada da unidade - atuação do *override* de nível baixo

4.2.2 Controle de pressão do tanque - Resposta a degrau no set-point do controlador e na vazão de entrada

Neste exemplo foram realizadas as seguintes perturbações, em sequência, após o estabelecimento de um novo estado estacionário entre elas:

1 – degrau de +4500 kg/h na vazão de entrada do tanque, a partir do valor estacionário de 44580 kg/h. Degrâu de -4500 kg/h na vazão de entrada do tanque, retornando ao valor inicial de 44580 kg/h.

2 – degrau de +0,1 bar no set-point do controle de pressão do tanque.

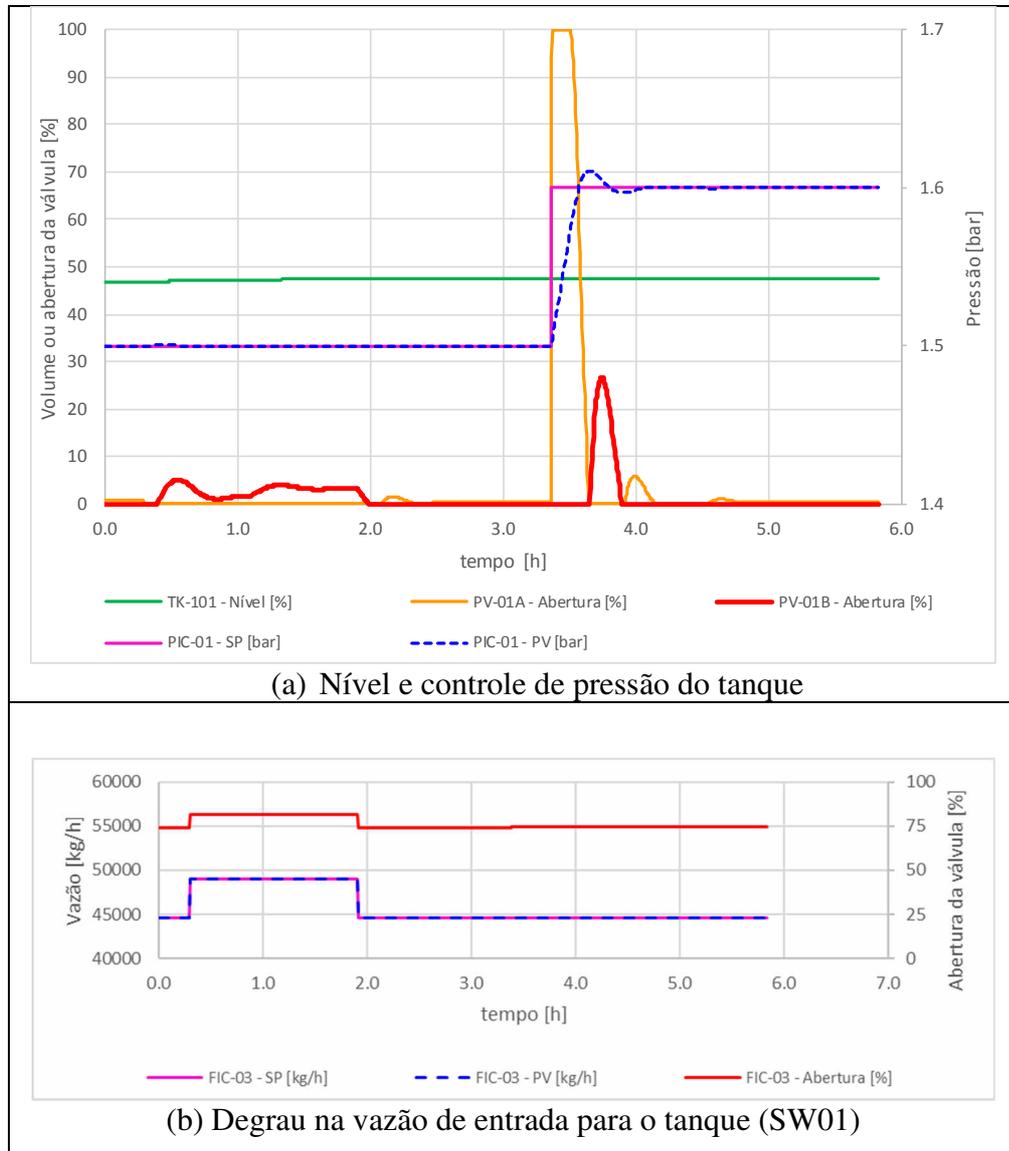


Figura 4- 4: Controle *split-range* de pressão do tanque

Analisando a Figura 4- 4 é possível observar a atuação do controle *split-range*. O controle admite gás através da PV-01A em caso de queda da pressão ou alivia gás pela PV-01B em caso de aumento da pressão, o que pode ser notado pela variação das aberturas das referidas válvulas. O controle atuou de forma satisfatória tanto na resposta à perturbação como na alteração de set-point.

4.2.3 Resposta a degrau no set-point do controlador de vazão para a Esgotadora de H₂S

Foi realizado um degrau de + 10% na vazão de carga da torre (Figura 4- 5a). No gráfico da Figura 4- 5b, observa-se a resposta do controle de razão adotado para a carga térmica do refeedor. A carga térmica do refeedor acompanha a vazão de carga para a coluna.

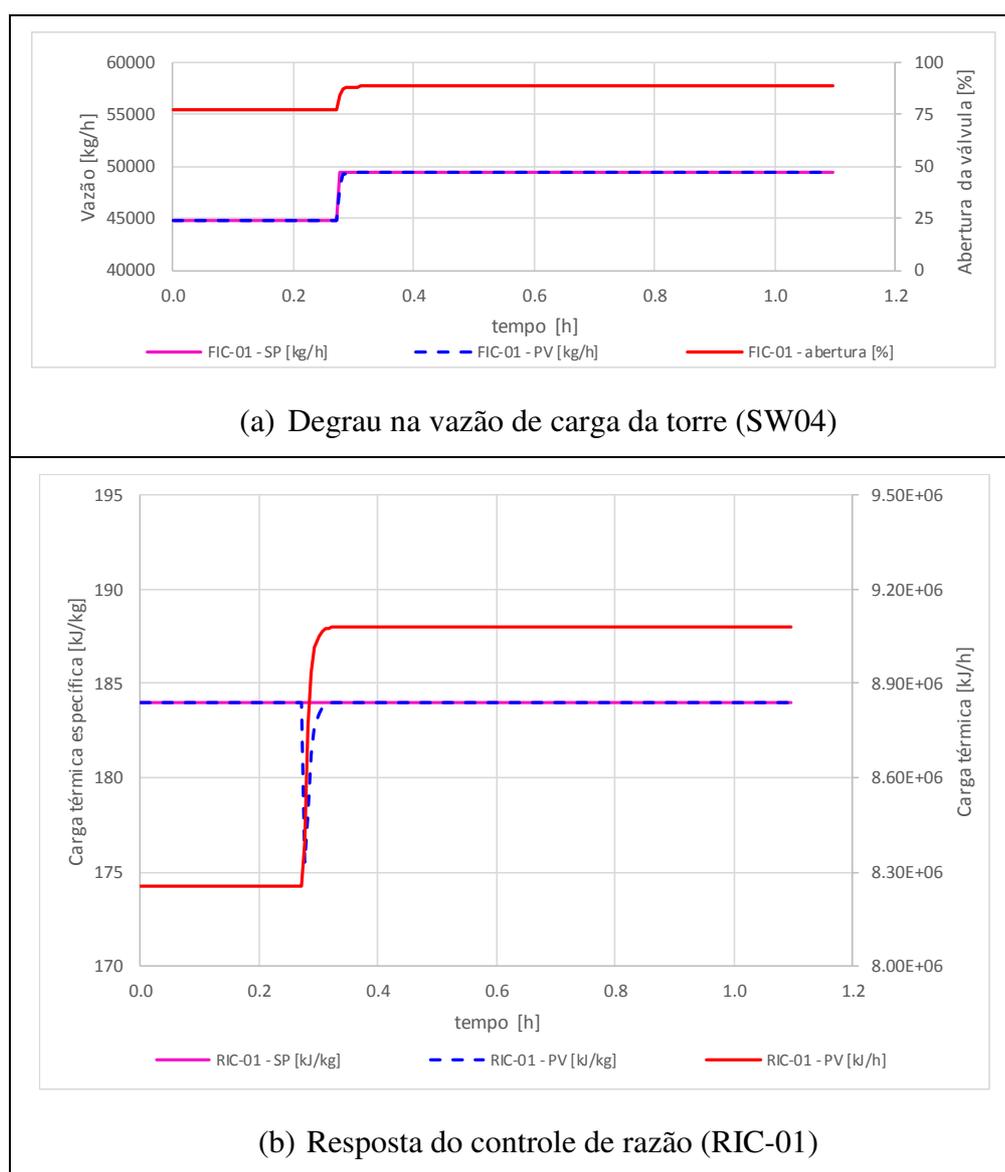


Figura 4- 5: Resposta a degrau na vazão para a coluna –Controlador de carga térmica do refeedor

No gráfico da Figura 4- 6, inicialmente, a recuperação de H₂S é de 79% e cai imediatamente com o aumento da vazão de carga, chegando a um valor mínimo de 71%. Volta a subir até o atingimento de um novo estado estacionário em 77%, cerca de 6 minutos

após a perturbação. No novo estado estacionário, a recuperação de H₂S é pouco menor no estado inicial, devido à ligeira variação (aumento) de pressão da torre, que atinge valores maiores no novo estado estacionário (Figura 4- 7).

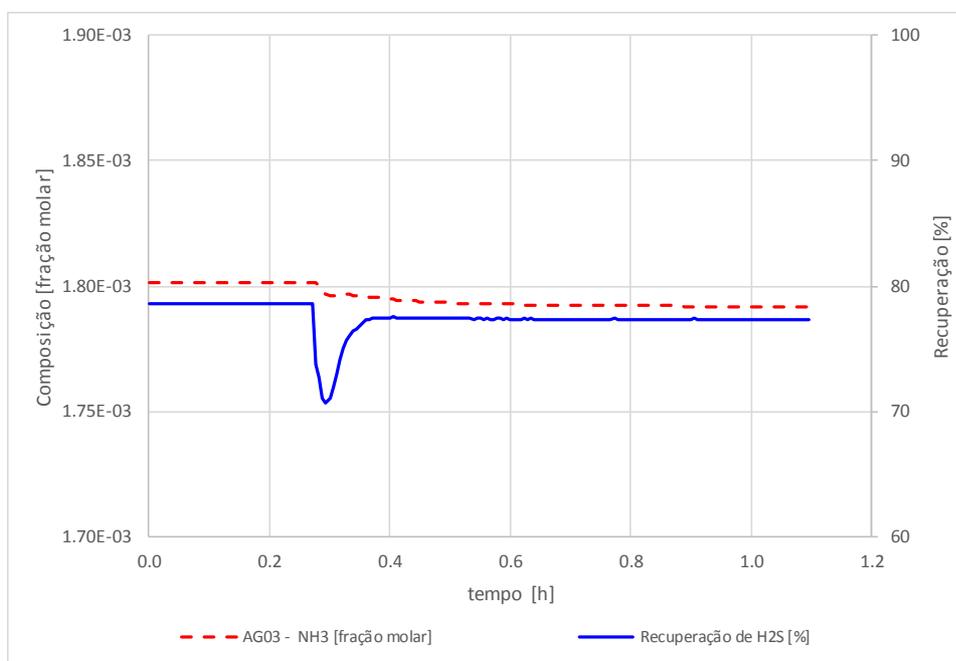


Figura 4- 6: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Variáveis de desempenho

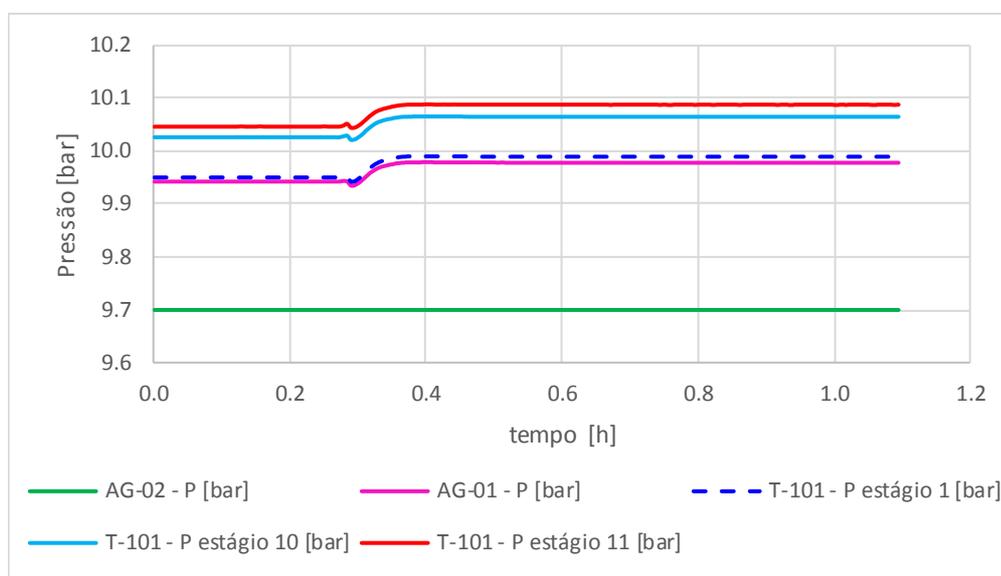


Figura 4- 7: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Perfil de pressão

No gráfico da Figura 4- 8, avaliou-se o perfil de temperatura da torre, observando-se a temperatura de topo (estágio 1), temperaturas de entrada e saída do refervedor (estágio 11 e

$T_{\text{refervedor}}$) e a temperatura do estágio sensível (estágio 5) identificado na etapa de análises de Superfície de Resposta.

As temperaturas dos estágios 1 e 5 são praticamente iguais à da carga da torre (SW04) e não se alteraram durante todo o processo, bem como a temperatura de saída do refervedor. A temperaturas de entrada do refervedor (estágio 11) apresentou uma pequena variação para menos, de forma semelhante à recuperação de H_2S . Este comportamento pode ser indicativo de uma forte relação entre esta variável, ou do diferencial de temperatura no refervedor, com a recuperação de H_2S , nas condições normais de operação.

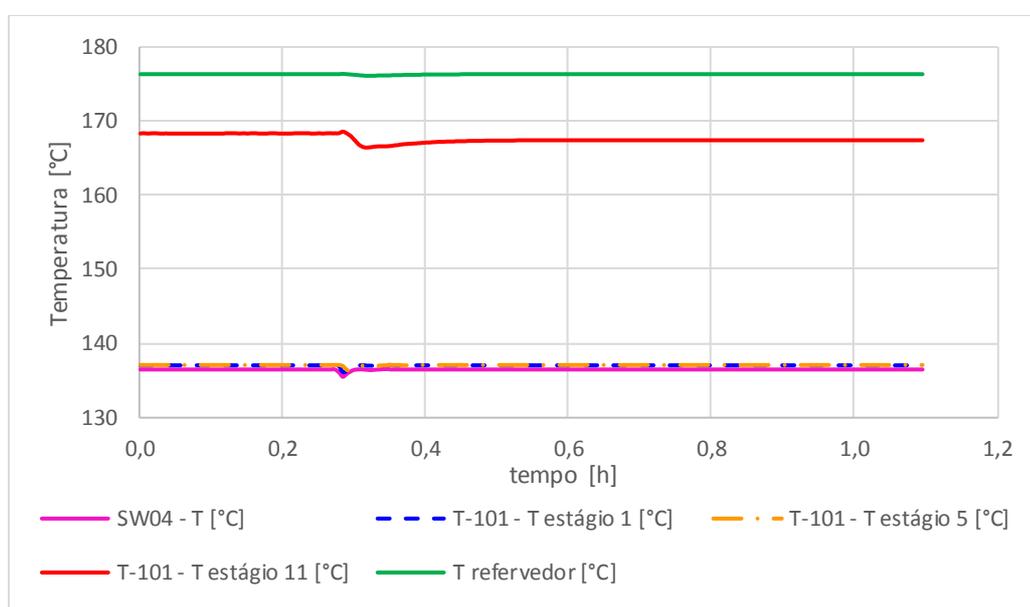


Figura 4- 8: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Perfil de temperaturas na coluna

Na Figura 4- 9, pode-se observar que, para manter a temperatura de 90°C no vaso de topo houve uma variação na abertura da válvula de controle de carga térmica para o condensador. Logo após o degrau, apesar da correção imediata do controle de razão, ajustando a carga térmica do refervedor em função da variação de carga para a coluna, nota-se um período inicial onde uma menor vazão de vapores estaria chegando ao topo da coluna, e por isso, ocorre uma redução na carga térmica do condensador. Em seguida, a temperatura tende a subir, e a válvula de controle abre até chegar ao novo estado estacionário, cerca de 7 minutos após a estabilização da vazão.

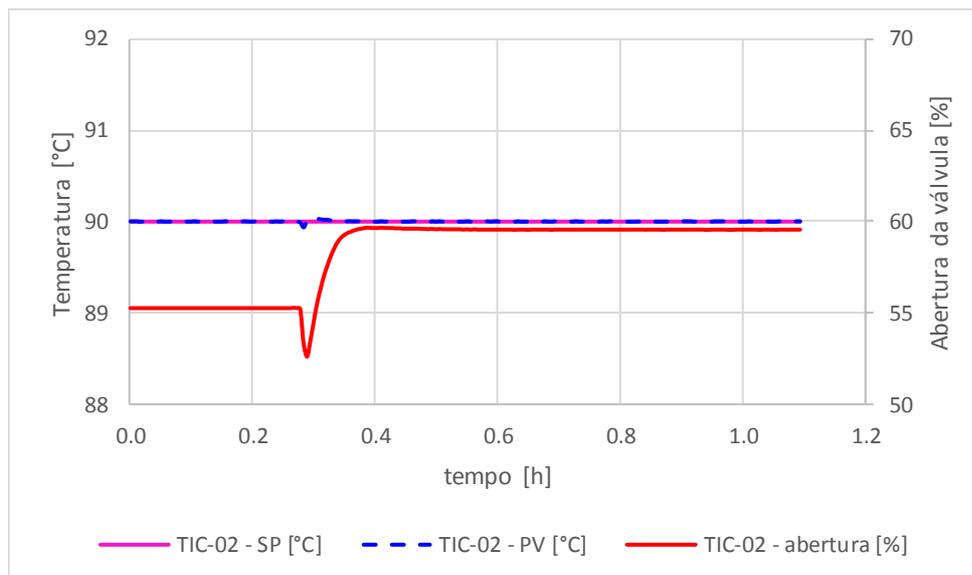


Figura 4- 9: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Temperatura do vaso de topo

Um comportamento muito similar ocorre com o nível do vaso de topo, apresentado na Figura 4- 10, e a pressão do vaso de topo (Figura 4- 11) já que a quantidade de líquido e vapor que chegam ao vaso é consequência da etapa de condensação. O controle de nível do fundo funciona conforme esperado (Figura 4- 12).

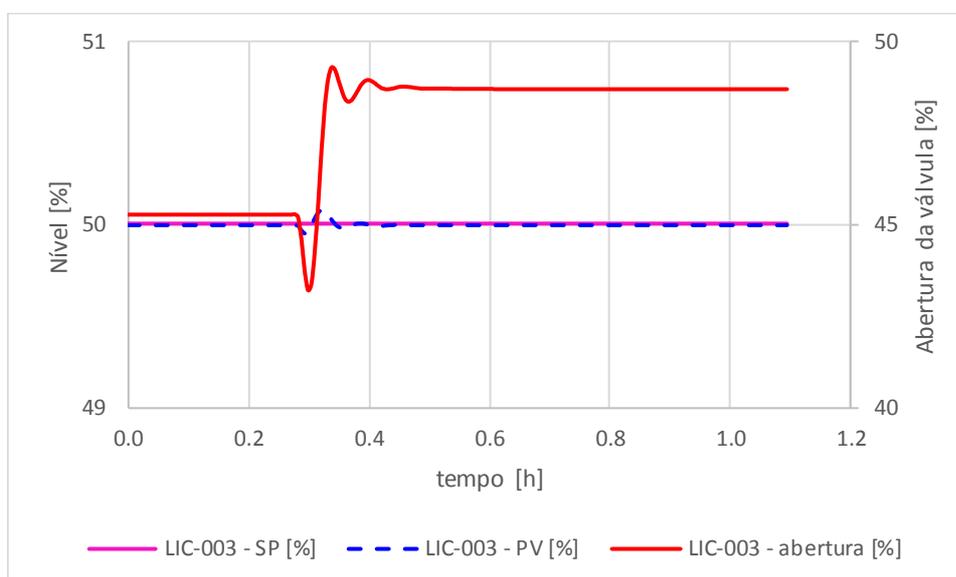


Figura 4- 10: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Nível do vaso de topo

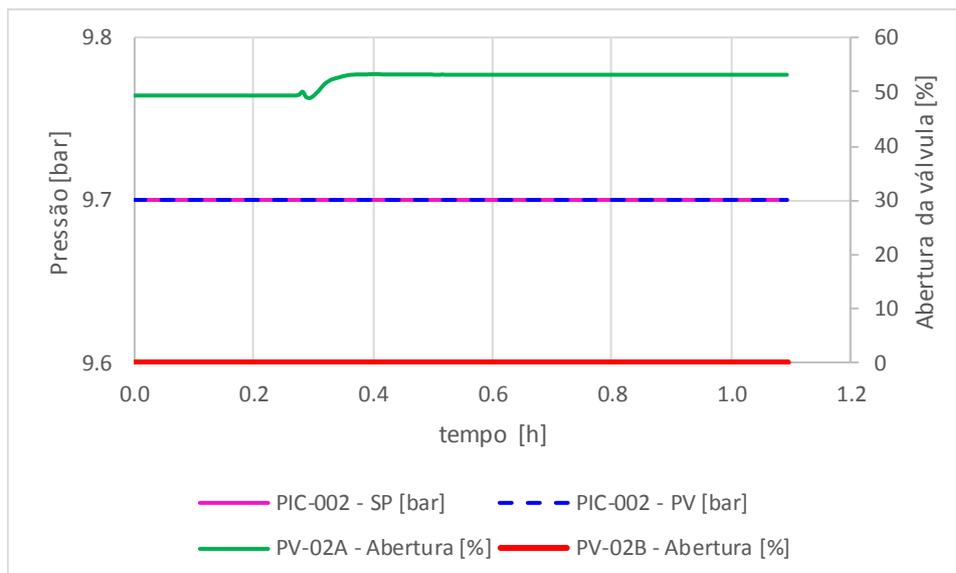


Figura 4- 11: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Pressão do vaso de topo

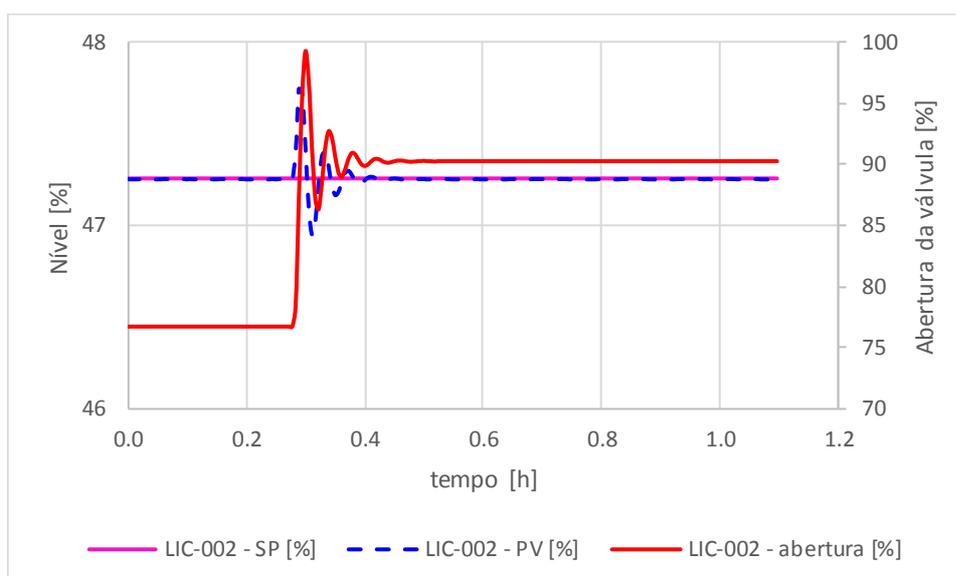


Figura 4- 12: Resposta a degrau na vazão para a coluna – Nível do fundo da coluna

Em resumo, o controle de razão age de forma satisfatória frente a perturbações na vazão de carga da coluna. Uma ressalva é em relação ao fato de que variações da vazão de carga podem levar a variações pequenas na pressão de topo da coluna, mas que tem influência na recuperação de H_2S . Esse efeito pode ser importante quando se está operando muito próximo ao limite requerido de recuperação H_2S .

4.2.4 Resposta a degrau no set-point do controlador da temperatura de carga para a Esgotadora de H₂S

- Caso 1: Nesta análise foram realizados três degraus de +1°C na temperatura de carga da coluna Esgotadora de H₂S, sempre aguardando o estado estacionário antes de um novo degrau. Ao final, um novo degrau de +0,4°C (Figura 4- 13a).

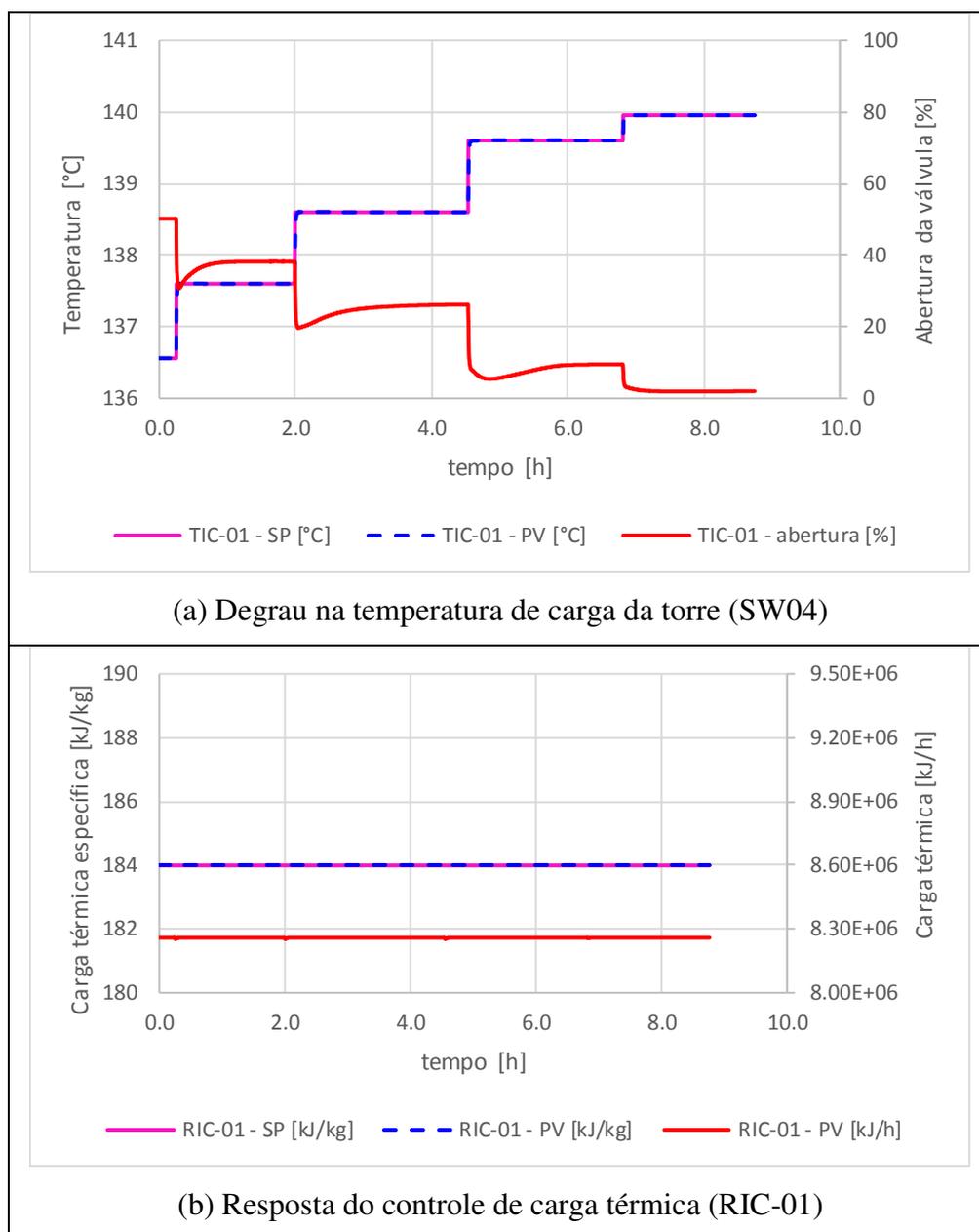


Figura 4- 13: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Controle de carga térmica

A Figura 4- 13b, mostra que, como esperado, o controle de razão de carga térmica do refeedor por vazão de carga se mostra inalterado durante todo o processo, já que não é afetado pela variável temperatura de carga.

O gráfico da Figura 4- 14 mostra o comportamento das temperaturas nos estágios 1, 5, 10 e 11 da coluna e do refeedor. E na Figura 4- 15 são apresentadas as variáveis de performance da coluna. Pode-se notar alguns comportamentos interessantes. Logo após o primeiro degrau, a temperatura dos estágios 1 e 5 e de saída do refeedor sofrem um pequeno aumento de cerca de 1°C, apenas acompanhando o aumento de temperatura da carga da torre. O estágio 11 aumenta cerca de 5°C e o estágio 10, cerca de 12°C. Um novo estado estacionário só é atingido cerca de 35 minutos após a perturbação. No segundo degrau, o mesmo comportamento se repete. Nesses dois degraus, a torre atinge um novo estado estacionário estável. A recuperação de H₂S sai de 78% para 92%, enquanto a concentração de NH₃ no gás ácido aumenta ligeiramente. Neste caso, percebe-se que a temperatura dos estágios 10 e 11 tem relação direta com a recuperação de H₂S.

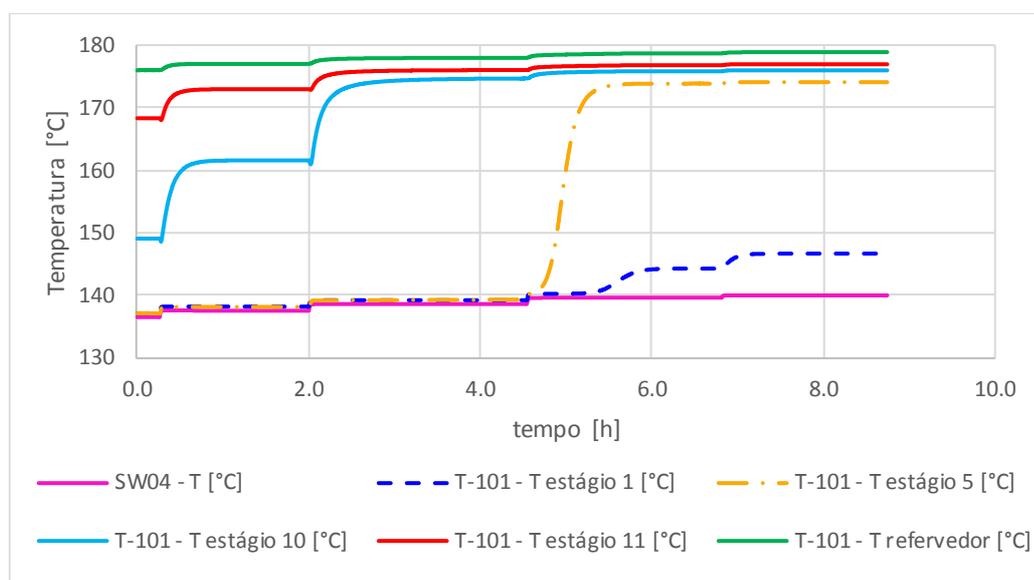


Figura 4- 14: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Perfil de temperatura na coluna

Após cerca de 10 minutos do terceiro degrau, a temperatura do estágio 5 começa a subir rapidamente, passando de 140°C para 175°C em cerca de 1h. Aproximadamente depois deste tempo, a temperatura do estágio 1 também começa a subir, passando de 140°C para 145°C. A recuperação de H₂S chega a 93,5%. O teor de NH₃ no gás ácido aumenta de 0,2% para 0,32% molar, praticamente no mesmo tempo da temperatura do estágio 1. Neste ponto, a torre já está no limite operacional. Com o último degrau, a temperatura dos estágios inferiores

e do estágio 5 já não se alteram, mostrando que após o limite operacional, elas não são sensíveis à condição operacional da coluna. Apenas a temperatura do estágio 1 aumenta e com ela, a concentração de NH_3 no gás ácido, que ultrapassa o limite recomendado de 0,5% molar. A recuperação de H_2S também não se altera, mantendo-se no valor máximo que é obtido no limite operacional da coluna.

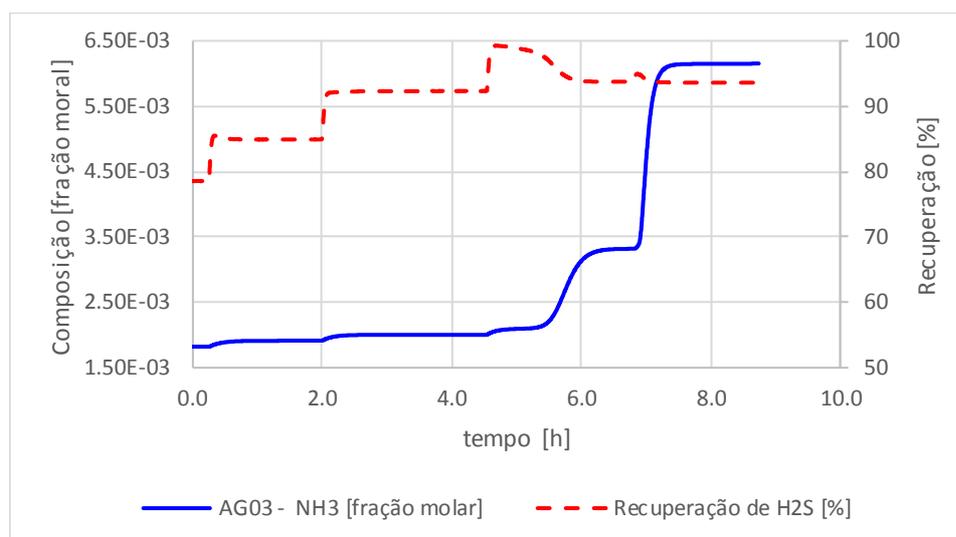


Figura 4- 15: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1)– Variáveis de desempenho

Analisando o comportamento da temperatura no vaso de topo da coluna, na Figura 4-16, nota-se que o controle foi satisfatório em todos os degraus aplicados, mantendo a temperatura em 90°C , mas a válvula de controle passou de uma abertura de 55% para 94%, uma variação significativamente grande para uma variação pequena na temperatura de carga, indicando um enorme aumento da vazão de vapores no topo da coluna. A maior parte do aumento da abertura da válvula foi observado no último degrau. Este comportamento é exatamente o comportamento descrito em seções anteriores como “ferver a torre”.

Os gráficos de controle de nível do vaso de topo (Figura 4- 17) e de pressão do vaso de topo (Figura 4- 18) também mostram o efeito de uma grande vazão chegando ao topo da coluna, pela análise das aberturas das válvulas de controle. Nota-se que uma condição de operação como esta poderia chegar a atolar o vaso de topo, podendo causar maiores transtornos operacionais.

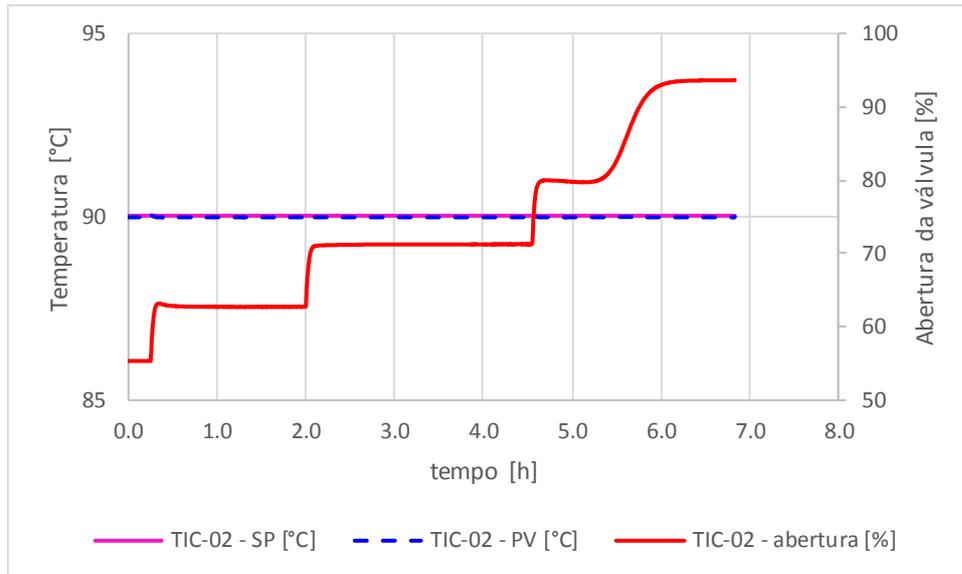


Figura 4- 16: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1)– Controle de temperatura do vaso de topo

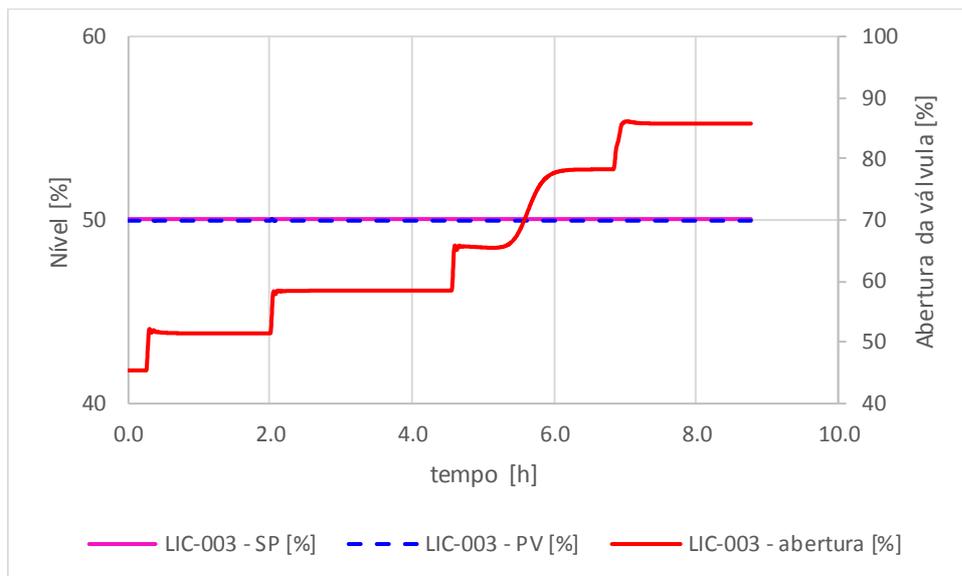


Figura 4- 17: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Controle de nível do vaso de topo

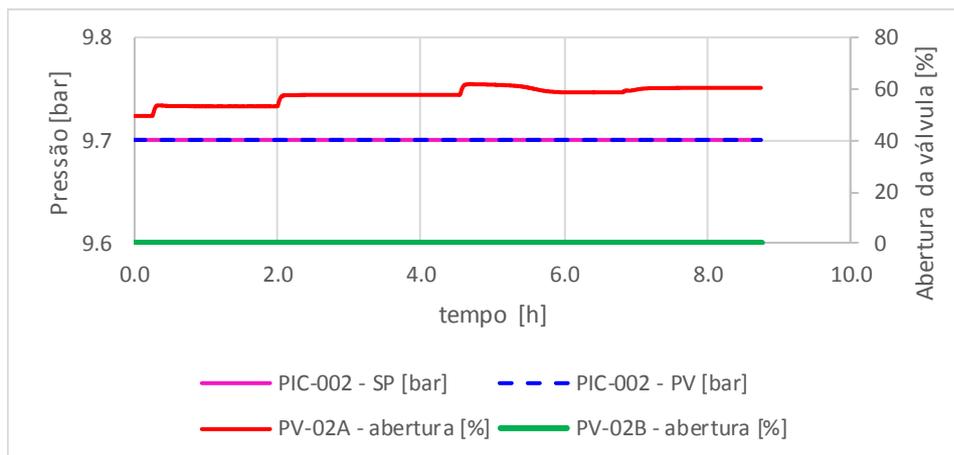
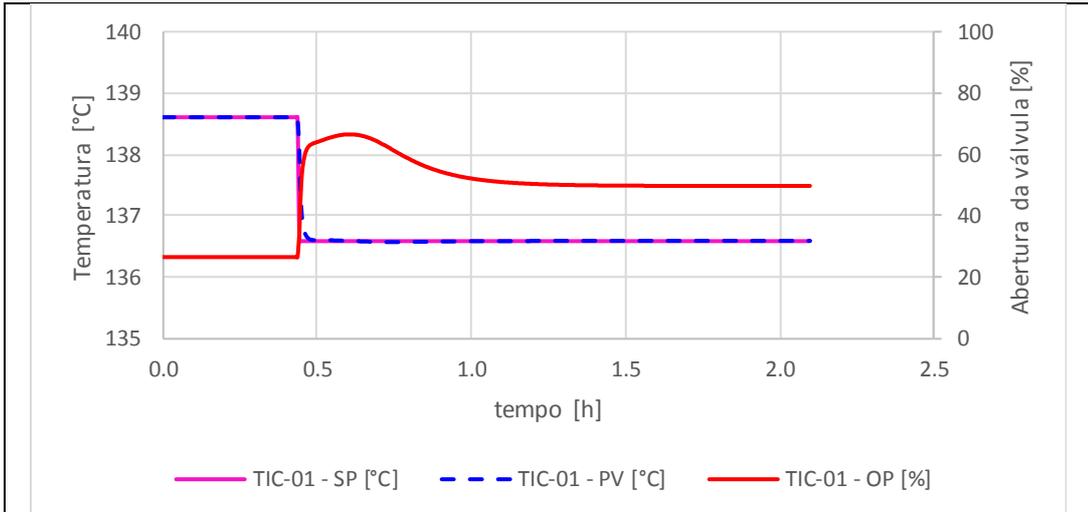


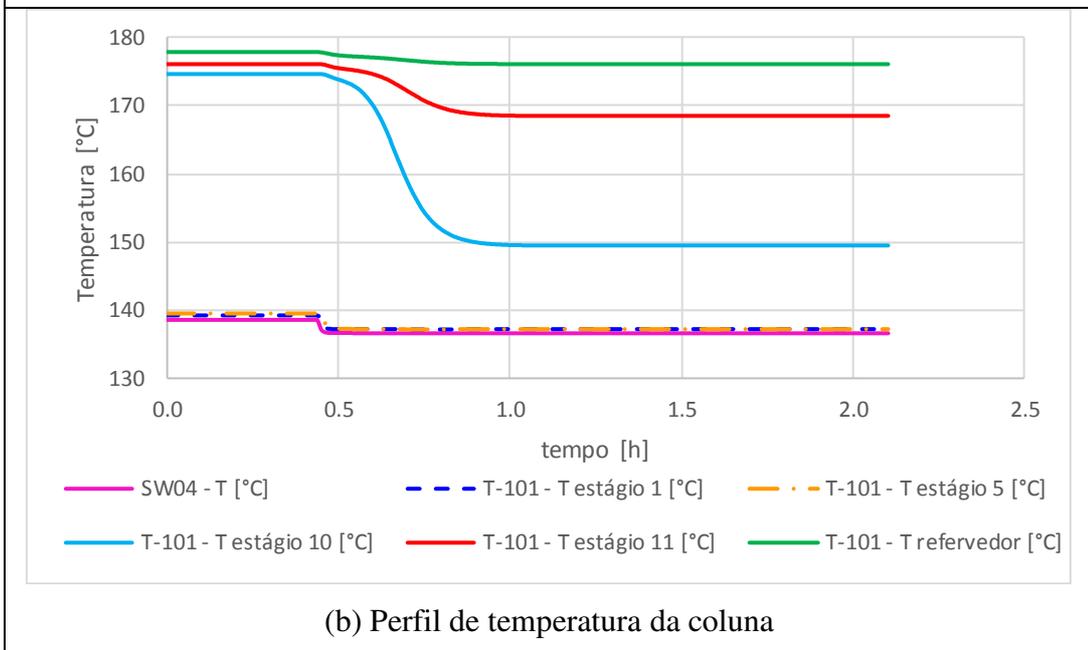
Figura 4- 18: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 1) – Controle da pressão do vaso de topo

Assim, confirma-se que a estratégia de controle da torre apenas por uma razão carga térmica/vazão de carga só é eficaz para perturbações da vazão de carga. Neste tipo de coluna, existem outras perturbações que tem forte efeito sobre o ponto de operação, como a temperatura de carga, e devem ser consideradas na estratégia de controle. De modo geral, existe um intertravamento na coluna Esgotadora de H_2S , que desvia o gás ácido da URE em caso de temperatura alta no topo da coluna, sendo apenas uma estratégia de proteção da URE, sem ação sobre as condições operacionais da unidade de águas ácidas.

- Caso 2: Analogamente, realizou-se um degrau de $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ na temperatura de carga da coluna para avaliar o impacto em uma possível perda da especificação da recuperação de H_2S (Figura 4- 19a). Os gráficos de perfis de temperatura na coluna e de performance são apresentados nas Figura 4- 19b e Figura 4- 20. Nota-se que uma redução de apenas 2°C na temperatura de carga faz a recuperação de H_2S cair de 92% para 79%, totalmente fora do mínimo requerido de 90%. A temperatura no 1° e 5° estágio da coluna acompanham a temperatura de carga. Já a temperatura dos estágios 10 e 11 caem rapidamente em alguns minutos. O diferencial de temperatura no refeedor passa de $1,9^{\circ}\text{C}$ para $7,7^{\circ}\text{C}$.



(a) Degrau na temperatura de carga da torre (SW04)



(b) Perfil de temperatura da coluna

Figura 4- 19: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 2) – Perfil de temperatura na coluna

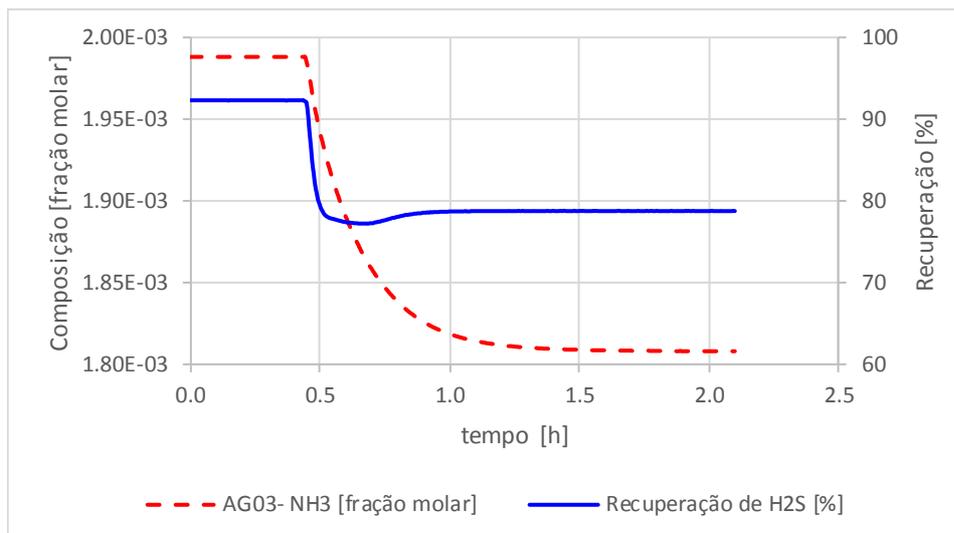


Figura 4- 20: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna (Caso 2) – Variáveis de desempenho

4.2.5 Resposta a degrau no set-point do controlador de razão carga térmica do refeedor – carga da coluna Esgotadora de H₂S

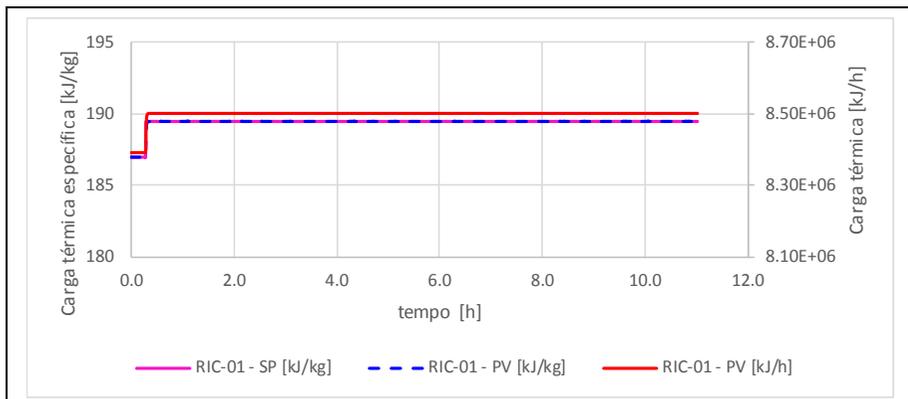
- Caso 1: Foram realizadas duas alterações no set-point do controlador de razão. No primeiro caso (Caso 1a), foi realizado um degrau de +1,3% a partir do valor inicial de 184 kJ/kg. No segundo (Caso 1b), foi realizado um degrau de +2,5% a partir do valor inicial de 184 kJ/kg, e após o estado estacionário, um novo degrau de +0,5%.

Os resultados são apresentados nas figuras a seguir e foram colocados lado a lado. É interessante notar que, de modo geral, o degrau de +1,3% levou a coluna a um novo estado estacionário provavelmente próximo ao ponto de operação limite, mas ainda sem transtornos operacionais. Na Figura 4- 21b nota-se que apenas a temperatura do estágio 5 sofre variação importante. Apesar de a variação ser muito grande, ocorre lentamente, levando várias horas para atingir o novo estado estacionário. Já a recuperação de H₂S passou de 90% para 94% logo que o degrau foi aplicado e a concentração de NH₃ no gás ácido não sofre alteração (Figura 4- 22a). Analisando a Figura 4- 23a, nota-se uma pequena abertura da válvula de controle de pressão da coluna, o que sugere que a coluna não está “fervendo”. O mesmo comportamento é observado no controle de temperatura do vaso de topo da coluna (Figura 4- 24a).

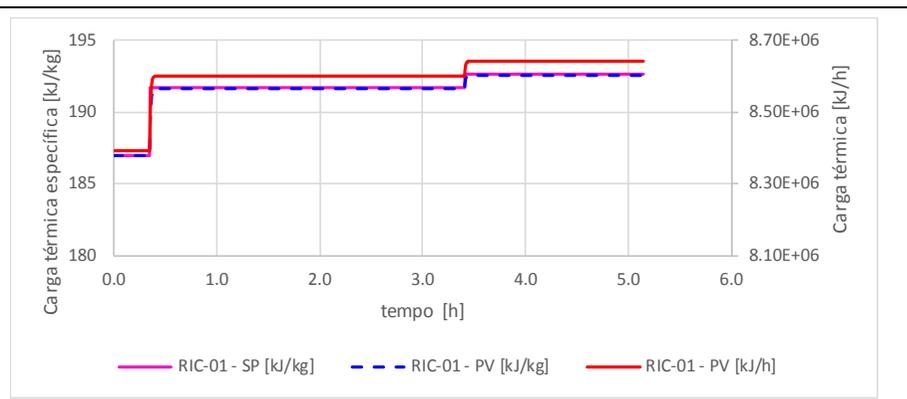
Por outro lado, na sequência de degraus, a temperatura do estágio 5 aumenta de forma muito mais rápida, mas ainda assim levando cerca de 1h para atingir o novo estado estacionário (Figura 4- 21c). Só após este tempo, a temperatura do estágio 1 começa a

aumentar, saindo de 138°C para 143°C ao final do 1º degrau e chegando a 146°C ao final do 2º. O teor de NH₃ no gás ácido só é afetado quando a temperatura do estágio 1 aumenta, chegando ao valor limite de 0,5% molar. A válvula de controle da temperatura do vaso de topo (Figura 4- 24b) apresenta um pequeno aumento logo que o degrau é aplicado e um aumento maior quando a temperatura do estágio 1 começa a aumentar. No 2º degrau, a abertura da válvula atinge 100%, não sendo possível atingir o valor de controle. A temperatura do vaso de topo estabiliza em 92°C, o que indica uma grande quantidade de vapores no topo da coluna e que a coluna “ferveu”. Como a alteração da temperatura do vaso de topo é bem pequena, a alteração na abertura da válvula de controle de pressão é também pequena e se estabelece num valor ligeiramente superior ao inicial.

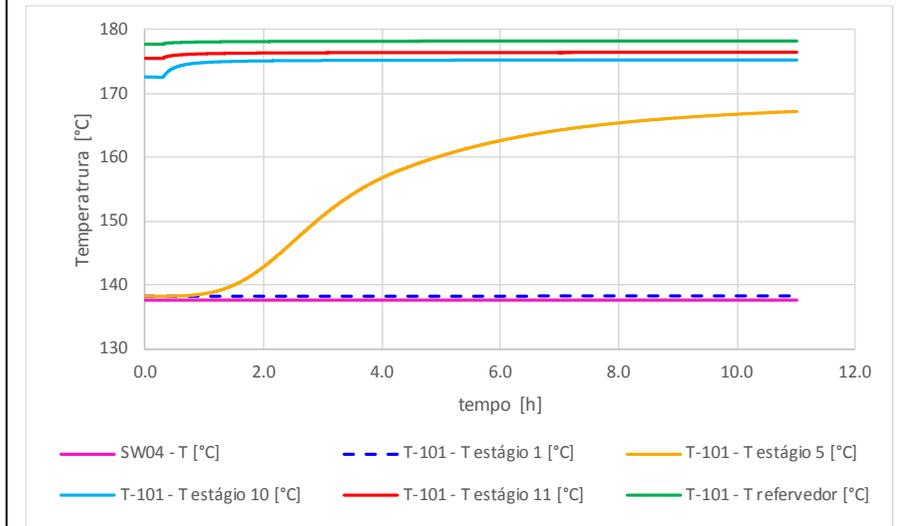
Fazendo-se uma comparação, observa-se que a resposta do sistema às perturbações na temperatura de carga da coluna é muito mais rápida e causa mais instabilidade à operação da coluna. Perturbações na carga térmica do refuldador causam efeitos lentamente mesmo quando chega a “ferver” a torre.



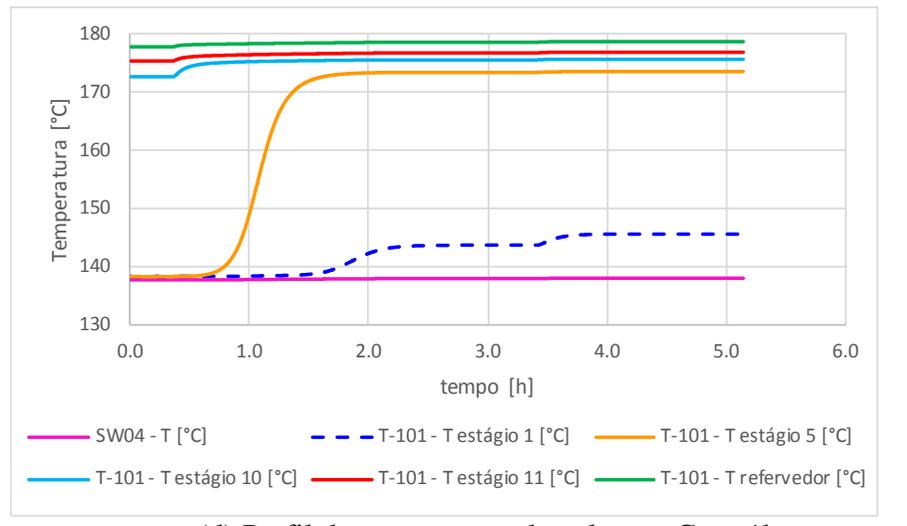
(a) Caso 1a- Degrau de +1% no set-point do controle de razão RIC-01



(c) Caso 1b -Sequencia de degraus no set-point do controle de razão RIC-01 - +2,5%, +0,5%

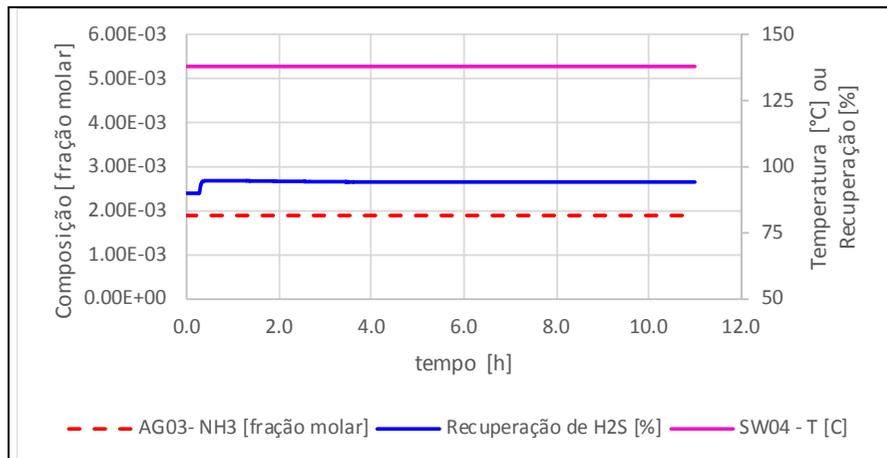


(b) Perfil de temperatura da coluna – Caso 1a

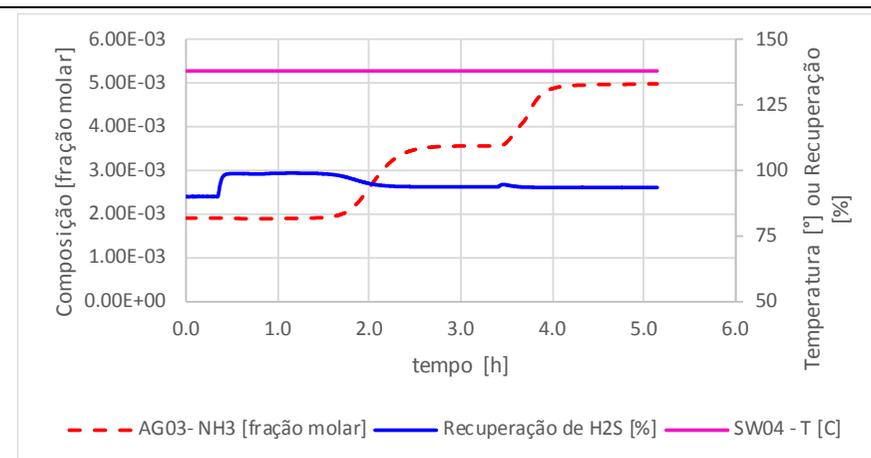


(d) Perfil de temperatura da coluna – Caso 1b

Figura 4- 21: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Perfil de temperatura na coluna

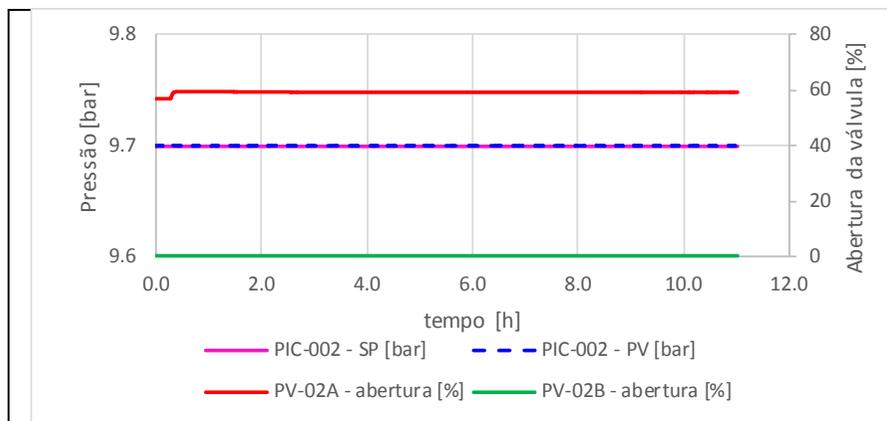


(a) Variáveis de desempenho – Caso 1a

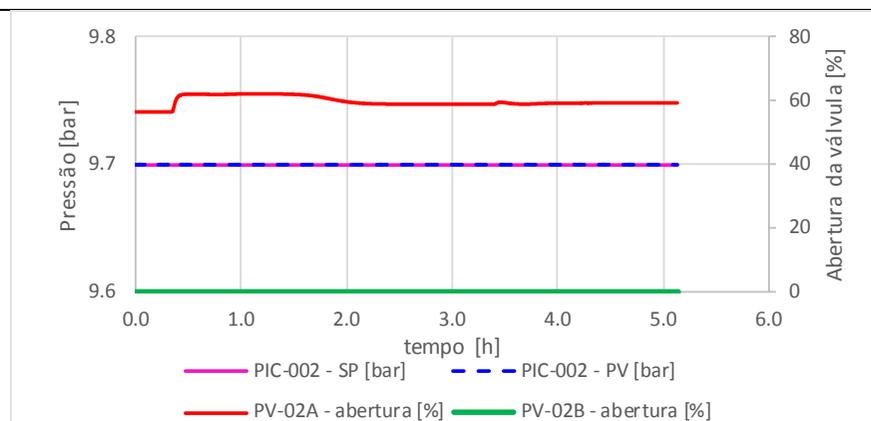


(b) Variáveis de desempenho – Caso 1b

Figura 4- 22: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Variáveis de desempenho



(a) Controle de pressão do vaso de topo – Caso 1a



(b) Controle de pressão do vaso de topo – Caso 1b

Figura 4- 23: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Controle de pressão do vaso de topo

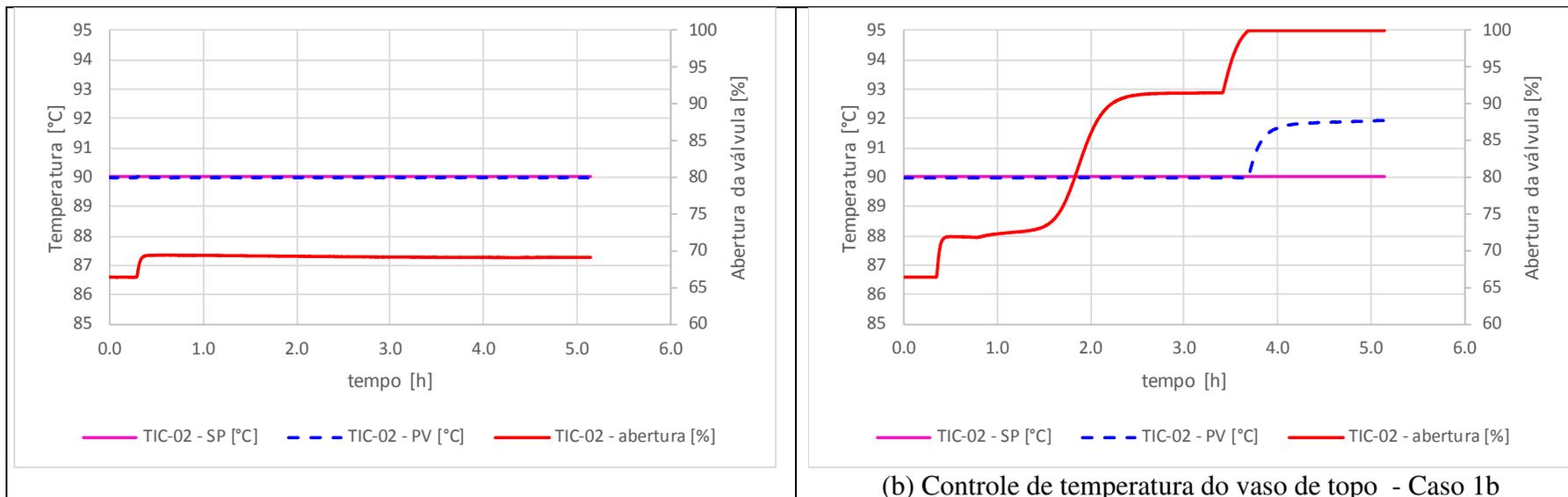


Figura 4- 24: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 1) – Controle da temperatura do vaso de topo

- Caso 2: De forma similar, aplicou-se um degrau de -2% no set-point do controlador de razão.

Analisando a resposta do perfil de temperatura na coluna, nota-se que, neste caso, as temperaturas dos estágios 10 e 11 é que se alteram (Figura 4- 25). A recuperação de H₂S passa de 92% para 85%, uma queda significativa, e o teor de NH₃ se mantém inalterado (Figura 4- 26).

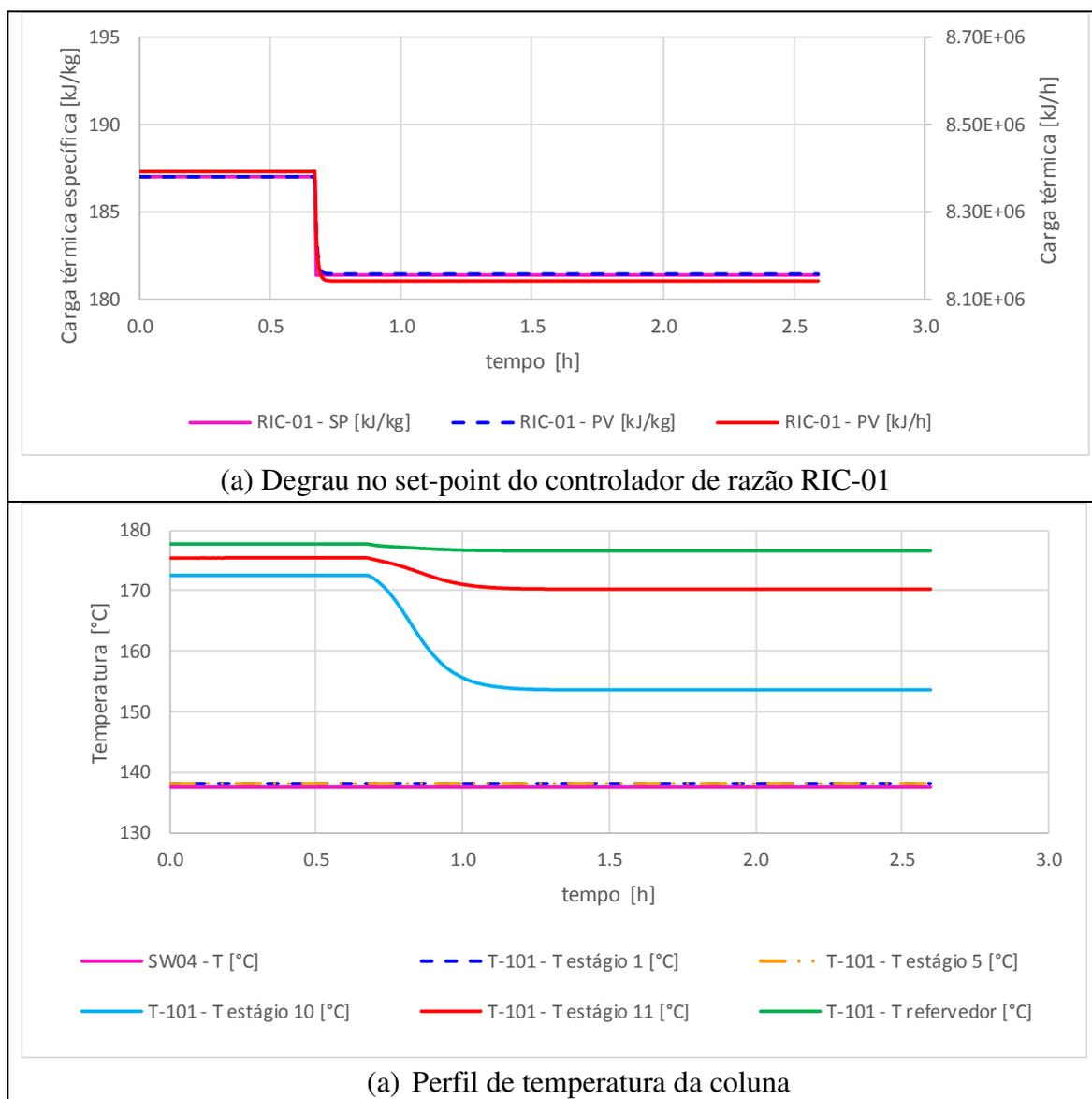


Figura 4- 25: Resposta a degrau na carga térmica do rebovedor (Caso 2) – Perfil de temperatura na coluna

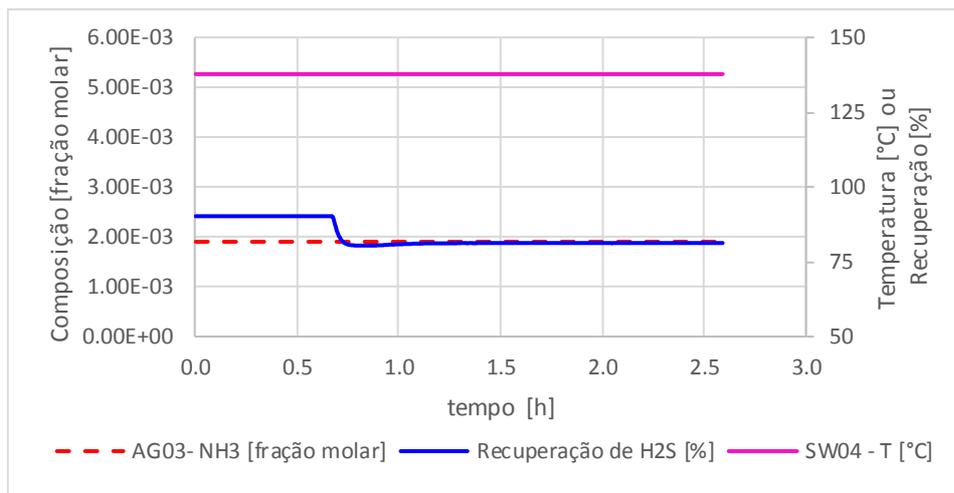


Figura 4- 26: Resposta a degrau na carga térmica do refeedor (Caso 2) – Variáveis de desempenho

4.2.6 Resposta a degrau no set-point do controlador de pressão do vaso de topo da coluna Esgotadora de H_2S

Para avaliar a resposta do processo a perturbações na pressão de operação da coluna Esgotadora de H_2S foram executadas as seguintes perturbações no set-point do controlador de pressão do vaso de topo, como apresentado na Figura 4- 27:

- Degrau de -0,2bar, levando a pressão do topo de 9,7 bar para 9,5 bar;
- Após atingido o estado estacionário, degrau de +0,4 bar, levando à pressão de 9,9 bar;

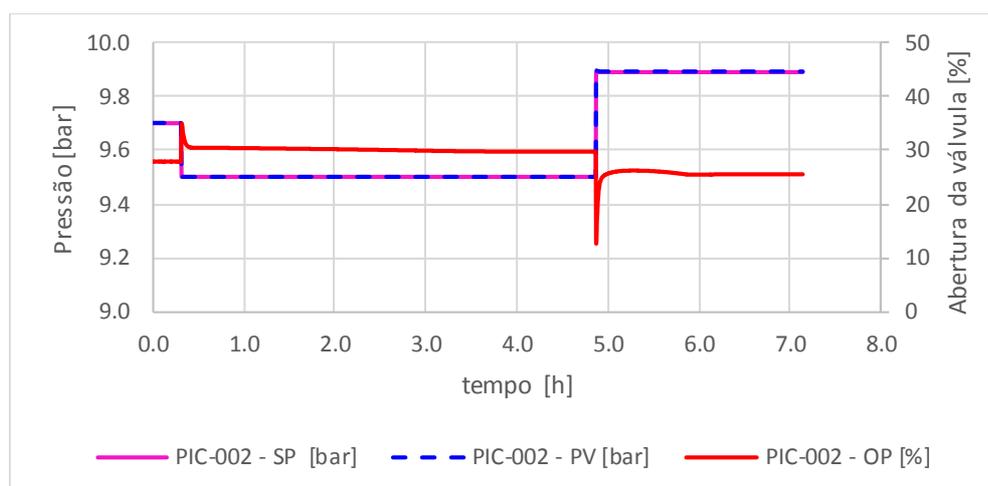


Figura 4- 27: Degraus no set-point do controlador de pressão do vaso de topo

A resposta do perfil de temperatura da coluna ao primeiro degrau(Figura 4- 28a) é muito semelhante à obtida na perturbação de set-point do controlador de razão de carga

térmica do refeedor. A redução da pressão leva a um rápido aumento da temperatura do estágio 5, passando de 138°C para 172°C em um intervalo de pouco mais de uma hora.

Após este período, a temperatura do estágio 1 aumenta, chegando perto de 140°C, e juntamente aumenta o teor de NH₃ no gás ácido (Figura 4- 28b), mas sem atingir valores limites. A recuperação de H₂S apresenta um aumento, de 90% para 94%.

Quando da aplicação do segundo degrau, aumentando a pressão de operação, as temperaturas dos estágios 5, 10 e 11 caem significativamente, e a recuperação de H₂S atinge valores baixos, próximos a 84%. O teor de NH₃ no gás ácido é ligeiramente menor que no estado estacionário inicial.

Na Figura 4- 29 nota-se que a redução da pressão, no primeiro degrau, levou a válvula de controle de temperatura de topo a uma abertura de 75%, indicando um aumento na quantidade de vapores no topo da coluna e que a mesma está mais próximo ao ponto limite de operação.

Pode-se dizer que pequenas variações da pressão levam a alterações significativas no perfil de temperatura da coluna e, em consequência, na recuperação de H₂S, sendo uma variável importante na avaliação do processo.

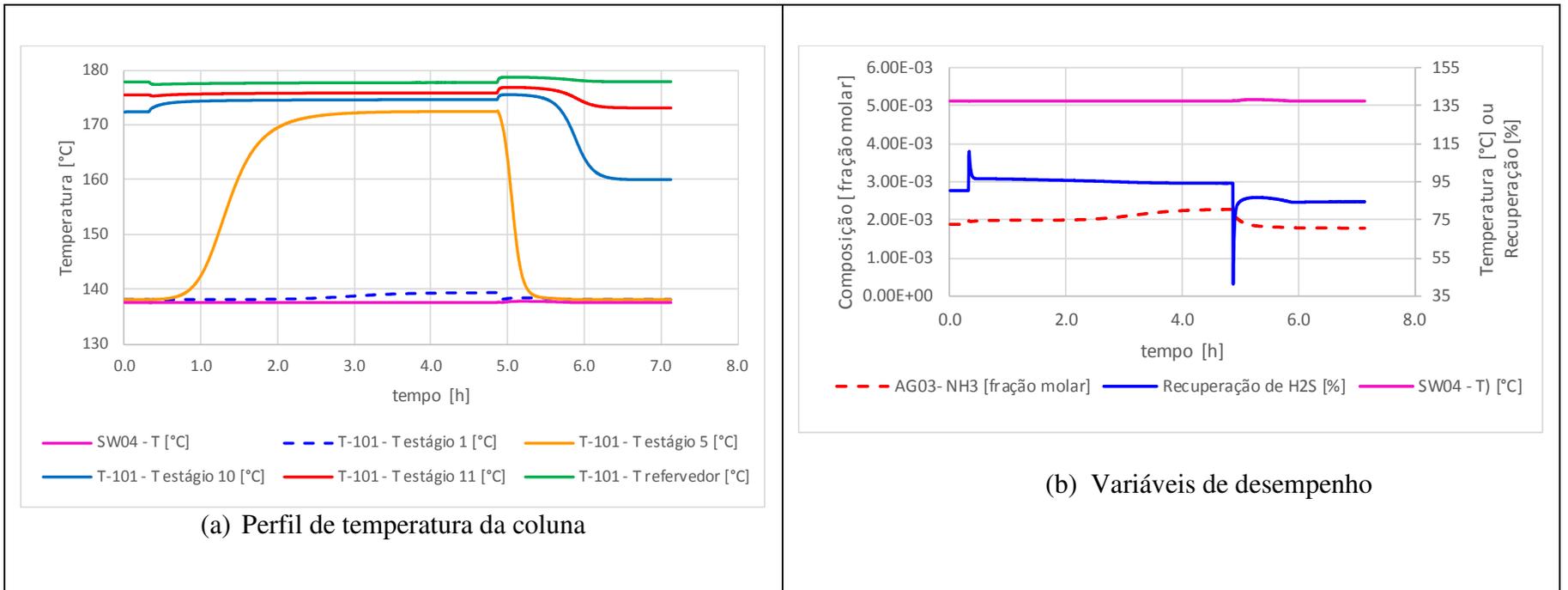


Figura 4- 28: Resposta a degrau na pressão de operação – (a) Perfil de temperatura e (b) Variáveis de desempenho

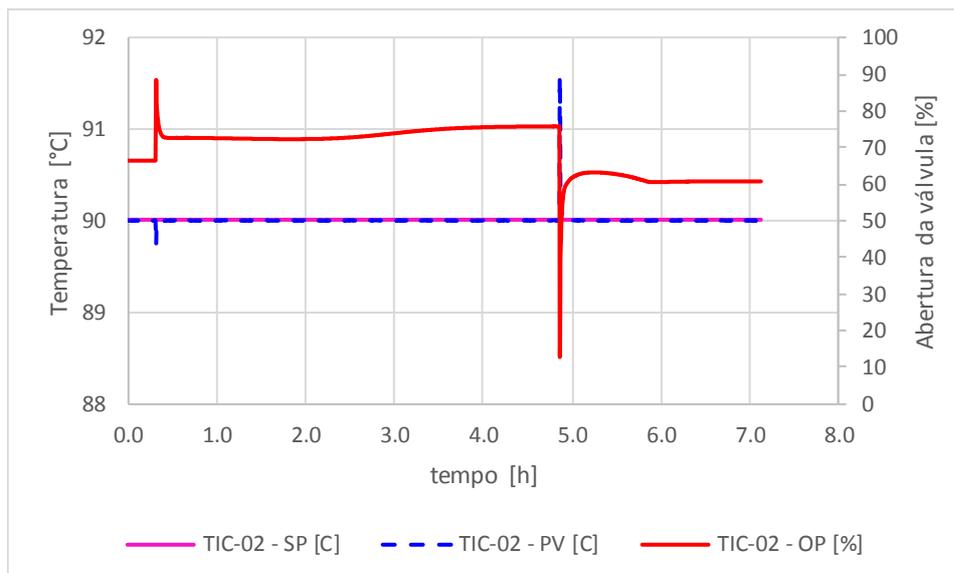


Figura 4- 29: Resposta a degrau na pressão de operação – Controle de temperatura do vaso de topo

4.2.7 Resposta a degrau na concentração de NH_3 na entrada da unidade

Foi realizado um degrau na concentração de NH_3 na corrente de entrada do tanque de carga, variando esta concentração de 7000 ppm molar para 2000 ppm molar. A concentração de H_2S foi alterada para 1500 ppm molar, para manter a relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ em 0,75. Neste caso, o objetivo é observar o impacto de alterações da concentração de contaminantes na carga sobre as variáveis operacionais da coluna.

As Figura 4- 30a e b apresentam as entradas chamadas fatores dos modelos SR. Os fatores pressão da coluna Esgotadora de H_2S e o diferencial de temperatura entre a carga e o fundo da coluna variaram muito pouco, podendo-se considerar essa variação desprezível frente à variação de composição. Os fatores razão de carga térmica do refeedor por vazão de carga para a coluna e a relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ foram mantidos constantes.

O que pode-se observar nos resultados das **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 4- 32 é que a mudança na composição da carga ocorre de forma lenta, porque o tanque de carga tem um tempo de residência de 24h. Foram necessárias quase 40h para atingir o novo estado estacionário, após o degrau na concentração de NH_3 na corrente SW01. Nesse novo conjunto de condições de entrada, apesar de mantido o set-point do controlador de razão RIC-01, houve um certo esfriamento da coluna, evidenciado pela redução de temperatura do estágio 10 em cerca de 2°C , acompanhado de uma redução absoluta de 4% na recuperação de H_2S (Figura 4- 32). A concentração de NH_3 no gás ácido

também atinge um valor bem mais baixo, o que era esperado, já que se tem uma quantidade bem menor deste componente na carga da unidade.

O controle de temperatura do vaso de topo mantém a temperatura controlada no set-point de 90°C, mas pela nova abertura da válvula nota-se a redução das vazões no topo da coluna (Figura 4- 33).

Assim, uma alteração na concentração da carga da unidade pode levar o processo a uma perda de eficiência na remoção de H₂S, que só seria detectada por análises de laboratório.

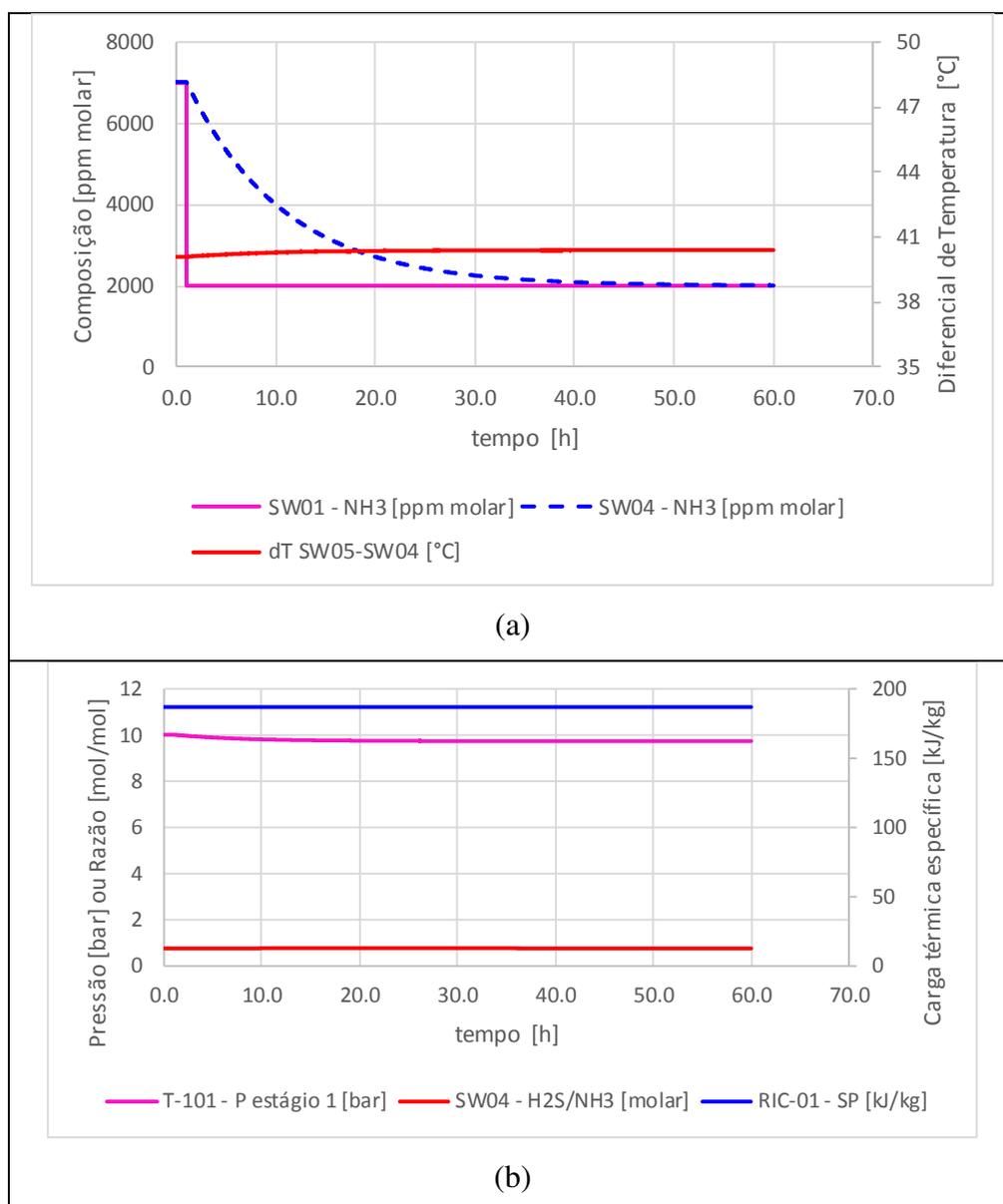


Figura 4- 30: Resposta a degrau na concentração de NH₃ na entrada da unidade – Fatores do Modelo SR (a) F3 e F4 (b) F1, F2 e F5

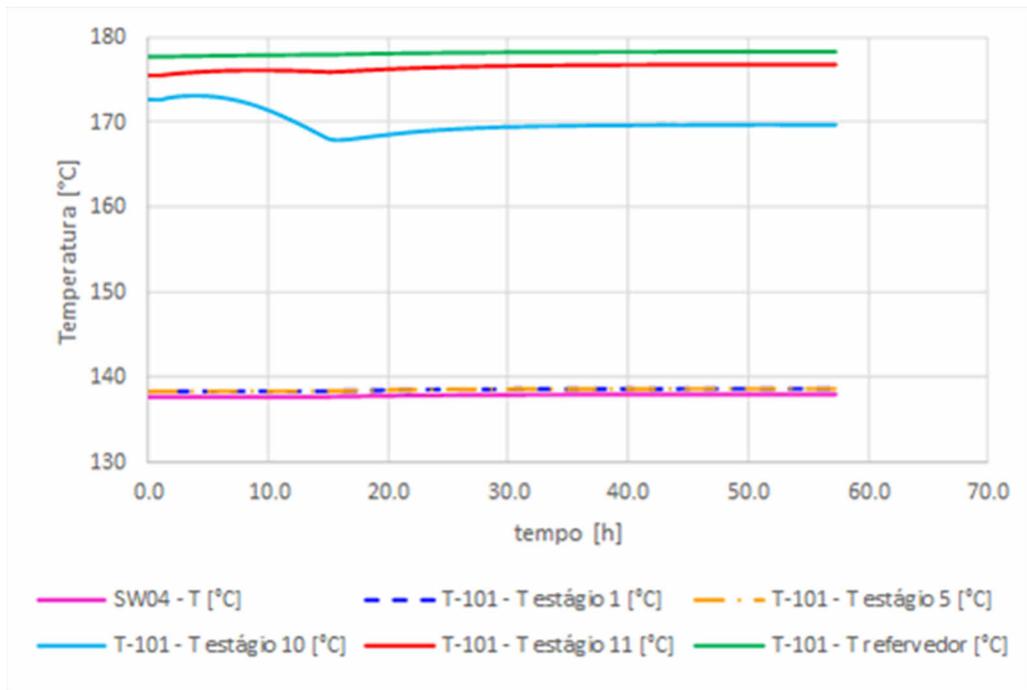


Figura 4- 31: Resposta a degrau na concentração de NH_3 na entrada da unidade – Perfil de temperatura na coluna

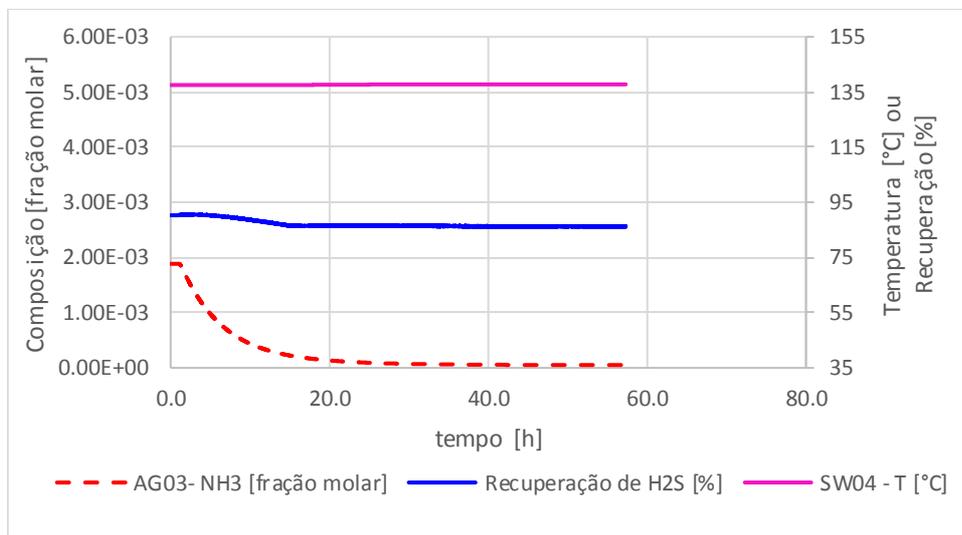


Figura 4- 32: Resposta a degrau na concentração de NH_3 na entrada da unidade – Variáveis de desempenho

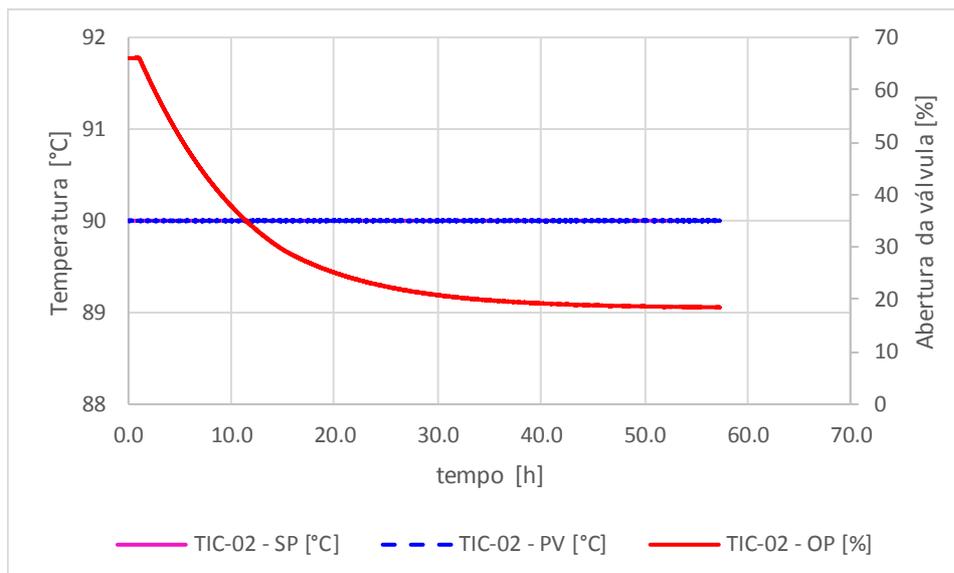


Figura 4- 33: Resposta a degrau na concentração de NH_3 na entrada da unidade – Controle da temperatura do vaso de topo

De forma similar, foi realizado um degrau na concentração de H_2S , passando de 5250 ppm molar para 3500 ppm molar. Neste caso, a concentração de NH_3 foi mantida constante em 7000 ppm molar e o objetivo é verificar o efeito da variação da relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ na carga.

A Figura 4- 34 mostra que apenas o fator relação H_2S está variando, enquanto os demais se mantêm constantes. Na Figura 4- 36, observa-se um pequeno aumento da recuperação de H_2S , apenas passando de 90% para 91%. Por outro lado, há um aumento de cerca de 50% na concentração de NH_3 no gás ácido, mas ainda ficando abaixo do limite de 0,5%.

Pela Figura 4- 35, nota-se que o aumento da concentração de NH_3 é coincidente com o aumento da temperatura do 1º estágio da torre, que passa de 138°C para 141,5 °C. O estágio 5 passa por um grande aumento de temperatura, de 138°C para 173°C, o que sugere que a torre chegou ao ponto de “ferver” ou muito próximo a ele. O controle da temperatura do vaso de topo apresenta um comportamento interessante. Logo após o degrau, a abertura da válvula cai lentamente, passando de 66% para 54%. Nesse período, a abertura cai como consequência da redução da concentração de contaminantes na carga, que leva a uma menor vazão dos vapores de topo da torre. Por volta do tempo 16h, a temperatura do estágio 5 está praticamente no seu valor máximo e a temperatura do estágio 1 começa a subir. É quando a abertura da válvula de controle da temperatura de topo também aumenta lentamente, chegando ao valor de 55,5%.

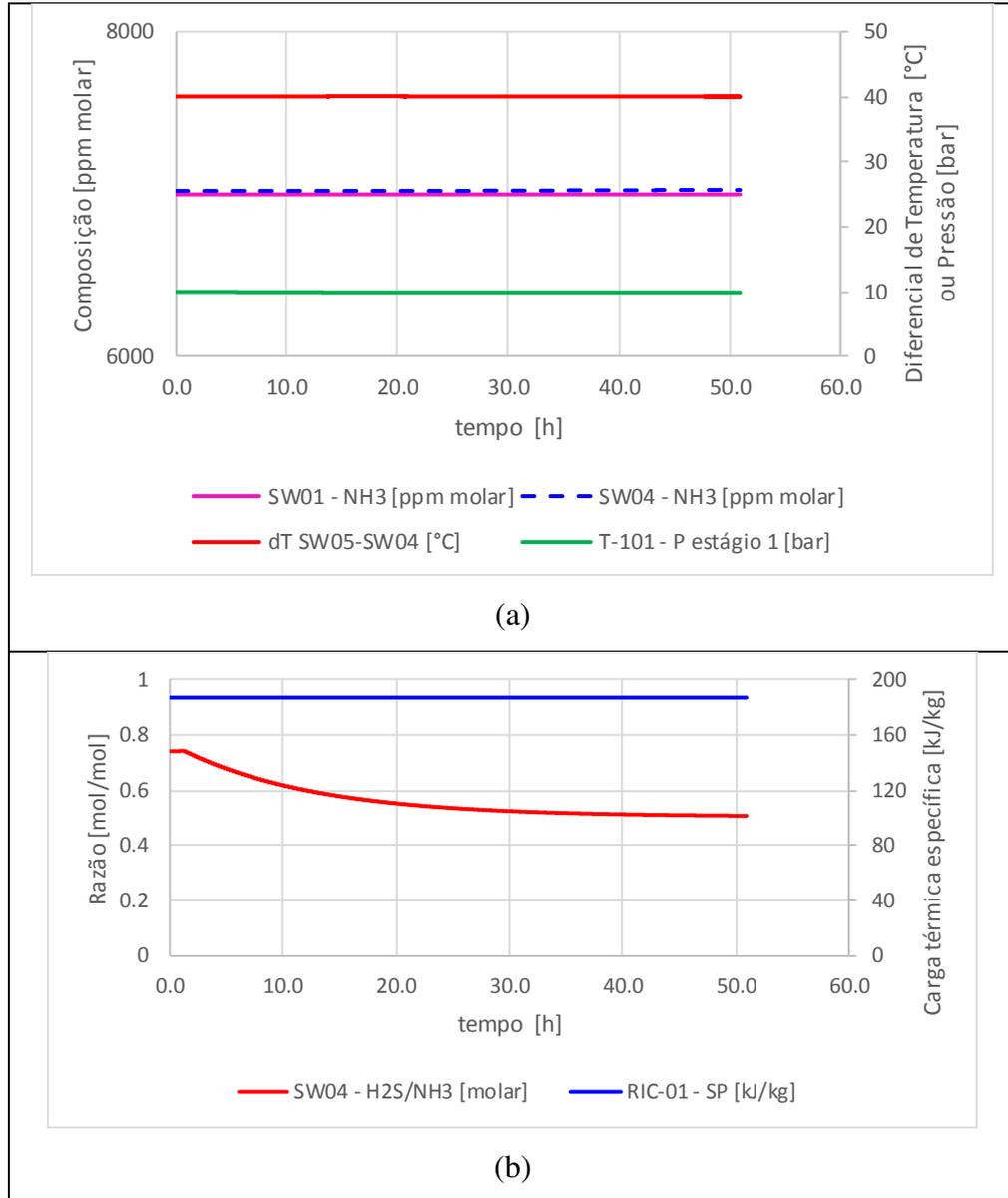


Figura 4- 34: Resposta a degrau na concentração de H₂S na entrada da unidade – Fatores do Modelo SR (a) F1, F3 e F4 (b) F2 e F5

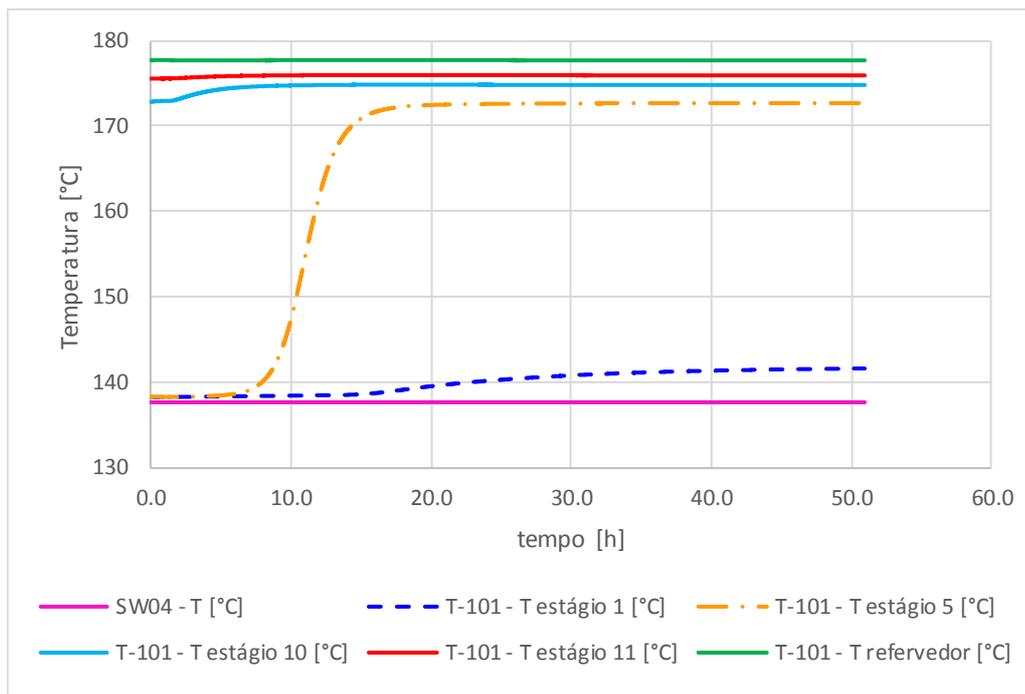


Figura 4- 35: Resposta a degrau na concentração de H_2S na entrada da unidade – Perfil de temperatura na coluna

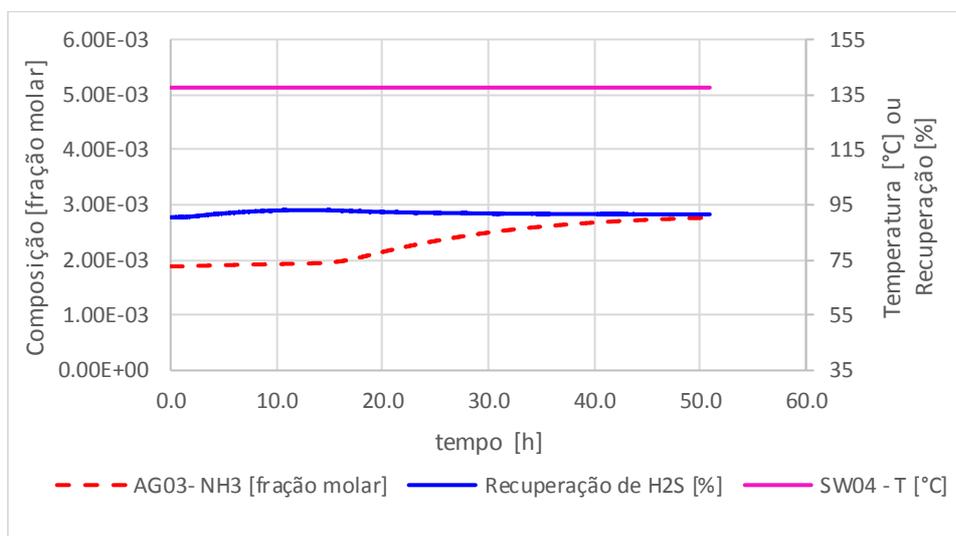


Figura 4- 36: Resposta a degrau na concentração de H_2S na entrada da unidade – Variáveis de desempenho

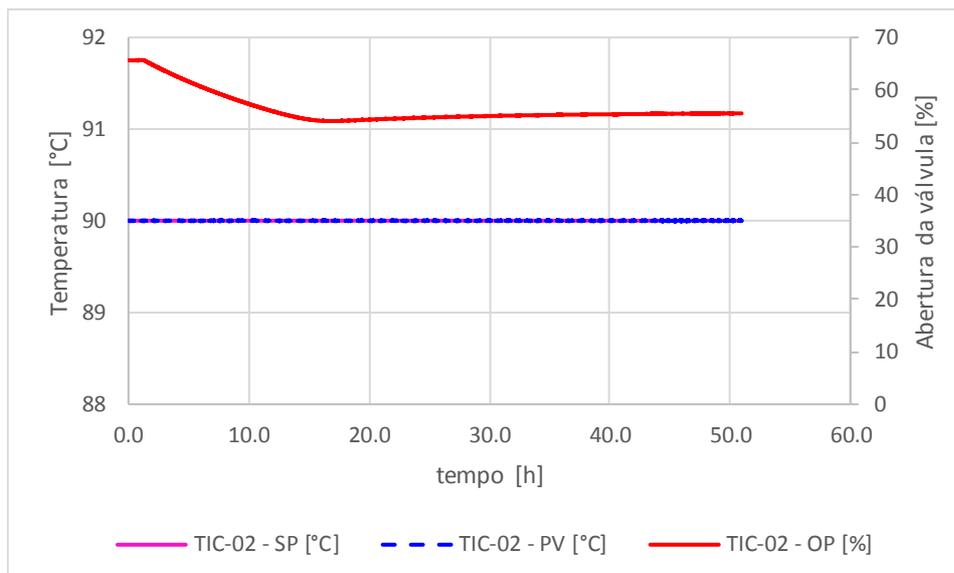


Figura 4- 37: Resposta a degrau na concentração de H₂S na entrada da unidade – Controle da temperatura do vaso de topo

Pode-se dizer que uma alteração na composição da carga, do tipo reduzindo os contaminantes mas mantendo a relação H₂S/NH₃ tem potencial para levar a torre a ferver, mesmo mantendo as condições de temperatura de carga e carga térmica para o refeedor.

É importante observar que, nesses casos de mudança de concentração da carga, ocorrem mudanças importantes na condição operacional do processo, mas elas acontecem muito lentamente devido ao grande tempo de residência do tanque de carga, de 24h. Assim, as mudanças na recuperação de H₂S podem ser detectadas na rotina de análises de laboratório, mas o processo fica horas sem essa informação. Daí a importância do tempo de residência do tanque de carga para amortecer variações de composição e aumentar a estabilidade operacional.

4.3 Conclusões

Avaliou-se a resposta dinâmica do processo às perturbações: vazão de carga para a Esgotadora de H₂S, temperatura de carga, carga térmica do refeedor, pressão e composição da carga.

O controle de carga térmica do refeedor em função da vazão de carga da coluna só se mostrou eficiente para perturbações de vazão. Para todas as outras, como esperado, ele não é capaz de ter nenhum tipo de ação de controle. E neste caso, o que se obteve foi uma resposta natural do sistema às demais perturbações.

Pode-se notar que mesmo para perturbações pequenas nas variáveis, da ordem de 1 ou 2%, levaram a coluna ao ponto limite de operação ou muito próximo dele, ou a perder a recuperação de H_2S , reproduzindo de forma esperada o problema da estreita janela operacional desta coluna. Variações na composição da carga também afetam de forma significativa a condição operacional da Coluna Esgotadora de H_2S .

Diante dos resultados obtidos, nota-se que a temperatura de carga é a variável que tem maior impacto sobre o estado da coluna Esgotadora de H_2S , principalmente sobre levar a coluna ao ponto de “ferver” ou a sua condição limite de operação. Frente a perturbações de aumento na temperatura de carga a coluna pode rapidamente chegar ao seu limite operacional. Perturbações nas demais variáveis causam respostas mais lentas e um pouco menos intensas, dependendo da magnitude do degrau aplicado.

No sentido contrário, de regiões de operação com baixa recuperação de H_2S , as perturbações realizadas mostraram ter impacto muito semelhante.

A análise do comportamento dinâmico do sistema mostra algumas tendências:

- O teor de NH_3 no gás ácido está fortemente relacionado à temperatura no 1º estágio da coluna;
- A recuperação de H_2S está fortemente relacionada às temperaturas na região de fundo da coluna;
- Temperaturas de estágios intermediários, como o estágio 5, se mostram indicadores da transição de uma região de operação normal para uma região limite de operação, ou seja, levando à “fervura” da coluna.

A partir dessas observações, pode-se levantar algumas melhorias para possibilitar um controle e monitoramento mais eficiente das Colunas Esgotadoras de H_2S :

- Instalação de instrumentos de medição de temperatura no prato sensível da Coluna Esgotadora de H_2S , no prato de retirada de líquido para o refeedor e na saída do refeedor;
- Instalação de analisadores em linha de H_2S das correntes de carga e fundo da Coluna Esgotadora, para utilização direta do controle da recuperação de H_2S . Essa opção implica em investimentos maiores para aquisição de equipamentos e manutenção dos mesmos;

- Utilização dos modelos de Superfície de Resposta como controle antecipativo, baseado nos dados de entrada da coluna. Essa opção não demanda aquisição de equipamentos nem manutenção extra.

5 Aplicação dos Modelos de Superfície de Resposta

Conforme foi discutido no Capítulo 4, o controle convencional de carga térmica para a Coluna Esgotadora de H₂S não é efetivo para diversas perturbações importantes do processo, em especial para perturbações na temperatura e na composição da carga da coluna. Assim, neste Capítulo, o processo de Esgotamento de H₂S em Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, será utilizado para aplicação de um controle avançado, utilizando Modelos de Superfície de Resposta, obtidos no Capítulo 3, para gerar o set-point do controlador de carga térmica para o refeedor.

No Capítulo 3, foram gerados Modelos de Superfície de Resposta que, a partir de quatro fatores, podem prever as principais respostas do processo no ponto limite de operação: carga térmica do refeedor, recuperação de H₂S máxima, concentração de NH₃ no gás ácido, temperatura do estágio sensível, diferencial de temperatura no refeedor. Também foi desenvolvido um modelo que prediz a recuperação de H₂S em uma faixa operacional ampla, a partir de 5 fatores.

5.1 Avaliação dos Modelos de Superfície de Resposta *versus* dados experimentais

No Capítulo 3, os modelos foram validados com dados pseudo-experimentais. A seguir, é apresentada uma comparação do resultado dos modelos de Superfície de Resposta (SR) com dados de uma planta industrial (Morado, Medeiros, de e Araújo, 2019).

No primeiro comparativo, apresenta-se um período de estabilidade operacional da Coluna Esgotadora de H₂S, com a mesma operando abaixo do ponto limite de operação. Na Figura 5- 1a, observa-se que a carga térmica do refeedor lida da planta é menor que a carga térmica do ponto limite de operação estimada pelo modelo SR. Assim, espera-se que o diferencial de temperatura no refeedor seja maior que o previsto pelo modelo SR, o que também é observado na mesma figura. Desta forma, pode-se dizer que os modelos SRs que caracterizam o ponto limite de operação estão bastante coerentes com os resultados da planta.

Na mesma figura, apresenta-se o diferencial de temperatura entre a carga e o topo da coluna. Em operação normal, a temperatura de topo da coluna é muito próxima da temperatura de carga. Quando a coluna ferve, a temperatura de topo dispara, chegando a vários graus acima da temperatura de carga. No exemplo em questão, o diferencial de

temperatura entre topo e carga encontra-se na faixa de 3°C a 4°C, evidenciando que a coluna não está “fervido”.

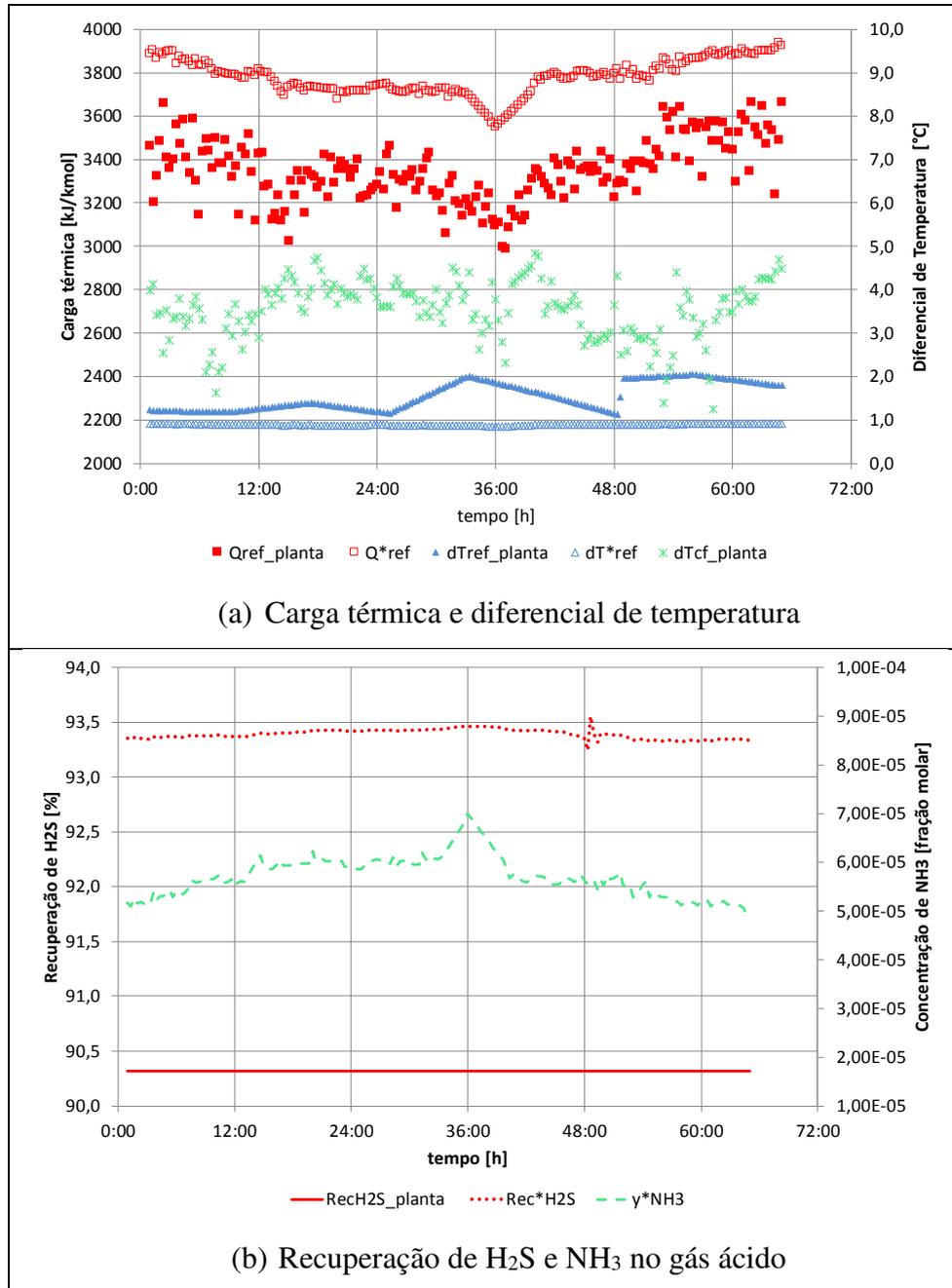


Figura 5- 1: Resultados do MSR em comparação com dados de planta industrial – operação típica

Também se espera que a recuperação de H₂S da planta seja menor que a máxima prevista pelo modelo SR. Este fato também é notado na Figura 5- 1b. Na mesma figura, apresenta-se a concentração de NH₃ no gás ácido, prevista pelo modelo SR. Não existe medição na planta da concentração de NH₃ neste gás, por limitações dos métodos de análise.

Assim, a resposta do modelo SR pode ser utilizada como estimativa para esta variável, sendo importante para monitoramento da Unidade de Recuperação de Enxofre.

A seguir, uma outra situação é analisada, também comparando com dados da planta industrial. Porém, a Coluna Esgotadora de H₂S saiu de uma condição estável de operação e chegou ao ponto de “ferver” (Figura 5- 2).

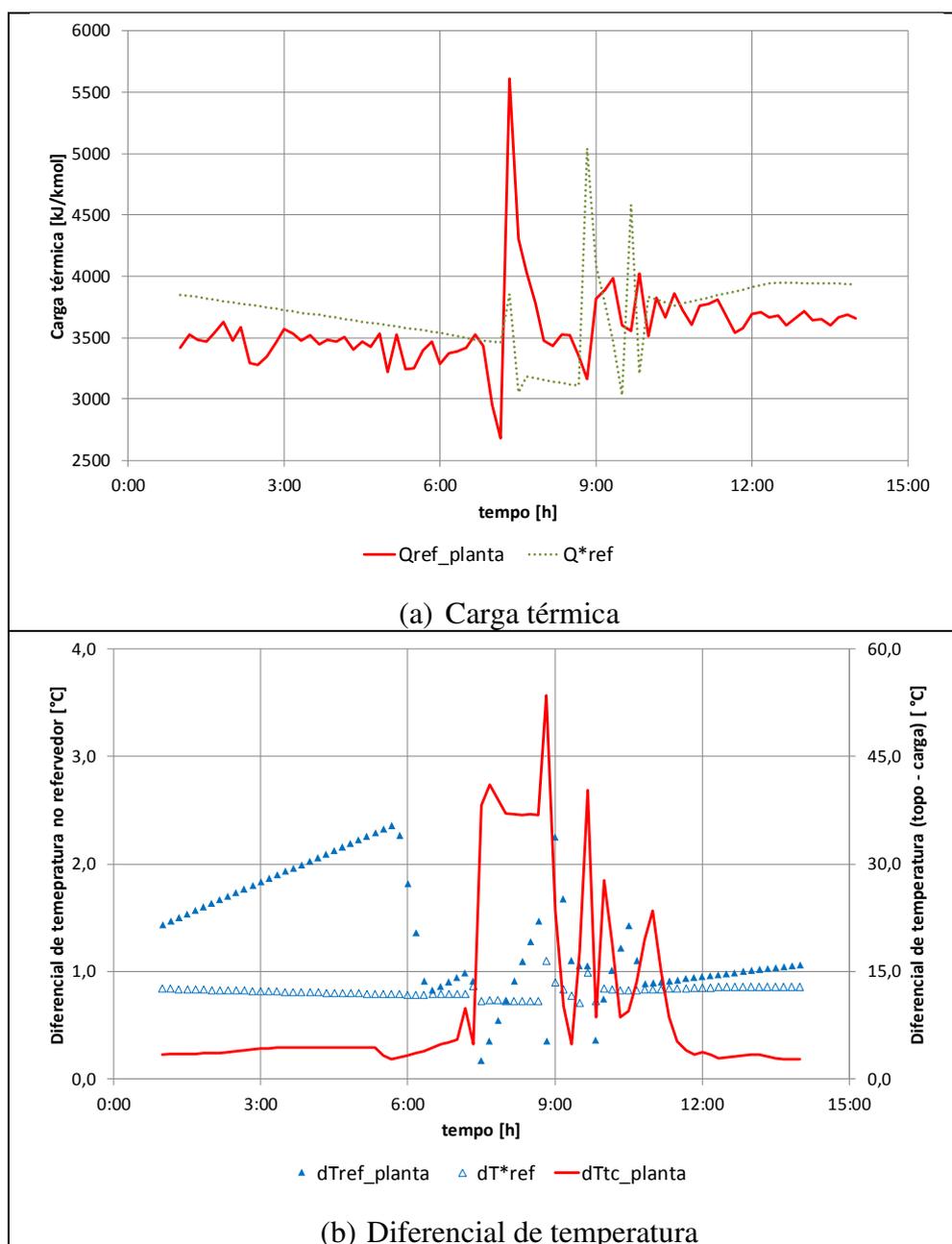


Figura 5- 2: Resultados do MSR em comparação com dados de planta industrial – operação acima do limite operacional

Nota-se que nas primeiras seis horas do gráfico da Figura 5- 2a, a carga térmica do refeedor estava aproximadamente constante, enquanto a carga térmica máxima prevista pelo

modelo SR cai. Sugere que estavam ocorrendo alterações nos fatores de entrada que foram percebidos pelo modelo, mas não pela operação da planta, provavelmente não sendo variação na vazão da carga.

Na Figura 5- 2b, ocorre o esperado com o diferencial de temperatura no refervedor. Nos períodos inicial e final, de operação estável, o valor medido na planta é maior que o previsto pelo modelo. Quando a coluna “ferve”, a medição da planta e a previsão do modelo se igualam. Adicionalmente, na mesma figura apresenta-se o diferencial de temperatura entre carga e topo da coluna. Em operação estável, esse diferencial estava em torno de 4°C. No período de instabilidade, o diferencial aumentou bruscamente, chegando a 50°C, evidenciando o fato da coluna ter “fervido” e ultrapassado o ponto limite operacional.

Os fatores do modelo SR, lidos da planta, para o mesmo período, são apresentados na Figura 5- 3 e Figura 5- 4. Observa-se que o único fator que variou nesse período foi o diferencial de temperatura entre a carga e o fundo da Coluna Esgotadora de H₂S (Fator 4). Este fator inicia em 46,5°C e cai até 42°C em um período de 6 horas. Em termos práticos, significa que a carga da coluna ficou mais quente, e assim seria necessário reduzir a carga térmica do refervedor para manter a coluna em seu ponto de operação. Como isso não foi feito, a coluna “ferveu”. A partir deste ponto, a coluna entra em um período transiente por 5 horas, quando volta a operar estável e com carga térmica menor que a prevista pelo modelo.

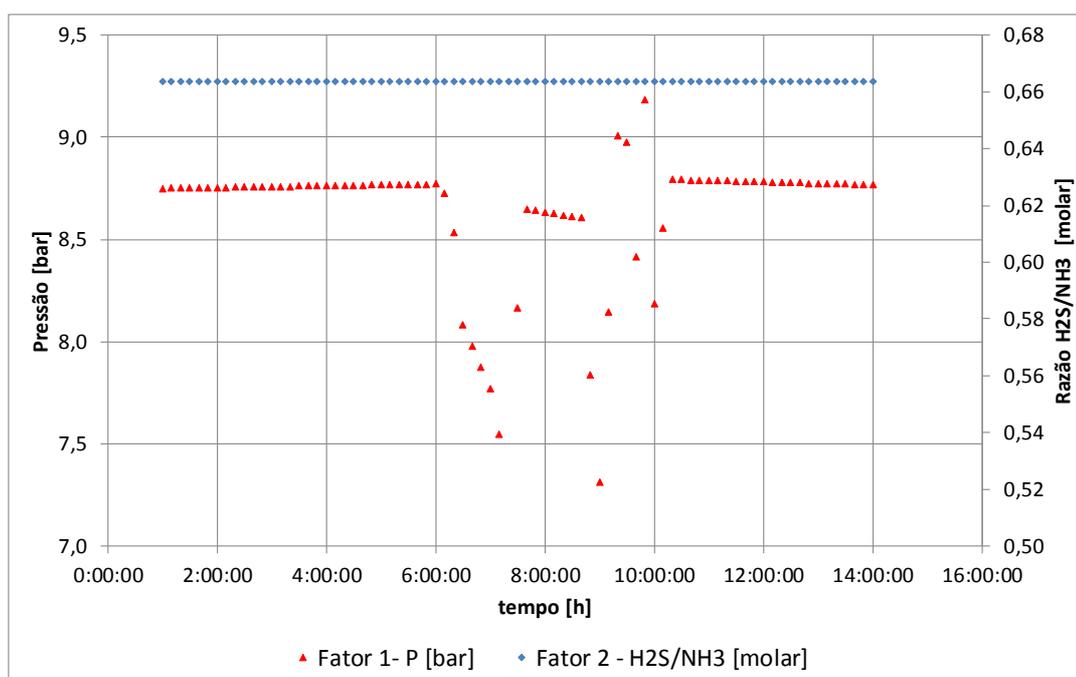


Figura 5- 3: Fatores F1 e F2 do MSR - operação acima do limite operacional

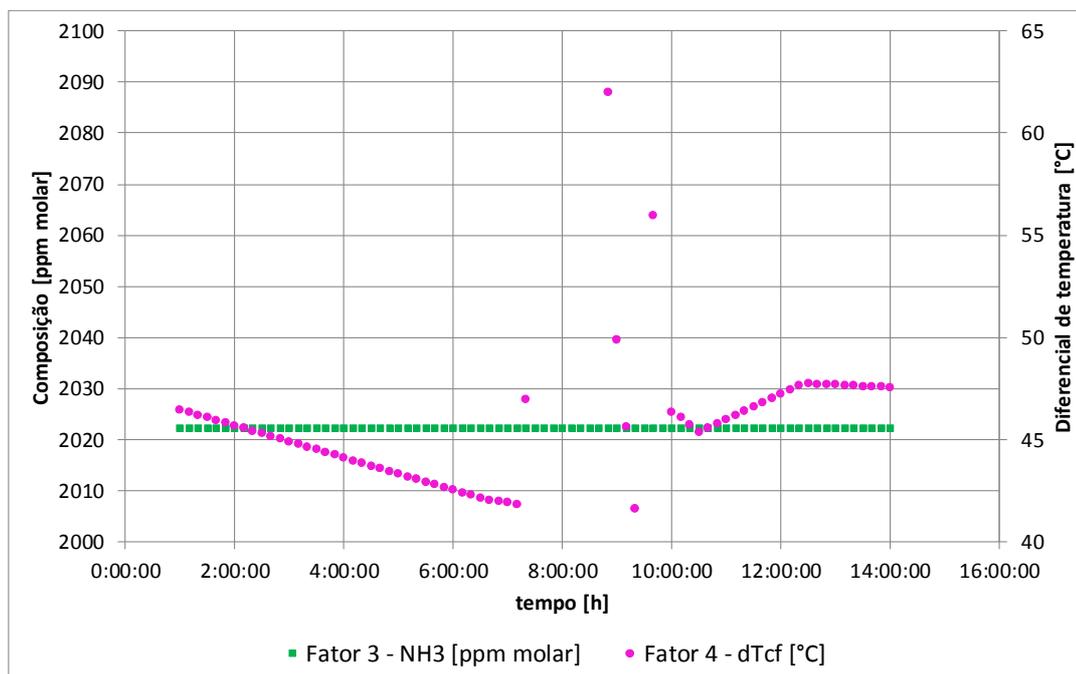


Figura 5- 4: Fatores F3 e F4 do MSR - operação acima do limite operacional

Na Figura 5- 5, são apresentadas as curvas de recuperação de H₂S (Modelo 6) e recuperação de H₂S máxima, obtidas com o modelo SR, e a recuperação de H₂S da planta. A recuperação de H₂S da planta se manteve constante durante todo o evento porque não foram realizadas novas análises laboratoriais neste período. Assim, o valor da planta reflete apenas o momento da última amostragem, que pode ter acontecido horas antes do evento. A recuperação de H₂S máxima, calculada pelo modelo, indica que, em relação ao momento da amostragem (87%), a planta estava operando bem abaixo do seu potencial de recuperação de H₂S, que poderia chegar perto de 94%.

A última curva da Figura 5- 5 apresenta a recuperação de H₂S calculada pelo modelo SR 6. Este modelo se propõe a calcular a recuperação de H₂S em toda faixa operacional da coluna retificadora de H₂S, abaixo do ponto limite de operação. Pode-se notar que, para todo o período avaliado, os valores calculados por este modelo não têm sentido físico. No Capítulo 3, foi visto que este modelo apresentava uma boa previsão da recuperação de H₂S quando comparada com os resultados pseudo-experimentais. Mas seu desempenho já era inferior em comparação aos demais modelos SR, que caracterizam o ponto limite de operação.

Os modelos SR são preditores muito interessantes e podem apresentar excelentes resultados. Porém, deve-se atentar ao fato de que sua faixa de aplicação se restringe ao domínio utilizado na determinação dos fatores. Nos Modelos de 1 a 5, este domínio foi bem determinado e devidamente mapeado na geração do banco de dados para estimação de

parâmetros dos modelos SR. No Modelo 6, como já discutido no Capítulo 3, com a inclusão do fator Q_{ref} , houve uma dificuldade para determinar a faixa deste fator de forma absoluta, tendo sido adotada uma forma indireta para esta determinação, em função da recuperação de H_2S . Assim, não é possível determinar os valores mínimo, máximo e central do fator Q_{ref} do Modelo 6. Acredita-se que, por esse motivo, ao utilizar dados da planta, os valores de Q_{ref} podem estar fora da faixa de aplicação do modelo, levando à obtenção de valores sem sentido físico.

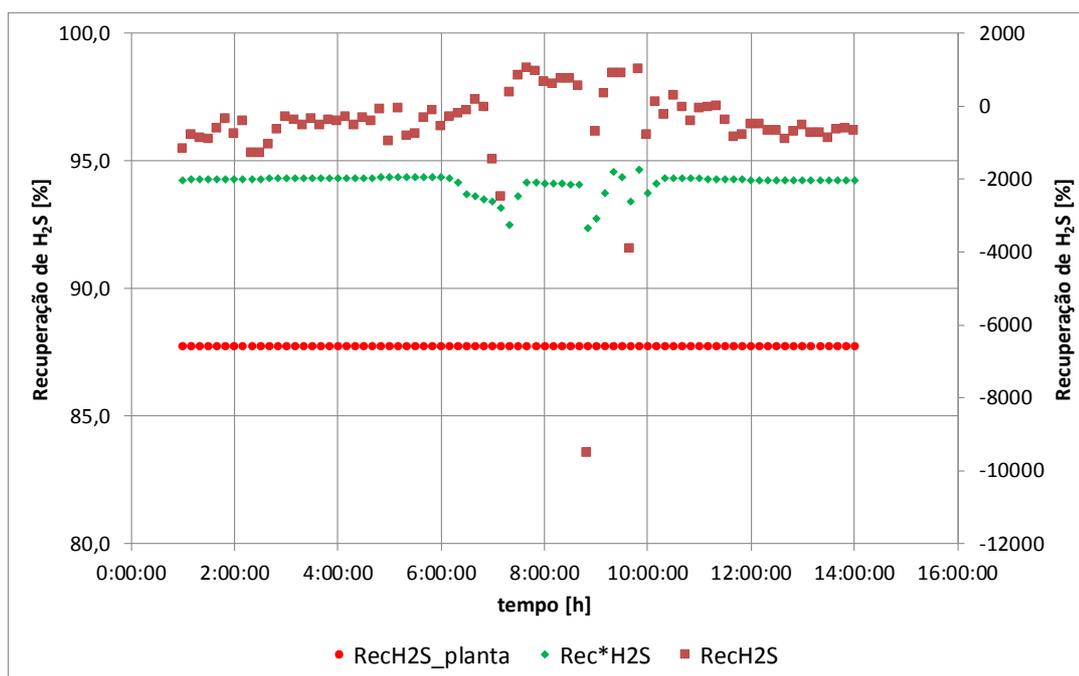


Figura 5- 5: Resposta do MSR Modelo 6 – Recuperação de H_2S

Esses exemplos mostram que as respostas dos modelos SR que caracterizam o ponto limite operacional (Modelos 1 a 5) estão muito coerentes com os resultados da planta industrial. Assim, propõe-se a utilização desses modelos como geradores de set-point para o controle de carga térmica do refeedor da Coluna Esgotadora de H_2S .

O Modelo 6, apesar da boa aderência a dados pseudo-experimentais, não se mostrou adequado para utilização com dados reais. Por isso, não será utilizado nas aplicações de controle avançado.

5.2 Aplicação dos Modelos de Superfície de Resposta em Controle de Processo

O esquema de controle convencional é apresentado na Figura 5- 6. É um controle de razão entre a vazão de carga para a Coluna Esgotadora de H₂S e a vazão de vapor para o refervedor (Morado, de Medeiros e Araújo, 2019). Por isso, como já comentado no Capítulo 4, o controle não é sensível a outras perturbações comuns e importantes ao sistema.

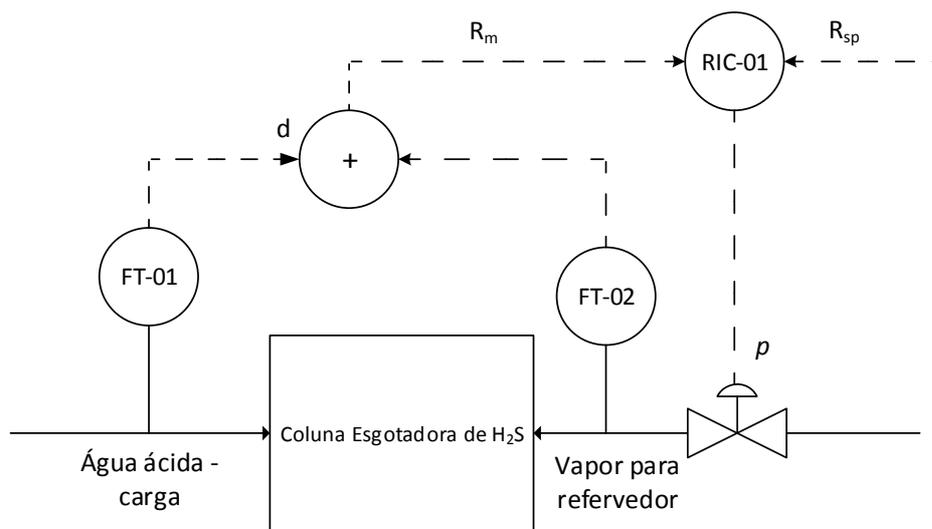


Figura 5- 6: Controle convencional de carga térmica da torre esgotadora de H₂S

Como aplicação dos modelos SR para controle do processo, são propostos três controles alternativos ao controle de razão:

Controle 1: O esquema de controle é apresentado na Figura 5- 7. Neste caso, o controle de razão é substituído por um controle de carga térmica. O modelo SR – Modelo 1 calcula a razão no ponto limite de operação, e com a informação da vazão de carga gera o valor de set-point de carga térmica para o QIC-01 (Morado, Medeiros, de e Araújo, 2019). Além disso, foi adicionado um fator de afastamento multiplicativo do ponto limite de operação, que pode ser ajustado para melhorar a performance e a estabilidade da planta.

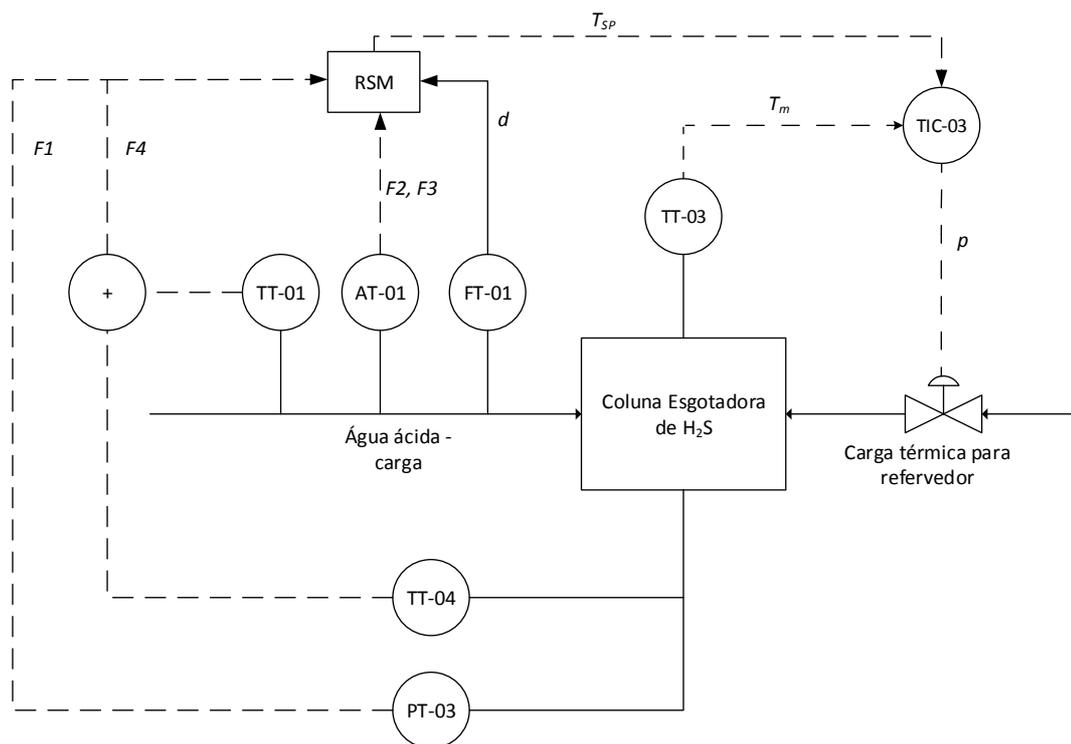


Figura 5- 8: Controles 2 e 3 – MSR gerando set-point para TIC-03

Controle 4: Propõe-se um controle da carga térmica para o refervedor, como proposto para o Controle 1, incluindo um *override* com o controle de temperatura do estágio sensível, proposto no Controle 2. Com já foi visto anteriormente, a faixa de controle de carga térmica é bem estreita e pequenas variações podem levar a coluna esgotadora de H₂S para uma região de operação indesejável. Esta proposta de controle tem o objetivo de reduzir a atuação do controle de carga térmica, permitindo que opere em uma faixa adequada, em vez de um valor fixo (Figura 5- 9).

Os parâmetros de configuração dos controles alternativos são apresentados no Apêndice C.

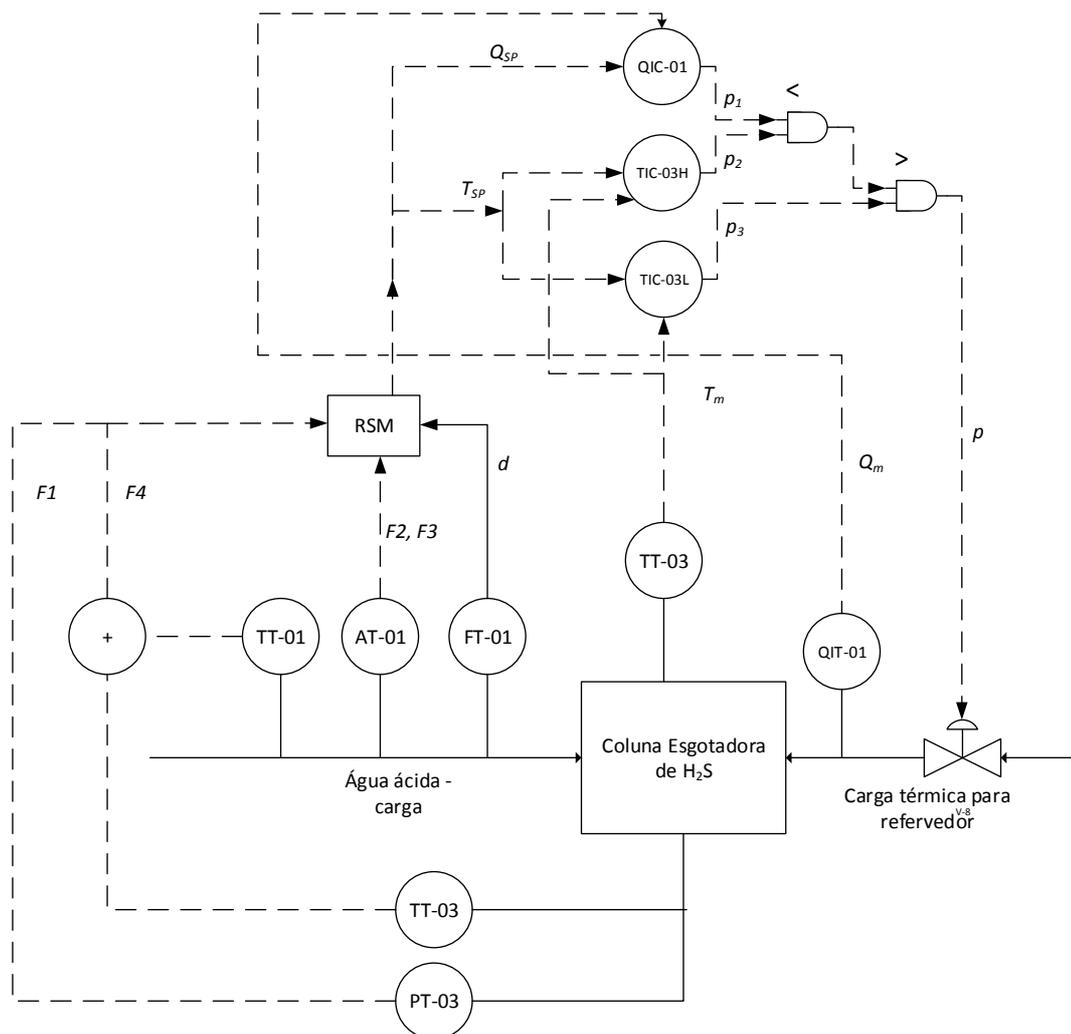


Figura 5- 9: Controle 4 – QIC-01 em *override* com TIC-03, com set-point pelo MSR

O comportamento da coluna esgotadora de H_2S com o controle convencional já foi amplamente explorado no Capítulo 4. Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados com os controles alternativos, utilizando os modelos SR como gerador de set-point, através de simulação dinâmica com o simulador de processos Hysys.

5.3 Controle de carga térmica do refeedor recebendo set-point remoto do modelo SR

5.3.1 Efeito do fator de afastamento

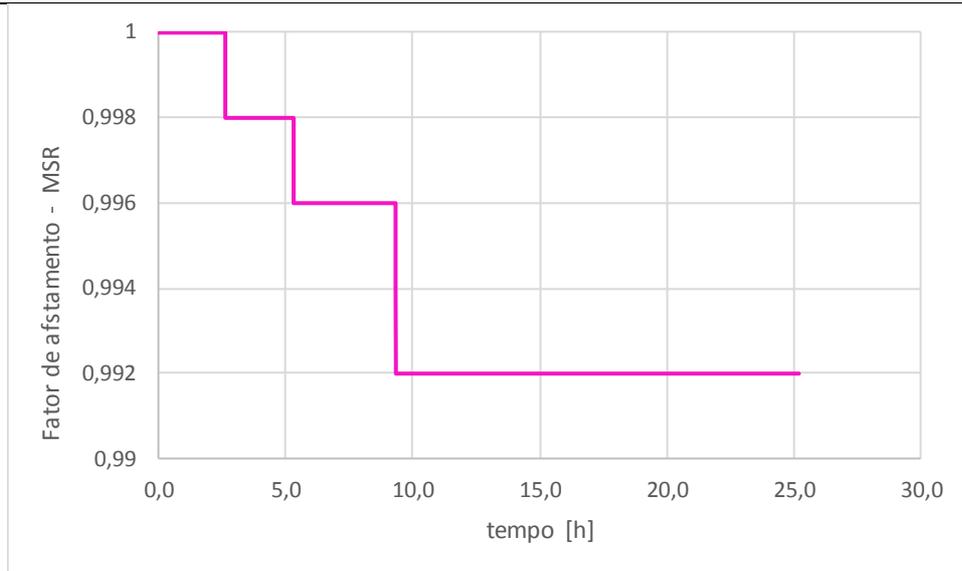
Conforme apresentado na Figura 5- 7, nesta aplicação o Modelo SR 1 calcula a carga térmica necessária para o refeedor, com base nos fatores do modelo SR. O set-point calculado é multiplicado por um fator de afastamento menor ou igual a 1, ajustado pelo

usuário. O controle foi implementado inicialmente com o fator de afastamento igual a 1, que representa a operação no ponto limite operacional. Com a coluna esgotadora de H_2S em estado estacionário, variou-se o fator de afastamento para avaliar os novos estados estacionários obtidos. É uma forma de selecionar o fator mais adequado para o processo.

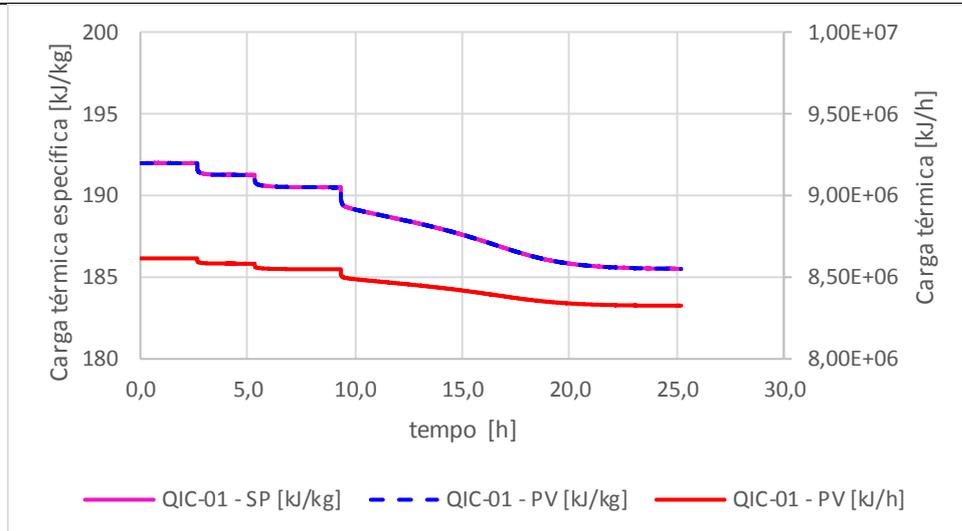
A Figura 5- 10a apresenta os degraus aplicados no fator de afastamento para cálculo do set-point do controle de carga térmica do refeedor. Nota-se que as variações são pequenas, porque a faixa operacional de interesse é estreita, como já discutido anteriormente. A Figura 5- 10b mostra os set-points calculados e a carga térmica efetiva fornecida pelo QIC-01.

Na Figura 5- 11, o perfil de temperaturas da coluna mostra que, nos dois primeiros degraus, apenas a temperatura do estágio 1 apresentou variação significativa, se aproximando da temperatura de carga da coluna, o que é uma das características do afastamento do ponto limite operacional. A recuperação de H_2S praticamente se manteve estável e a concentração de NH_3 no gás ácido teve uma redução importante, acompanhando a redução na temperatura de topo (Figura 5- 12). No terceiro degrau, nota-se uma redução imediata na temperatura do estágio 1 e do estágio sensível (estágio 5) seguido de redução na temperatura do estágio 10 e posteriormente das temperaturas de entrada e saída do refeedor. O sistema leva quase 10h para atingir o novo estado estacionário. A recuperação de H_2S diminuiu, chegando a valores menores que os 90% requeridos. A concentração de NH_3 no gás ácido cai um pouco, acompanhando a temperatura do estágio 1, e depois fica estável.

O que se pode concluir desta avaliação é que, para se obter a máxima recuperação de H_2S do sistema é possível operar ligeiramente abaixo do ponto limite operacional calculado pelo modelo SR. Isso representa uma pequena redução no consumo de energia da planta. Mais que isso, pode levar a uma operação mais estável da coluna, evitando distúrbios operacionais e desvios do gás ácido para tocha.



(a) Variação no fator de afastamento para o set-point do QIC-01 calculado pelo MSR



(b) Resposta do controle de carga térmica (RIC-01)

Figura 5- 10: Controle 1 – Sequência de degraus no fator de afastamento

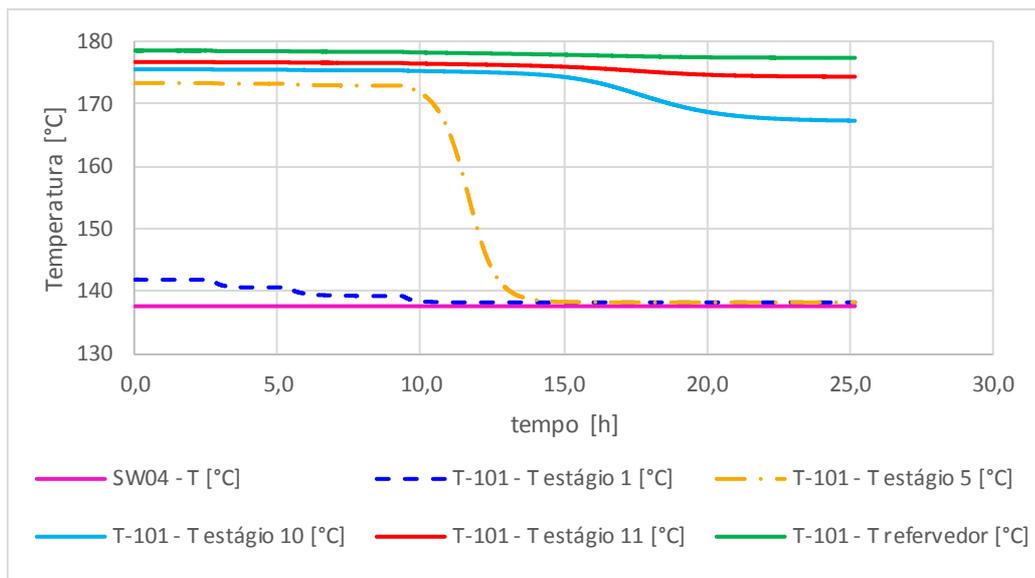


Figura 5- 11: Controle 1- Resposta a degrau no fator de afastamento - Perfil de temperatura da coluna

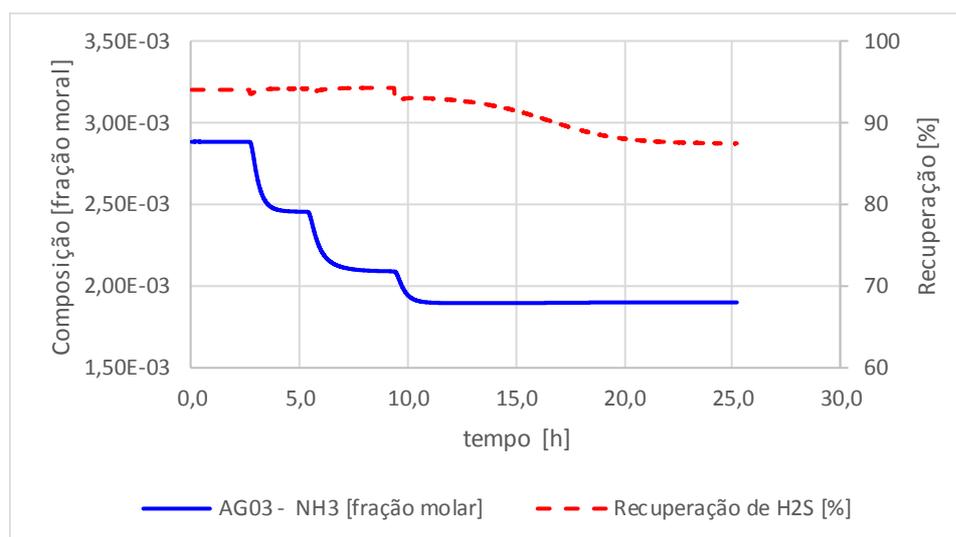


Figura 5- 12: Controle 1- Resposta a degrau no fator de afastamento – Variáveis de desempenho

5.3.2 Resposta a degrau no set-point do controlador de temperatura de carga

Para avaliação do desempenho do controle proposto, foi realizado degrau no set-point da temperatura de carga da coluna esgotadora de H_2S . Foi utilizado fator de afastamento do set-point calculado pelo modelo SR igual 1, o que significa que a coluna irá operar no seu ponto limite.

A Figura 5- 13a mostra que foram aplicados dois degraus na temperatura de carga, sendo o primeiro de $+1^\circ C$, seguido de outro de $+2^\circ C$. Entre os degraus esperou-se que fosse atingido um novo estado estacionário.

A Figura 5- 13b mostra o set-point, variável de processo e abertura da válvula do controle de carga térmica do refervedor (QIC-01). Com o aumento da temperatura de carga, o modelo SR alterou o set-point do controlador, reduzindo seu valor, conforme esperado.

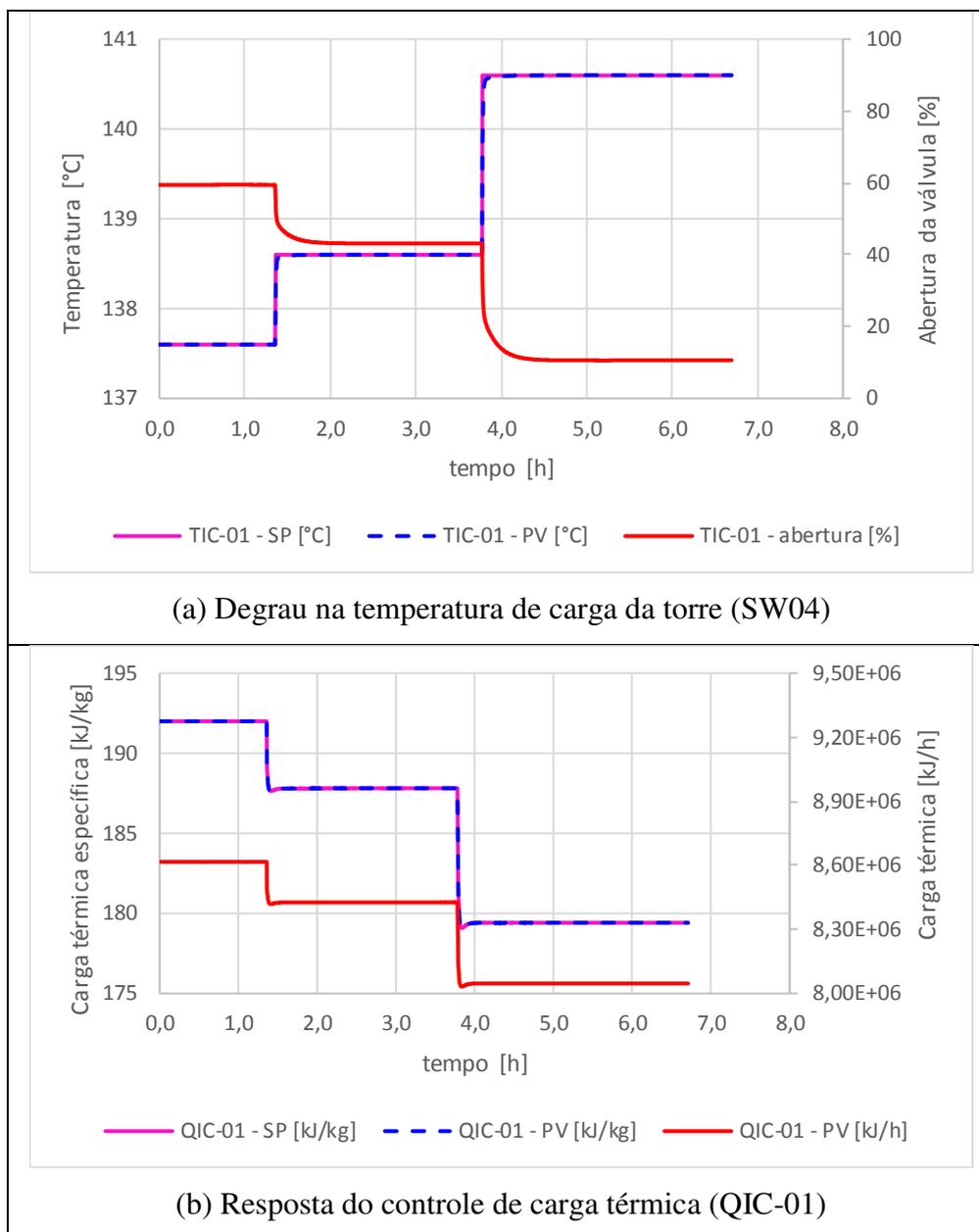


Figura 5- 13: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna –Controlador de carga térmica do refervedor

A Figura 5- 14 apresenta o perfil de temperaturas da coluna esgotadora de H₂S frente aos degraus aplicados. Nota-se que houve apenas um ligeiro aumento da temperatura do estágio 1 da coluna, apenas acompanhando o valor da temperatura de carga, mas sem nenhum indício de descontrole ou tendência de a coluna ultrapassar o ponto limite operacional.

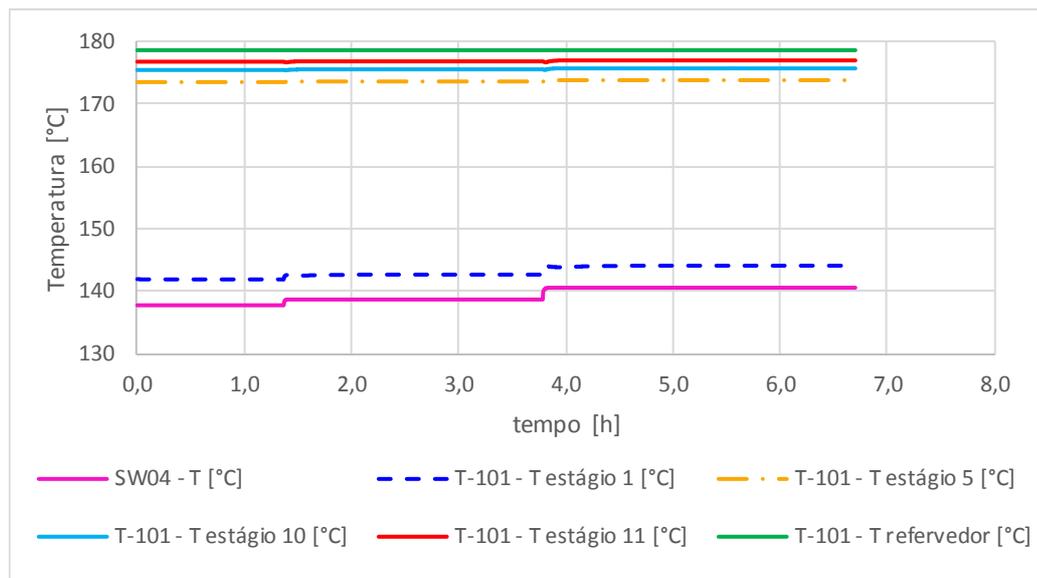


Figura 5- 14: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Perfil de temperatura na coluna

A Figura 5- 15 mostra que a recuperação de H_2S se manteve em um valor estável em todo o intervalo de tempo avaliado. A concentração de NH_3 no gás ácido apresentou ligeiro aumento, apenas influenciado pelo ligeiro incremento na temperatura de topo. A Figura 5- 16 mostra o controle da temperatura do vaso de topo da coluna (TIC-02). Nota-se um aumento na abertura da válvula de controle, indicando um aumento na vazão do vapor proveniente do topo da coluna, também devido ao aumento da temperatura de topo. Na Figura 5- 17 observa-se um certo aumento na abertura da válvula de controle de nível do vaso de topo (LIC-03), como esperado, apenas pelo aumento da vazão na região do topo.

Com esses resultados, pode-se concluir que o controle de carga térmica com set-point gerado pelo modelo SR se mostrou muito adequado, mantendo o processo em controle frente a uma perturbação não atendida pelo controle convencional. Além disso, esse controle permite operar bem perto do limite operacional da coluna, sem que ela perca estabilidade operacional. Isto representa um ganho na recuperação de H_2S , tanto na operação normal da planta, mas também reduzindo a quantidade de desvios de gás ácido para o sistema de tocha. Em última instância, reduzindo as emissões de SO_x da planta.

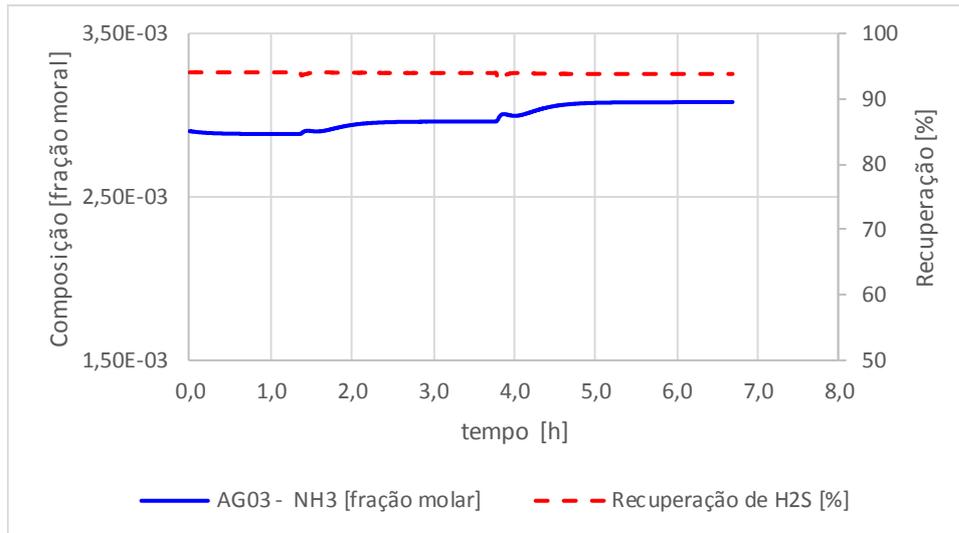


Figura 5- 15: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Variáveis de desempenho

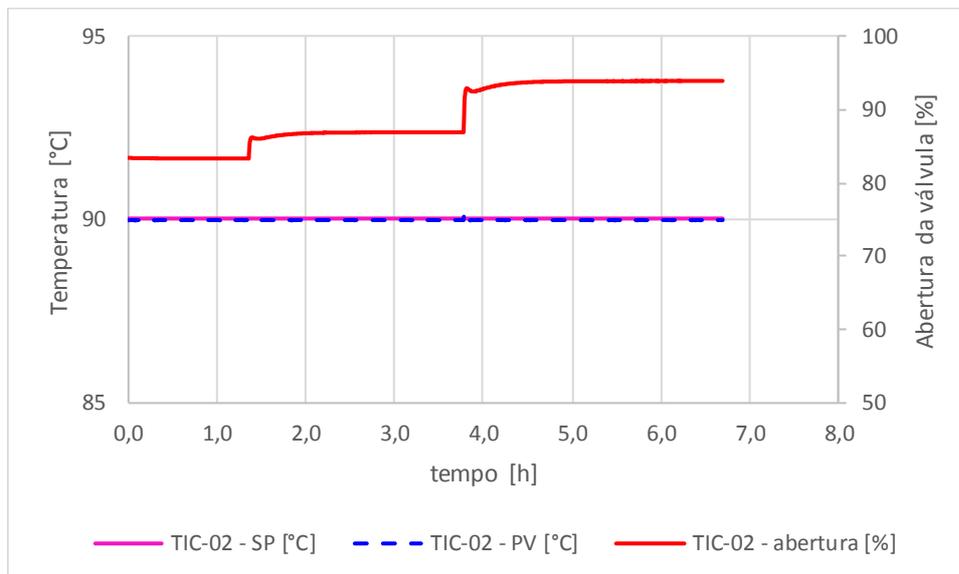


Figura 5- 16: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Controle da temperatura do vaso de topo

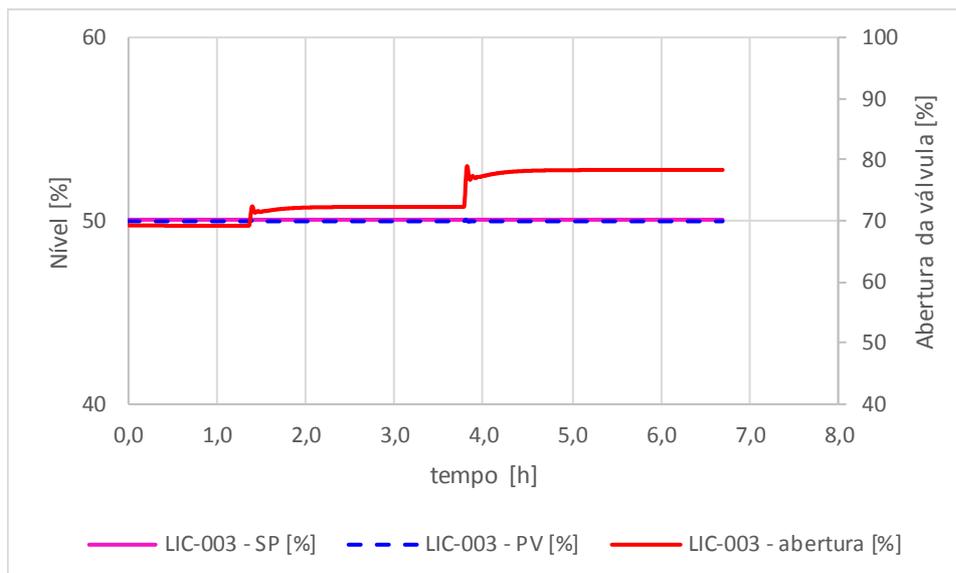


Figura 5- 17: Resposta a degrau na temperatura de carga da coluna – Controle de nível do vaso de topo

5.3.3 Resposta a degrau no set-point do controlador de vazão de carga

No Capítulo 4, observou-se que o controle convencional de razão de carga térmica do refulador da coluna esgotadora de H_2S funcionava muito bem frente a perturbações na vazão de carga para a coluna. Neste item, foi avaliado se o controle alternativo proposto também apresenta bom desempenho frente a esta perturbação. O fator de afastamento foi considerado igual a 1. A Figura 5- 18a apresenta o degrau de +10% na vazão de carga da coluna e a Figura 5- 18b mostra a carga térmica calculada pelo modelo SR.

A Figura 5- 19 mostra que o perfil de temperatura da coluna se manteve estável, apenas variando ligeiramente no período transiente de atuação do controle. A recuperação de H_2S teve apenas uma pequena redução também no transiente, mas logo retornou ao valor de operação normal (Figura 5- 20). A temperatura e nível do vaso de topo se mantiveram em controle, apenas tendo sido observado aumento nas aberturas das válvulas, por conta da maior vazão para o processo (Figura 5- 21 e Figura 5- 22).

Assim, o controle proposto, baseado na obtenção de set-point do controle QIC-01 pelo modelo SR se mostrou eficaz também para a perturbação de vazão na carga da coluna.

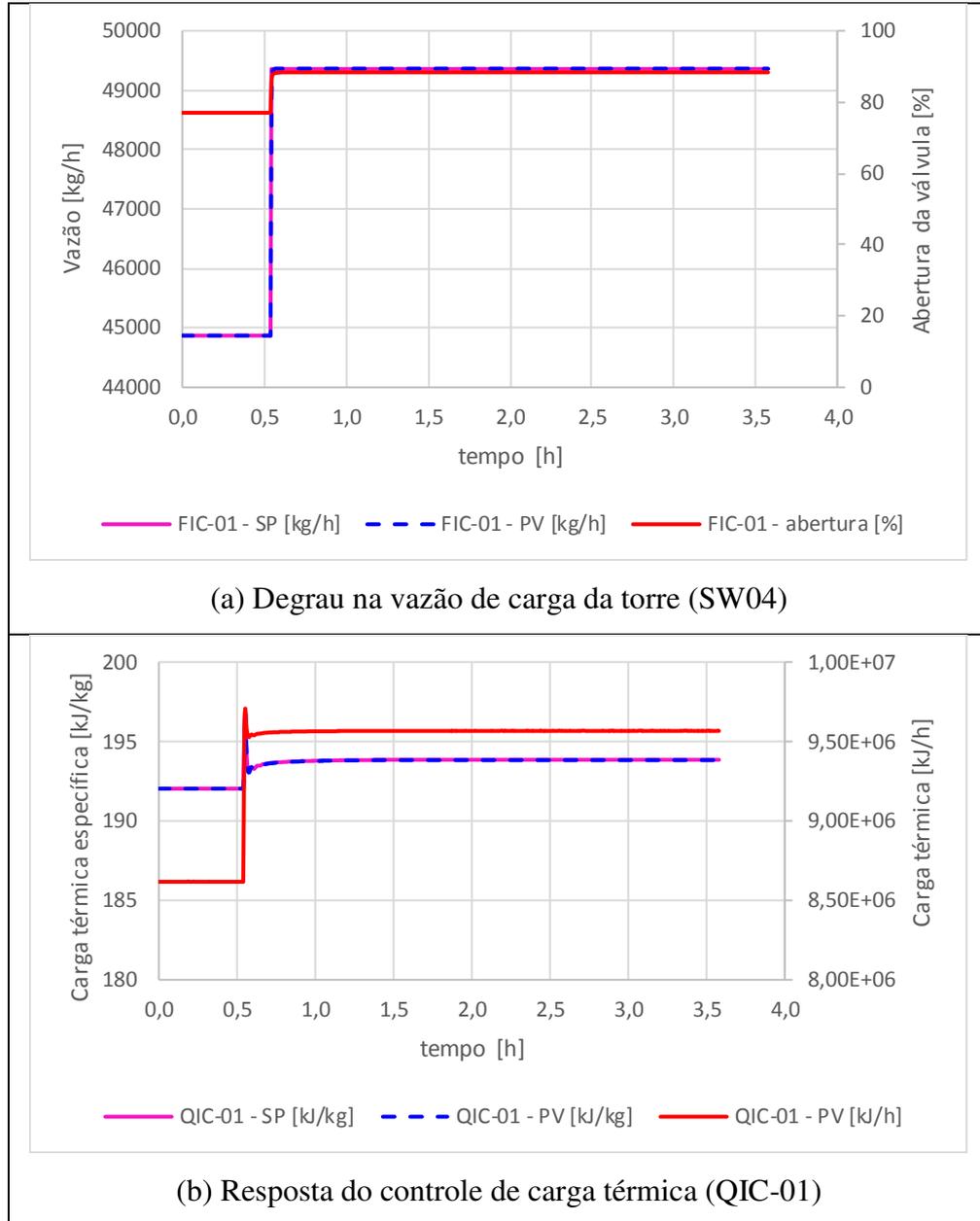


Figura 5- 18: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Controlador de carga térmica do refeedor

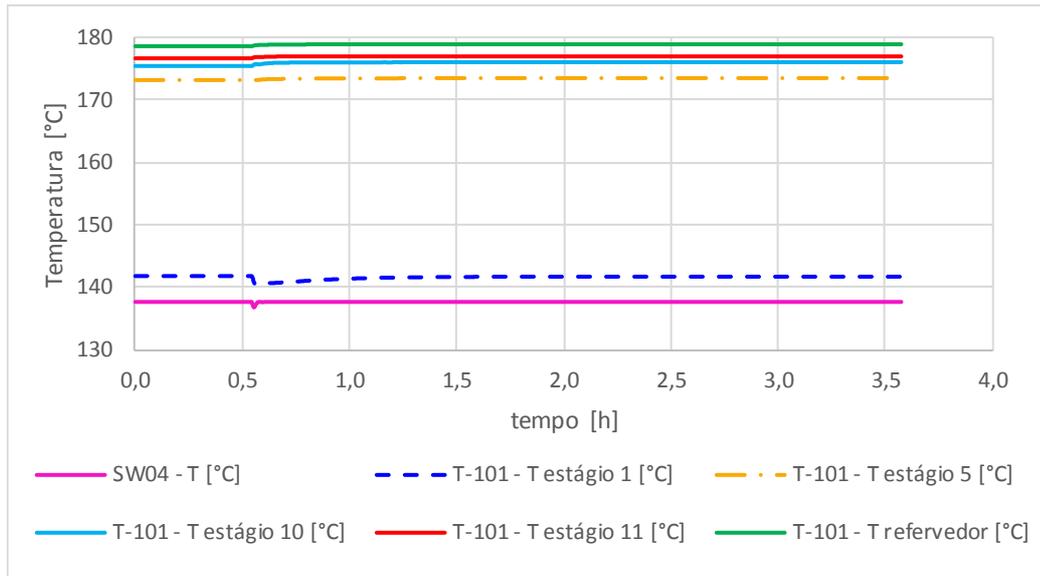


Figura 5- 19: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Perfil de temperatura da coluna

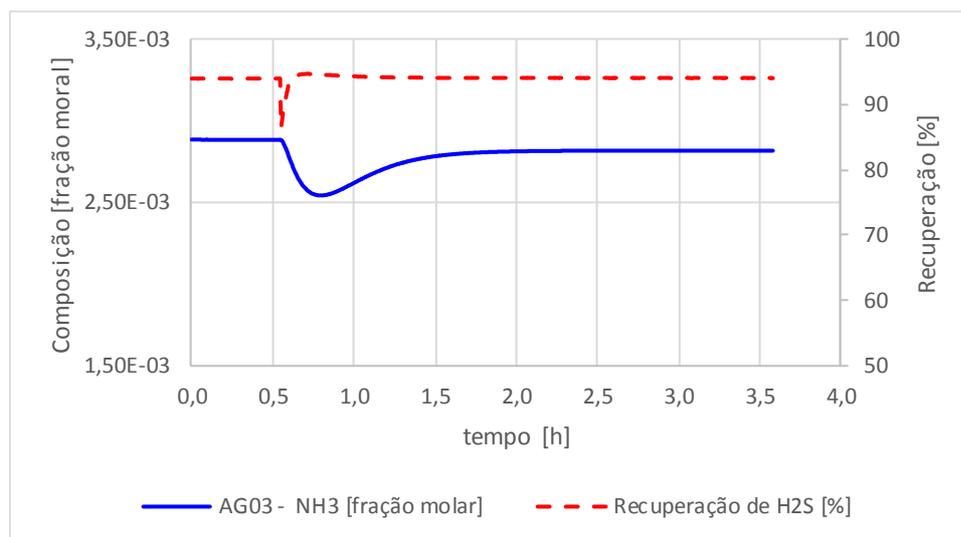


Figura 5- 20: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Variáveis de desempenho

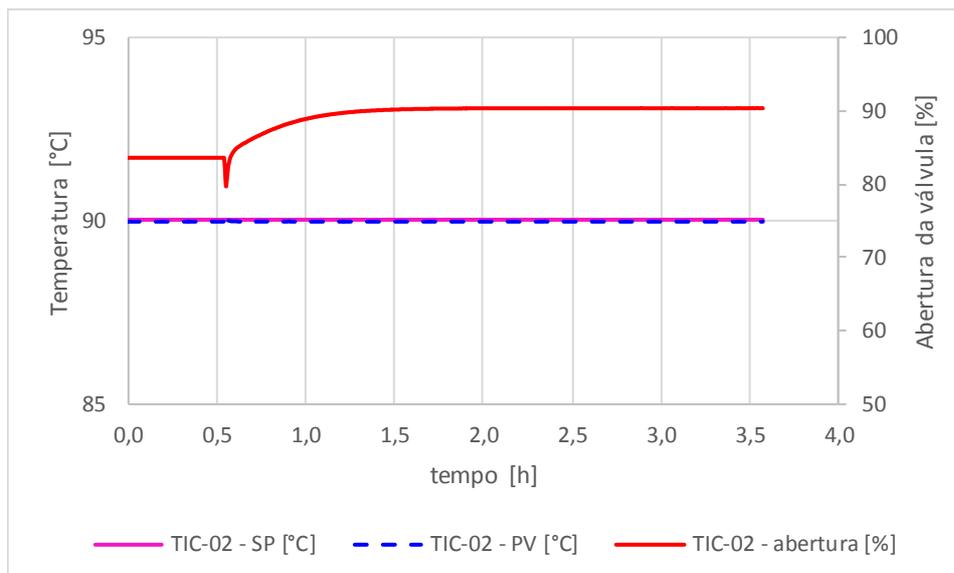


Figura 5- 21: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Controle da temperatura do vaso de topo

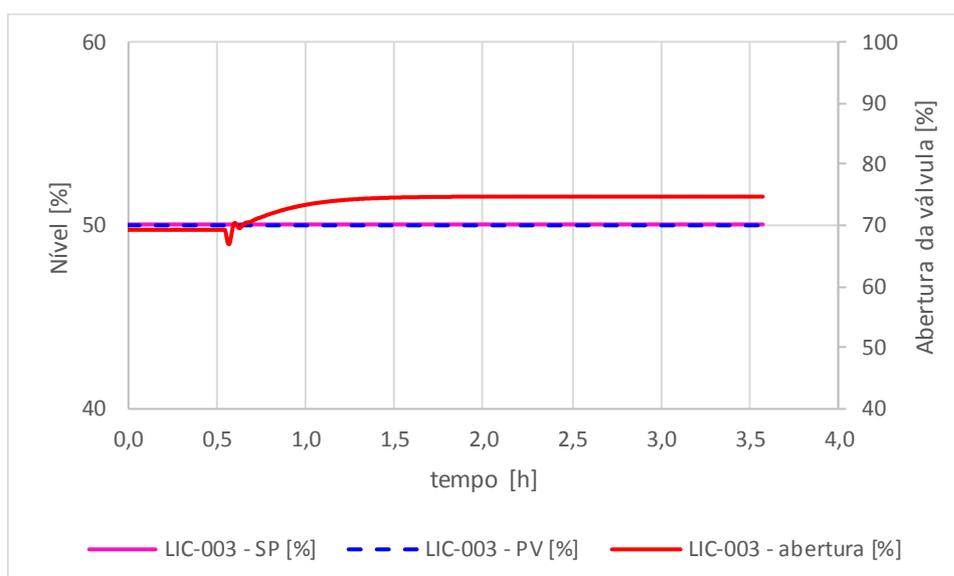


Figura 5- 22: Resposta a degrau na vazão de carga da coluna – Controle de nível do vaso de topo

5.3.4 Perturbação na composição de carga

O controle proposto também foi avaliado frente a perturbação da composição de carga. No Capítulo 4, foi visto que o controle tradicional é insensível a esta perturbação. O fator de afastamento foi considerado igual 1. A variação na composição da carga tem efeito lento sobre o processo, mas a longo prazo pode levar a torre a operar com baixa recuperação de H_2S ou a “ferver” sem motivo aparente, já que as principais variáveis monitoradas estão constantes e a composição da carga não é analisada em tempo real.

Foi realizado um degrau na composição da corrente SW01, entrada do tanque de carga. Variou-se a concentração de NH_3 de 7000 ppm para 6000 ppm, e a concentração de H_2S foi alterada para manter a relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ constante. Como a composição da carga, tipicamente, só é analisada de tempos em tempos, os fatores 2 e 3 do MSR, que dependem de composição, só foram atualizados a cada 24 horas. Para comparação, o mesmo degrau foi aplicado em um outro caso de simulação, considerando que a medição da composição da carga alimenta o modelo SR em tempo real. Os resultados são apresentados nas figuras a seguir e mostrados lado a lado.

A Figura 5- 23 apresenta os fatores do modelo SR, a composição da corrente de entrada SW01 e o set-point do controlador de carga térmica QIC-01. A composição da corrente SW04, entrada da coluna, variou lentamente ao longo do tempo até atingir o valor de 6000 ppm de NH_3 cerca de 45h após o degrau e a relação $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ (F3) foi mantida constante. Os demais fatores do MSR pressão (F1) e relação e diferencial de temperatura entre fundo e carga da coluna esgotadora (F4) apresentaram uma variação muito pequena, quase imperceptível.

A principal diferença observada na comparação entre o caso “análise de composição contínua” e “composição atualizada a cada 24 horas” é no set-point do QIC-01. No primeiro caso, o set-point do QIC-01 praticamente não se altera, o que mostra que nesse degrau aplicado, a variação da carga não teve grande impacto sobre o processo. No segundo caso, o modelo SR altera ligeiramente o set-point do QIC-01 nas primeiras 24h, porque ele percebe as pequenas variações dos fatores F1 e F4 e não tem a informação da variação do fator F3. No tempo igual a 24h, é feita atualização do fator F3 e o set-point do QIC-01 é corrigido, o que ocorre novamente no tempo 48h. Neste caso, o modelo SR insere uma espécie de perturbação no sistema, por atualizar o set-point do QIC-01 sem a atualização do fator F3. Porém, como a variação da composição é muito lenta, essa interferência do modelo SR é muito pequena e não invalida sua utilização.

Nas demais figuras (Figura 5- 24, Figura 5- 25, Figura 5- 26e Figura 5- 27) nota-se que, em ambos os casos, as variáveis da coluna apresentaram pouca variação até atingir o novo estado estacionário. O controle proposto teve desempenho muito satisfatório.

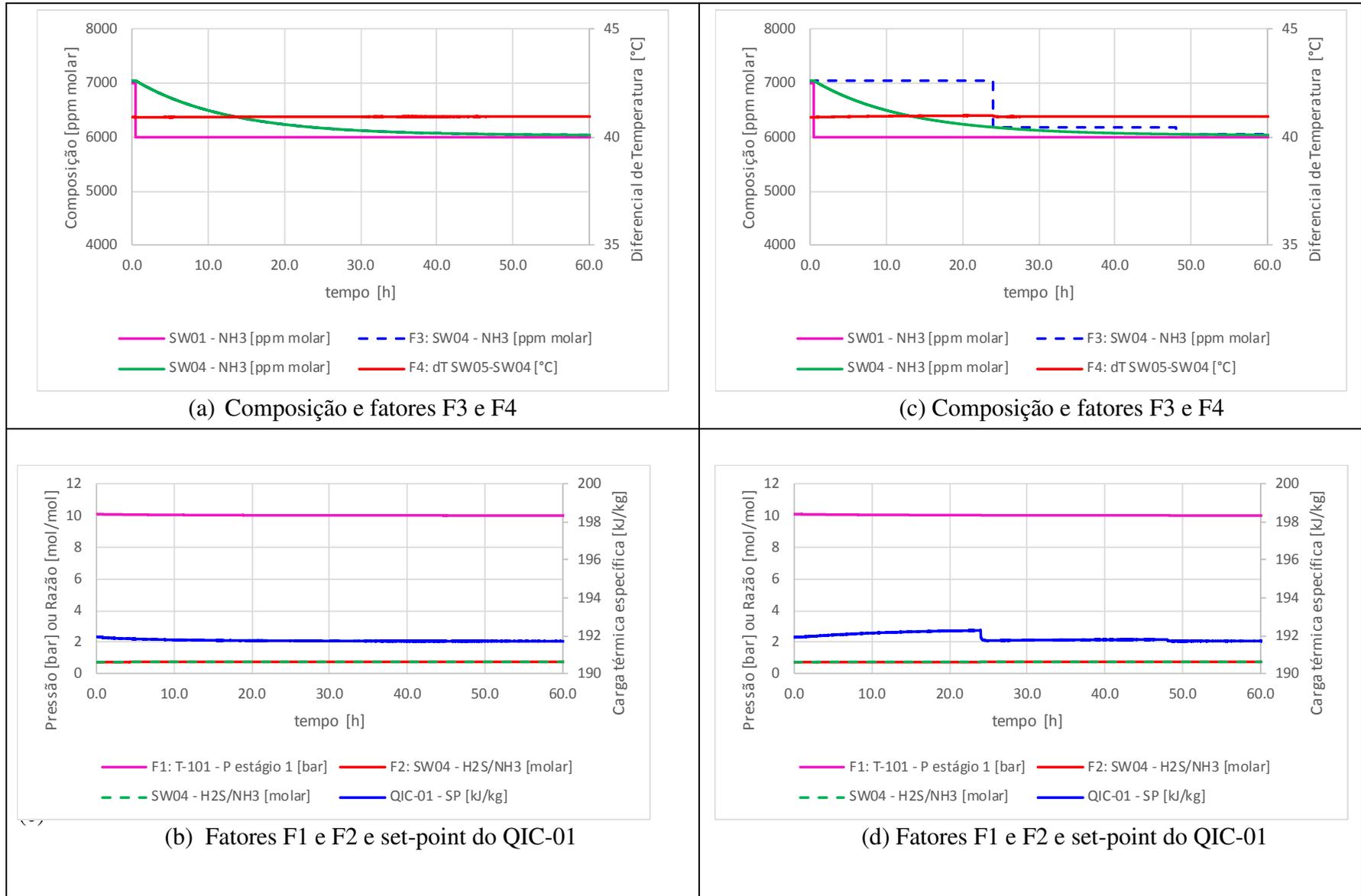


Figura 5- 23: Resposta a degrau na concentração de NH₃ na entrada da unidade – (a) e (b) Análise de composição contínua (c) e (d) Análise de composição a cada 24h

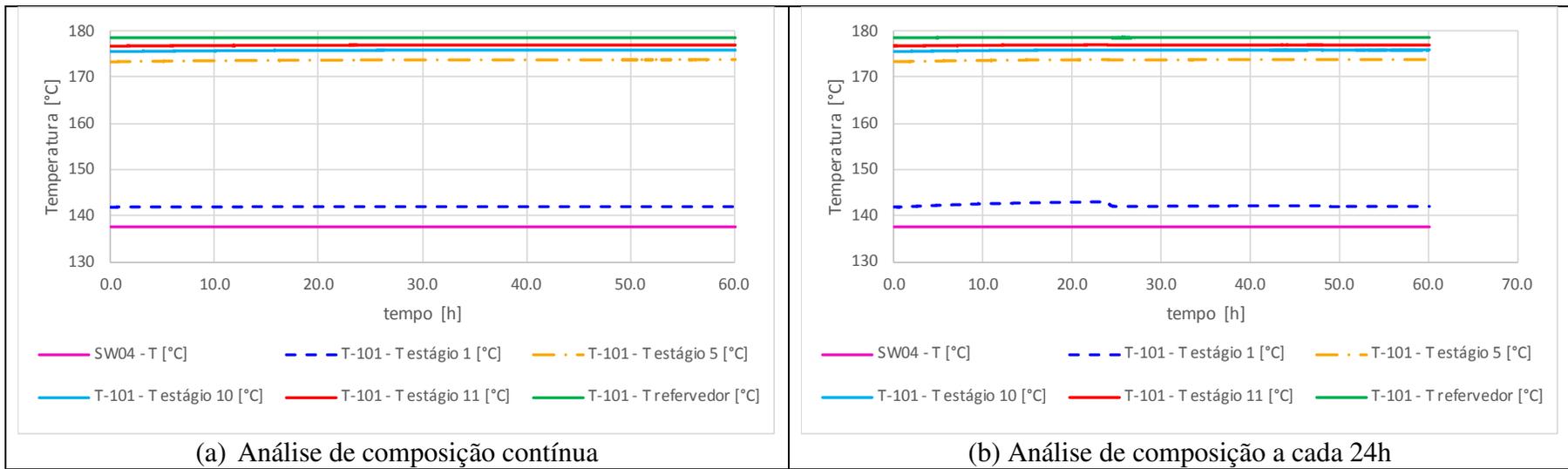


Figura 5- 24: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Perfil de temperatura da coluna

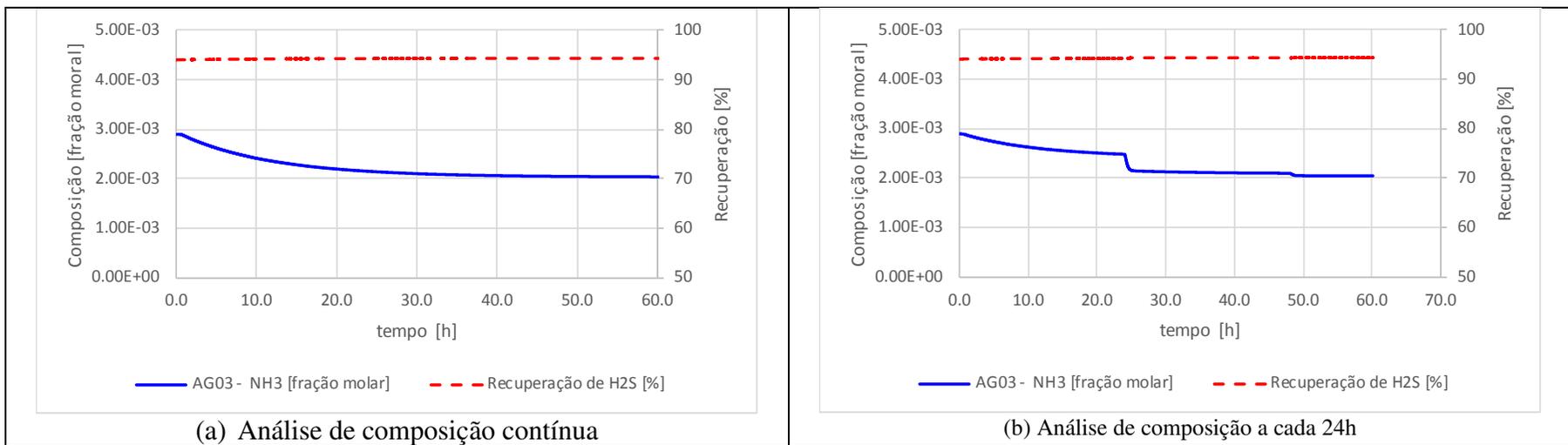


Figura 5- 25: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Variáveis de desempenho

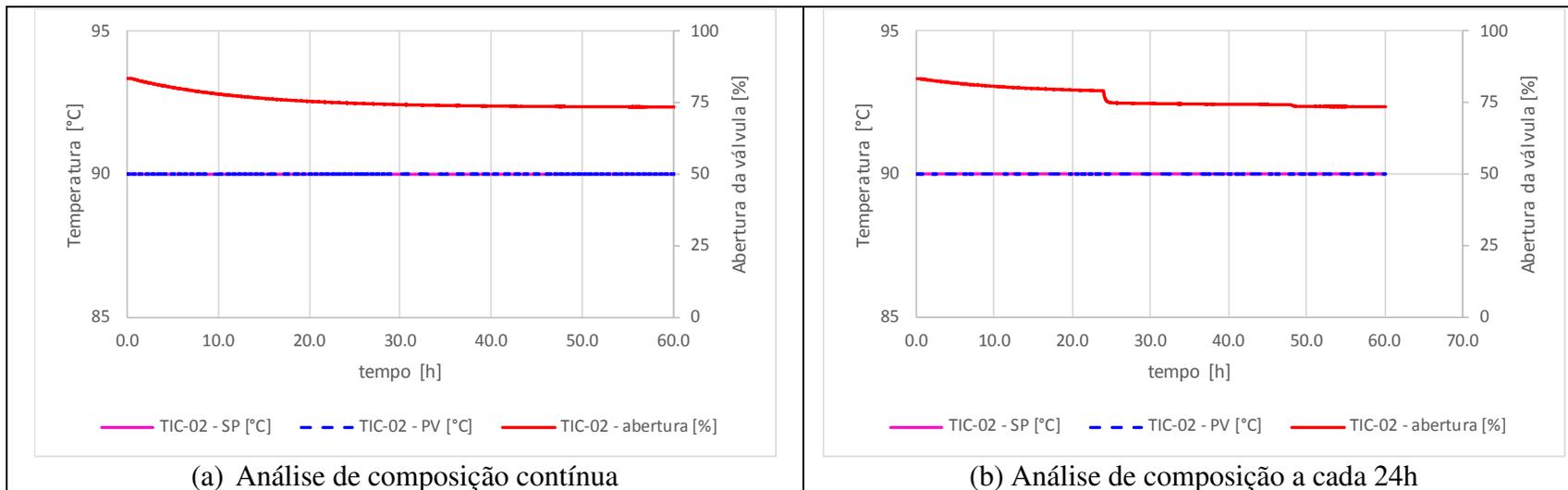


Figura 5- 26: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Controle de temperatura do vaso de topo

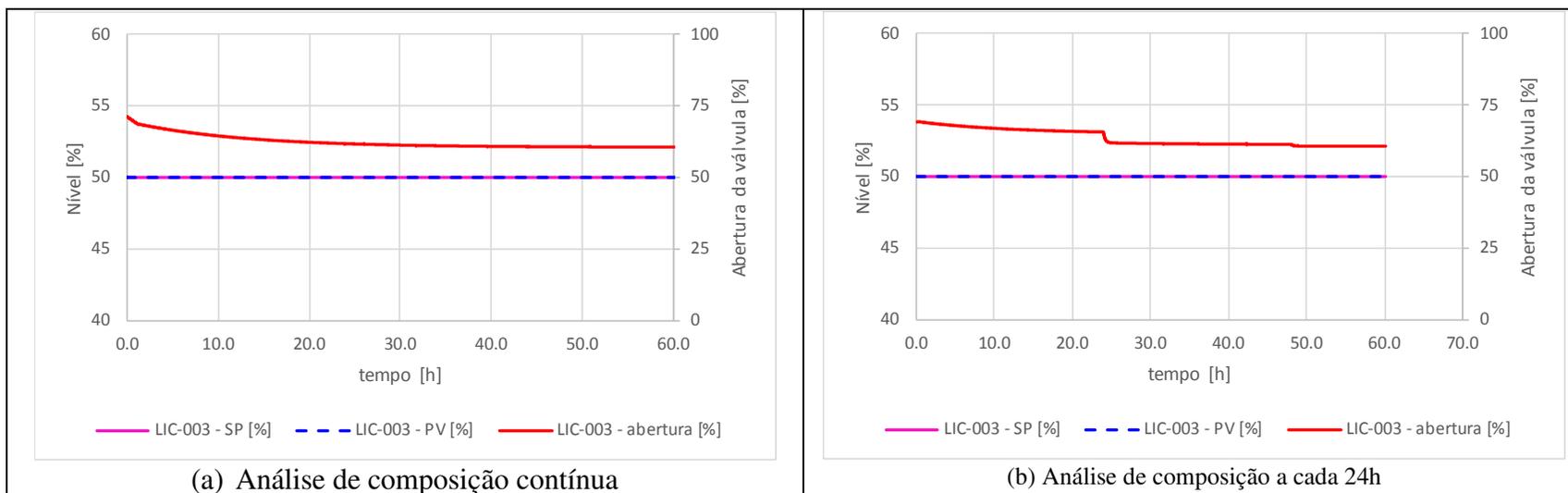


Figura 5- 27: Resposta a degrau na composição de carga da unidade – Controle de nível do vaso de topo

5.3.5 Sequência de eventos

Finalizando a avaliação do Controle 1, foi realizada uma sequência de eventos de perturbação degrau ou mudança de set-point, conforme a Tabela 5- 1. O fator de afastamento para o set-point do QIC-01 foi considerado 1, e como o tempo total de simulação foi de 3h, não houve a atualização de composição de carga. Ou seja, a alteração da composição da carga não será percebida pelo modelo SR, fatores F2 e F3. O objetivo é avaliar o desempenho do modelo SR em uma situação onde todos os fatores do modelo podem estar variando, mas a variação de composição de carga não é percebida.

Tabela 5- 1: Sequência de eventos – Controle 1

Evento	Hora do evento (h)	Amplitude do degrau
Degrau na composição da carga (SW01)	0,5	NH ₃ = -1000 ppm H ₂ S = - 800 ppm
Degrau no set-point do FIC-01 (vazão de carga)	1,5	+2290 kg/h
Degrau no set-point do TIC-01 (temperatura de carga)	2,0	+ 2°C
Degrau no set-point do PIC-02 (pressão da coluna)	2,5	+ 0,5 bar

A Figura 5- 28 apresenta os fatores do modelo SR, a composição da corrente de entrada SW01 e a resposta do controlador de carga térmica QIC-01. A composição da corrente SW04, entrada da coluna, variou lentamente no período de simulação considerado de 3h. Os fatores F2 e F3, que dependem da composição, ficaram constantes. Os demais fatores do modelo SR sofreram influência dos eventos realizados. A Figura 5- 29 apresenta o degrau no set-point do controlador de vazão de carga da coluna FIC-01.

Na Figura 5- 30, o perfil de temperatura da coluna é bem comportado ao longo do período simulado. A temperatura do estágio 5 está próxima da temperatura de fundo e a temperatura do estágio 1 poucos graus acima da carga, indicando a operação muito próxima ao limite. Apesar da falta da atualização dos fatores F2 e F3, o controle se mostrou adequado. Variações lentas na composição de carga tem pouco efeito sobre o estado final da coluna. Em um período maior de tempo, com a composição continuando a mudar, espera-se que o efeito da composição seja mais importante. Daí a necessidade de atualizar esses fatores na frequência da análise de laboratório.

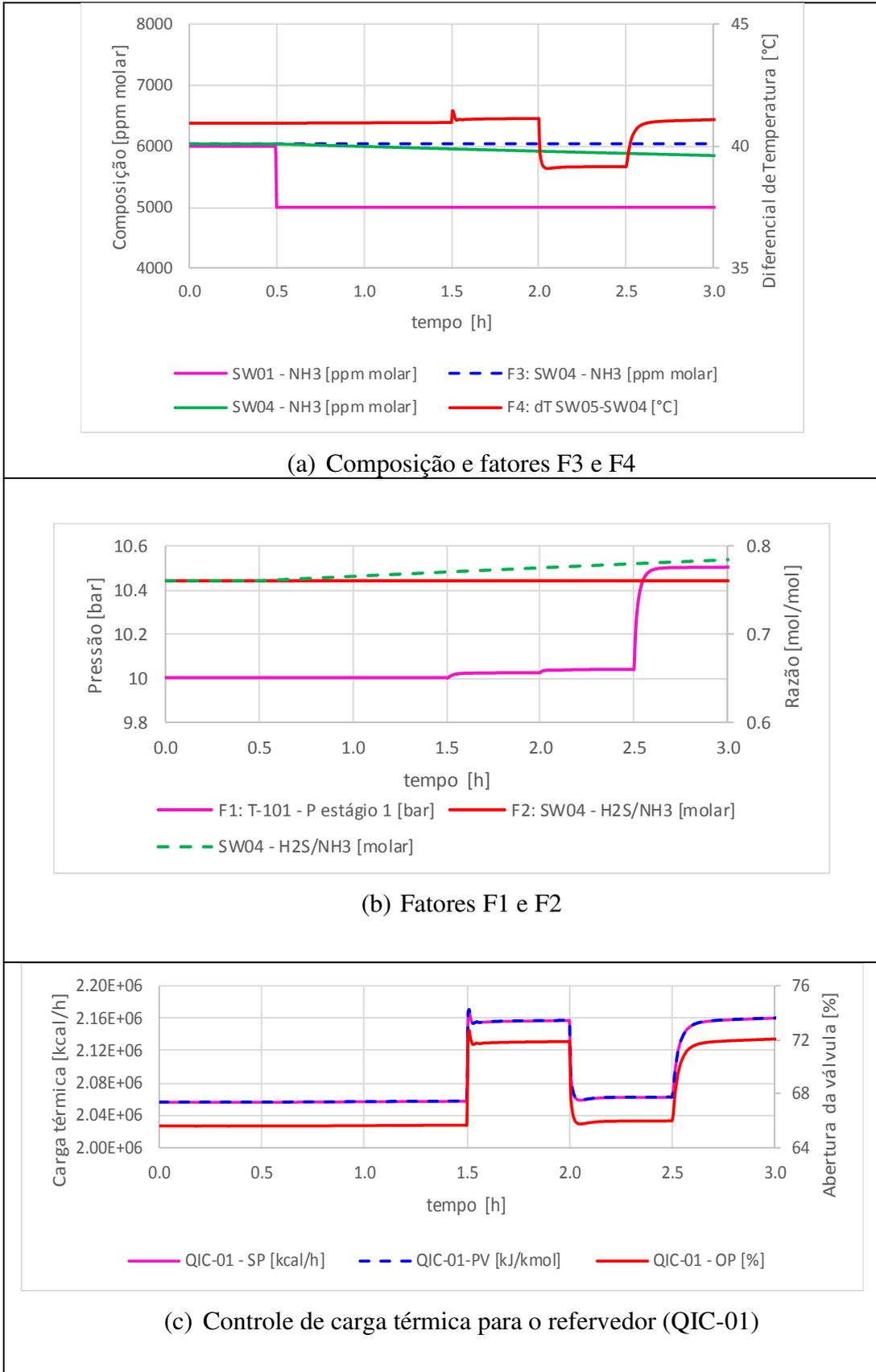


Figura 5- 28: Resposta à seqüência de eventos – Fatores do MSR e Controlador de carga térmica do refervedor

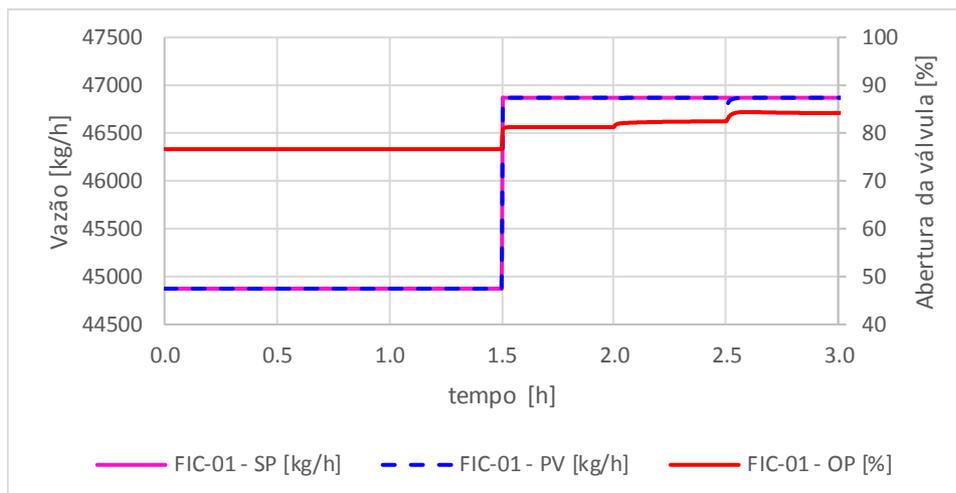


Figura 5- 29: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01

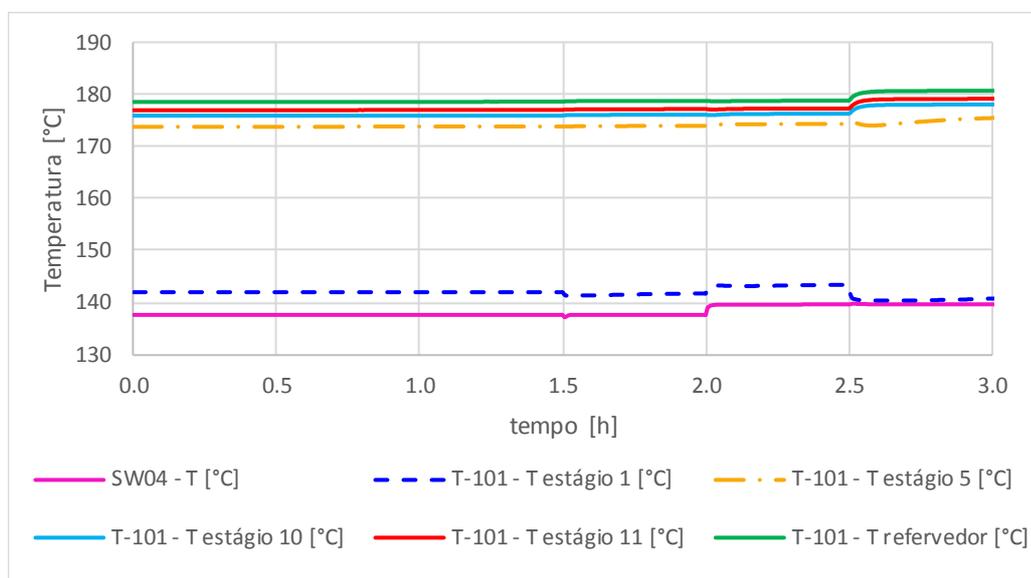


Figura 5- 30: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna

As variáveis de desempenho da Figura 5- 31 apresentaram pequenas alterações. A recuperação de H_2S ficou em torno de 93%, mas com o degrau na pressão de operação chegou a valores de 97%. O novo controle de carga térmica se mostrou muito satisfatório mantendo a recuperação nos valores exigidos sem levar a torre ao seu limite operacional. A concentração de NH_3 no gás ácido ao longo do tempo se manteve em valores abaixo do limite de 0,5% molar.

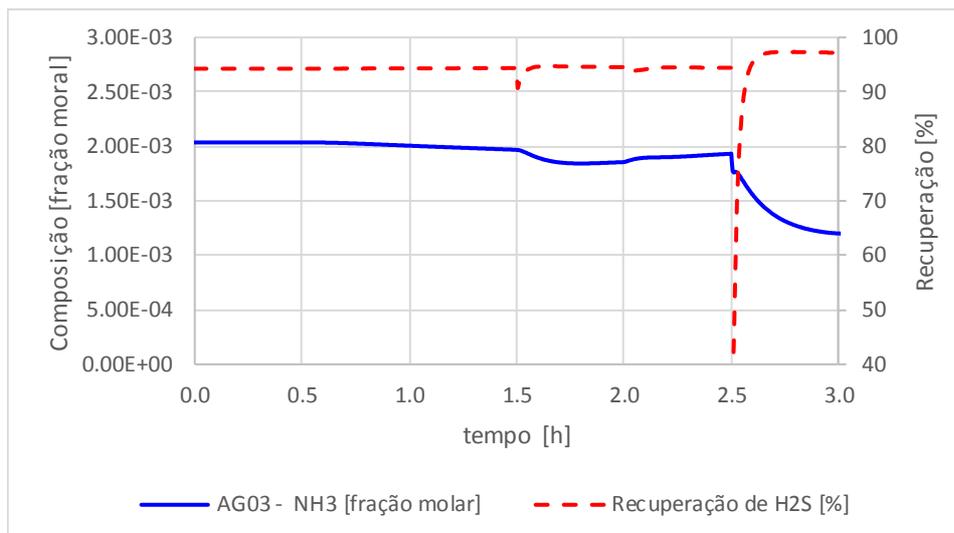


Figura 5- 31: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho

5.4 Controle da temperatura do estágio sensível recebendo set-point remoto do modelo SR

Conforme apresentado na Figura 5- 8, nesta aplicação o modelo SR (Modelo 5) calcula a temperatura do estágio sensível no ponto limite de operação, com base nos fatores do modelo SR. O set-point calculado é diminuído de um fator de afastamento, que varia de 0 a um delta equivalente à diferença entre a temperatura de carga e fundo da coluna, ajustado pelo usuário.

5.4.1 Efeito do fator de afastamento

O controle foi implementado inicialmente com o fator de afastamento igual a 36°C, sendo diminuído de 3°C a cada 1h, chegando a fator zero, que representa a operação no ponto limite operacional.

A Figura 5- 32a apresenta os degraus aplicados no fator de afastamento para cálculo do set-point do controle de temperatura do estágio sensível (TIC-03). A Figura 5- 32b mostra o set-point calculado para o TIC-03, bem como a variável de processo e a carga térmica efetiva fornecida ao refulvedor. Em termos de carga térmica para o refulvedor, nota-se que existem praticamente 2 patamares. Um valor no início da simulação, que é praticamente constante mesmo com a variação do fator de afastamento, e um segundo, que representa o sistema no ponto limite de operação, quando o fator de afastamento é igual a zero.

Este comportamento torna este controle de temperatura do estágio sensível interessante para a aplicação proposta no Controle 4. Enquanto o controle direto da carga térmica (Controle 1) atua numa faixa muito estreita de set-point para o controlador, a temperatura do estágio sensível pode trabalhar numa ampla faixa de set-point, o que pode tornar o processo mais estável.

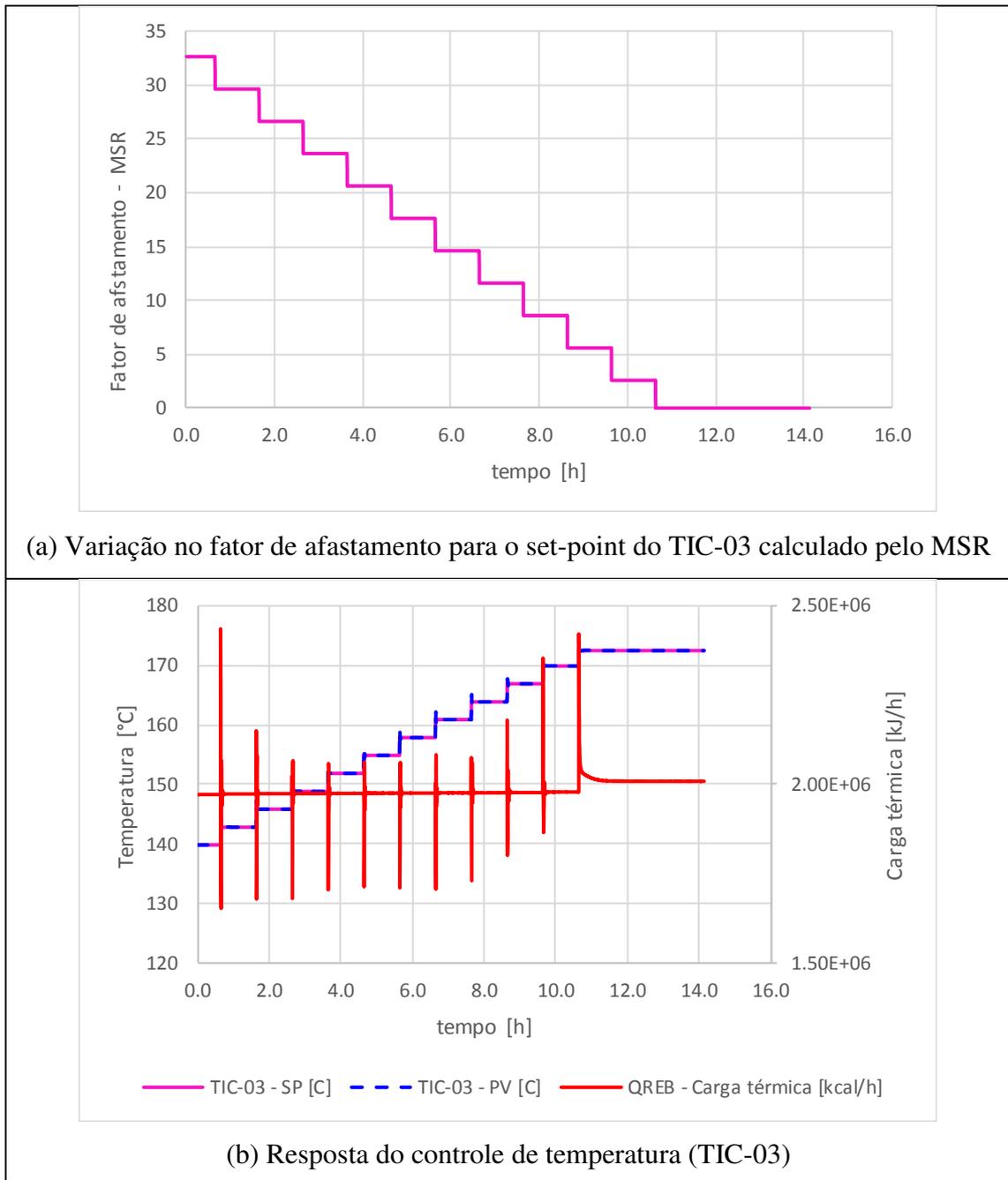


Figura 5- 32: Controle 2 – Sequência de degraus no fator de afastamento

Na Figura 5- 33 é possível observar a temperatura do estágio 5 aumentar a cada degrau realizado no fator de afastamento, e se estabilizar de forma rápida em um novo estado estacionário entre os degraus. A temperatura dos demais estágios permanece constante ao longo do período avaliado, e apenas a temperatura do estágio 1 aumenta quando o fator de afastamento é igual a zero, indicado operação no ponto limite. Apenas neste ponto também a concentração de NH_3 no gás ácido aumenta bruscamente, e se estabiliza em um valor alto, maior que o limite recomendado de 0,5% molar, indicando que seja interessante operar com fator de afastamento maior que zero.

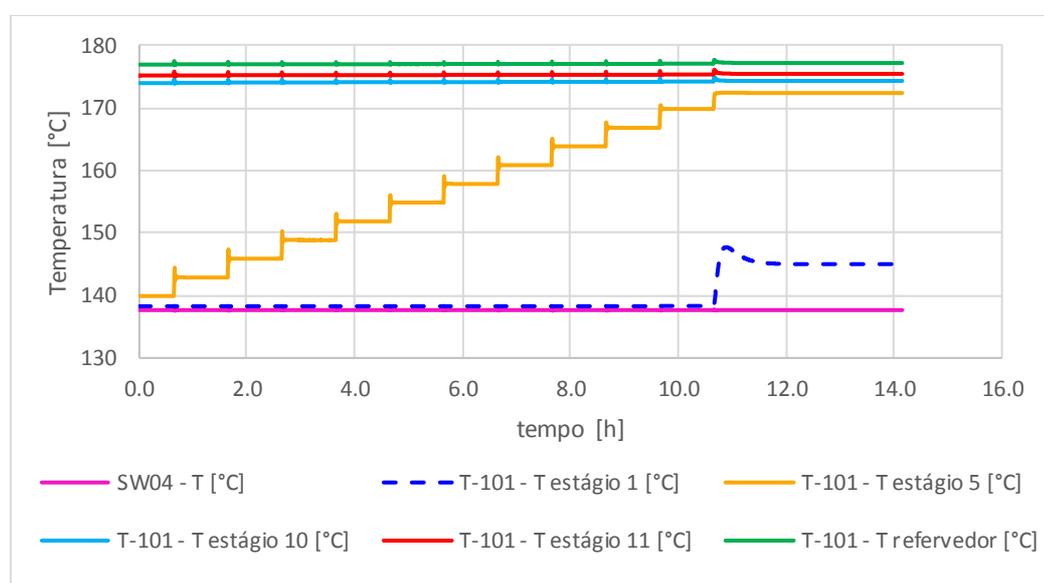


Figura 5- 33: Controle 2- Resposta a degrau no fator de afastamento - Perfil de temperatura da coluna

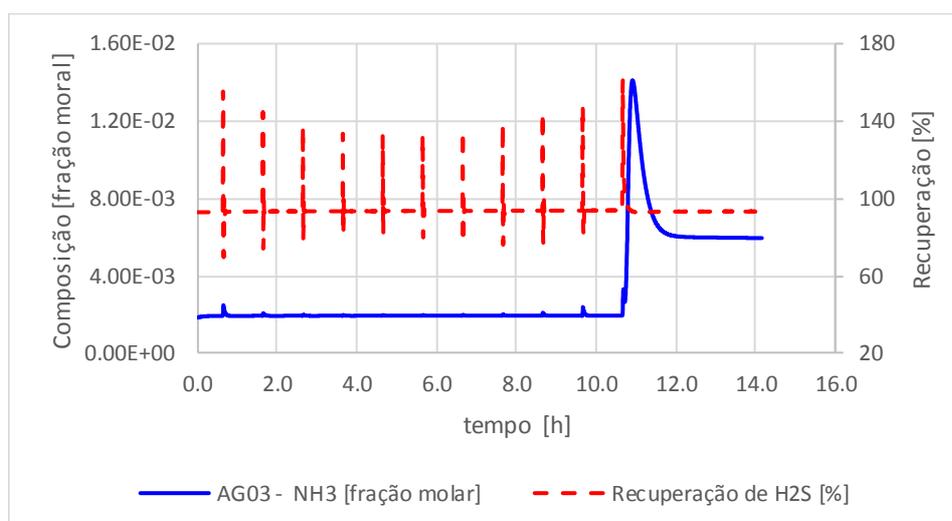


Figura 5- 34: Controle 2- Resposta a degrau no fator de afastamento – Variáveis de desempenho

5.4.2 Sequência de eventos

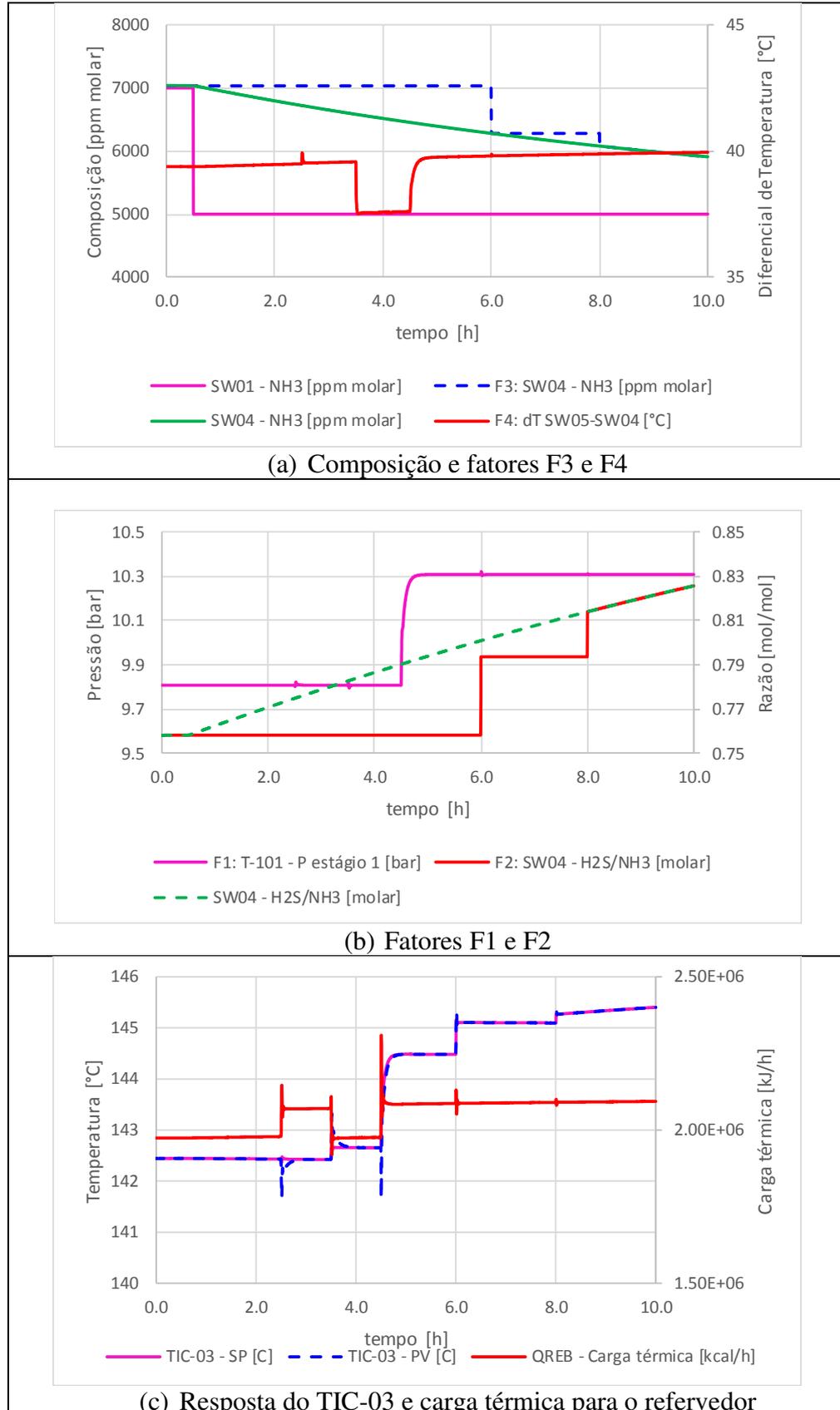
Finalizando a avaliação do Controle 2, foi realizada uma sequência de eventos de perturbação degrau ou mudança de set-point, conforme a Tabela 5- 2, similar a realizada no item 5.3.5. O fator de afastamento para o set-point do TIC-03 foi considerado 30°C, de forma que a coluna estará mais afastada do limite operacional.

Tabela 5- 2: Sequência de eventos – Controle 2

Evento	Hora do evento (h)	Amplitude do degrau
Degrau na composição da carga (SW01)	0,5	NH ₃ = -1000 ppm H ₂ S = - 800 ppm
Degrau no set-point do FIC-01 (vazão de carga)	2,5	+2290 kg/h
Degrau no set-point do TIC-01 (temperatura de carga)	3,5	+ 2°C
Degrau no set-point do PIC-02 (pressão da coluna)	4,5	+ 0,5 bar
Atualização pontual da composição de SW04	6,0	-
Atualização contínua da composição de SW04	>8,0	-

A Figura 5- 35 apresenta os fatores do modelo SR, a composição da corrente de entrada SW01, o controle de temperatura TIC-03 e a carga térmica fornecida ao refeedor. A composição da corrente SW04, variou lentamente no período total de simulação (10h). Os fatores F2 e F3, dependentes da composição, ficaram constantes até 6h, quando foram atualizados de forma pontual, simulando uma atualização por resultado de análise de laboratório. A partir do tempo 8h, ambos foram atualizados continuamente, representando a disponibilidade de um analisador em tempo real. Os demais fatores do MSR sofreram influência dos eventos realizados. A Figura 5- 36 apresenta o degrau no set-point do controlador de vazão de carga da coluna FIC-01.

O set-point e variável de processo do TIC-03 mostram que para cada alteração dos fatores do modelo SR, foi gerado um novo set-point para o controle TIC-03, e o processo foi ajustado para essa nova condição. A atualização dos fatores F2 e F3 nos tempos 6h e 8h levou a alterações mínimas no set-point do TIC-03, mostrando que pequenas variações na composição da coluna não causam perturbação importante na coluna.



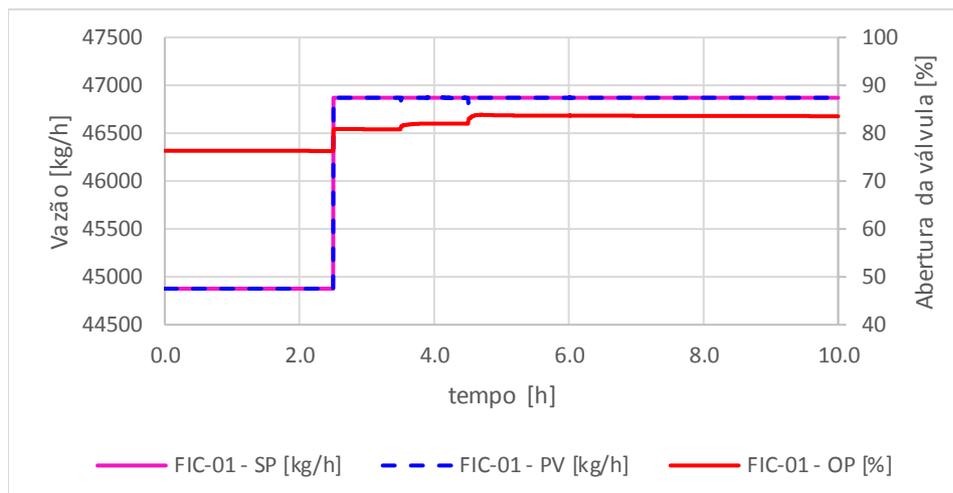


Figura 5- 36: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01

Na Figura 5- 37, o perfil de temperatura da coluna é bem comportado ao longo do período simulado. A temperatura do estágio 5 se manteve mais próxima da temperatura de topo, já que foi utilizado um maior fator de afastamento do ponto limite de operação. A temperatura do estágio 1 esteve igual à da carga da coluna. Ainda assim, a recuperação de H_2S esteve em torno de 94% em todo período (Figura 5- 38). A concentração de NH_3 no gás ácido foi menor que o limite de 0,5%.

Esses resultados mostram que pode ser interessante operar mais afastado do ponto limite operacional, pois não há perda na recuperação de H_2S e a coluna se mantém mais estável.

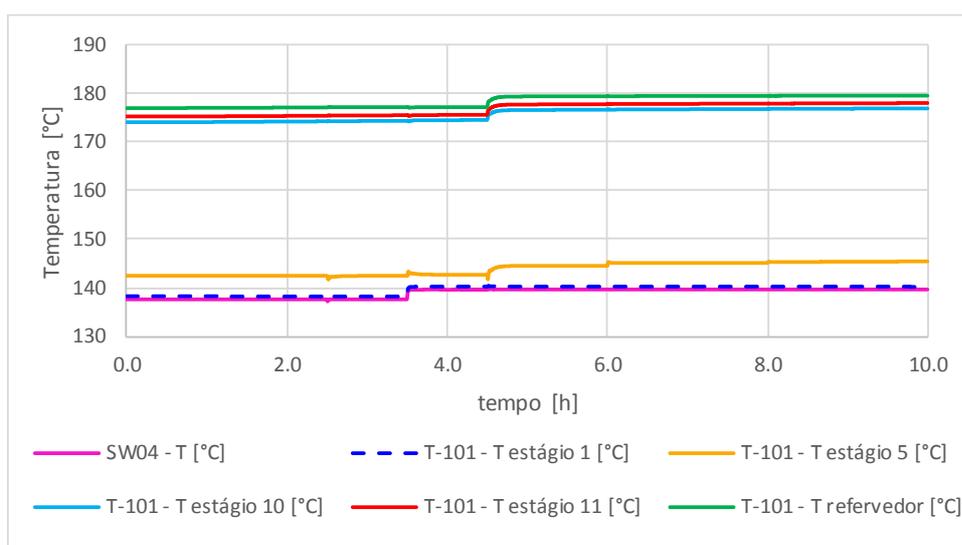


Figura 5- 37: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna

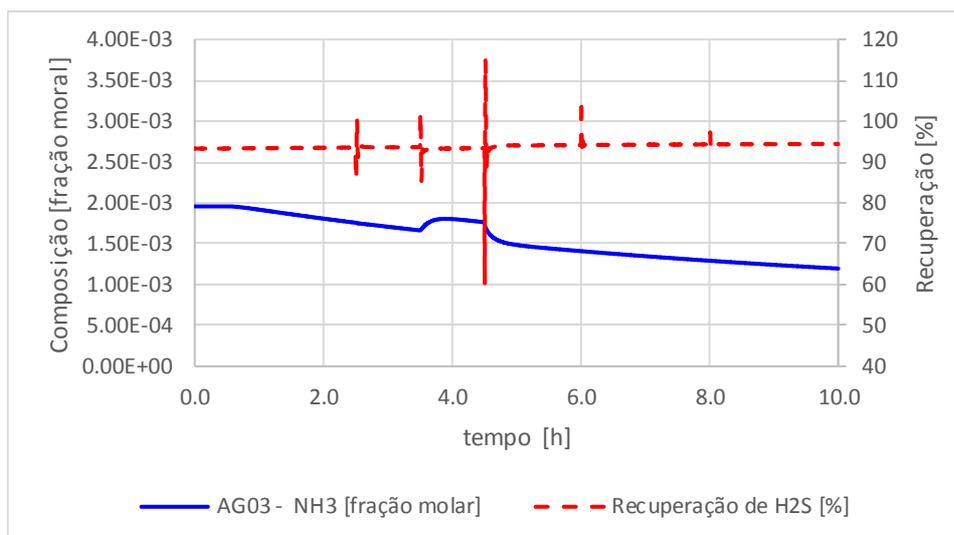


Figura 5- 38: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho

5.5 Controle da temperatura de entrada do refervedor recebendo set-point remoto do modelo SR

Nesta aplicação, o modelo SR (Modelo 4) calcula o diferencial entre temperatura de saída e entrada do refervedor no ponto limite de operação. O valor calculado é somado a um fator de afastamento do ponto limite, variando de 0°C a 20°C. O diferencial ajustado é diminuído da temperatura de saída do refervedor, alimentando o set-point do TIC-03.

5.5.1 Efeito do fator de afastamento

O controle foi implementado inicialmente com o fator de afastamento igual a 20°C, sendo diminuído de 2°C a cada 1h, chegando a fator zero, que representa a operação no ponto limite operacional.

A Figura 5- 39a apresenta os degraus aplicados no fator de afastamento e a Figura 5- 39b mostra o set-point calculado para o TIC-03, bem como a variável de processo e a carga térmica efetiva fornecida ao refervedor. Diferente dos controles 1 e 2, aqui a carga térmica para o refervedor varia acompanhando cada degrau no set-point do TIC-03. Como visto no Capítulo 3, o diferencial de temperatura entre saída e entrada do refervedor é alto para baixas recuperações de H₂S e diminui até estabilizar em um valor de poucos graus no ponto limite de operação. Assim, é possível explorar uma faixa de operação mais afastada do limite operacional.

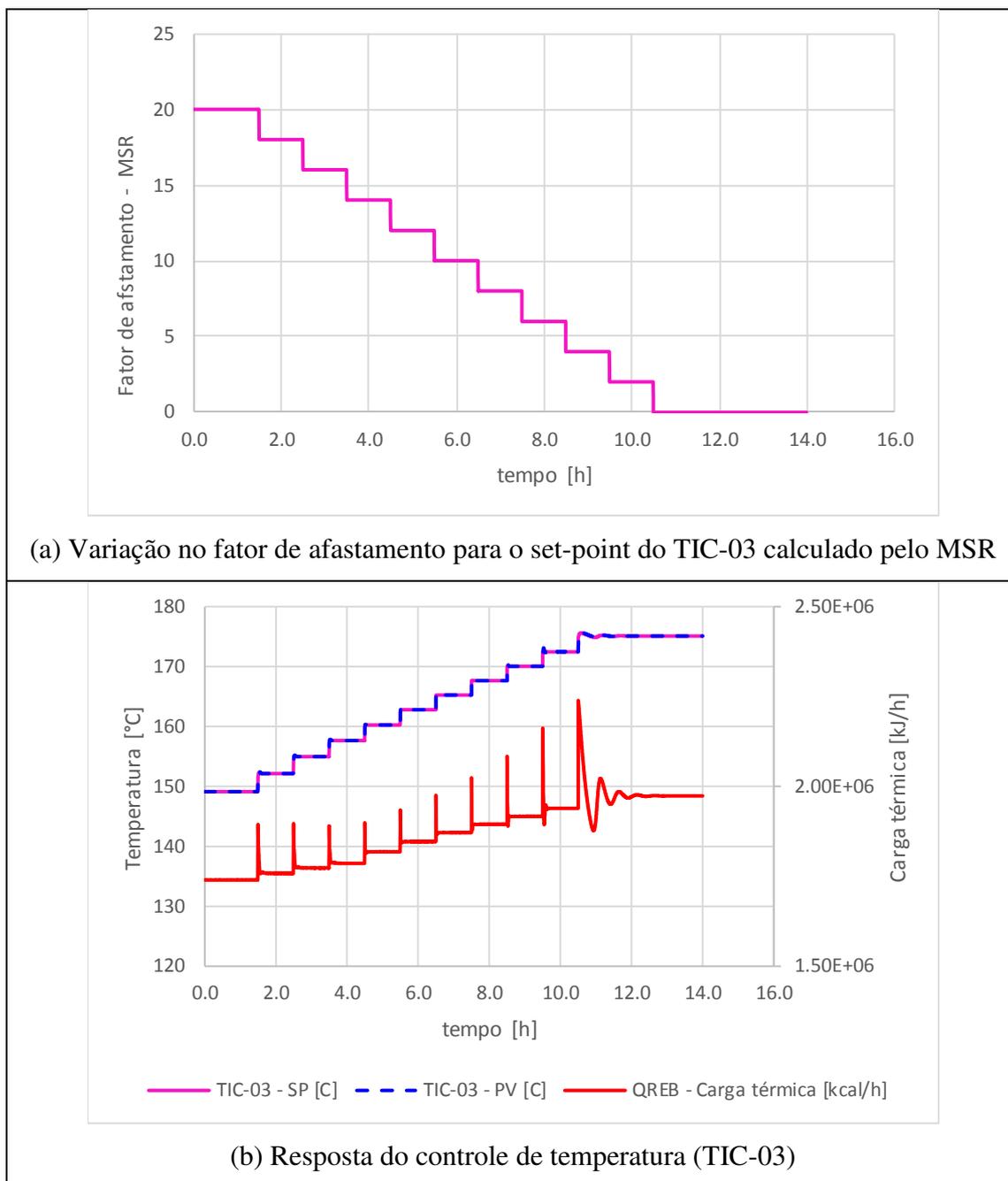


Figura 5- 39: Controle 2 – Sequência de degraus no fator de afastamento

Na Figura 5- 40, é possível observar a temperatura dos estágio 10 e 11 (entrada do refeedor), aumentar a cada degrau realizado no fator de afastamento, e se estabilizar de forma rápida em um novo estado estacionário entre os degraus. A temperatura dos demais estágios permanece constante ao longo do período avaliado, e apenas a temperatura do estágio 5 tem um aumento transiente quando o fator de afastamento é igual a zero, mas retorna a um valor mais próximo da temperatura do topo da coluna. Isso indica que, mesmo com fator de afastamento igual a zero, a coluna ainda está afastada do limite.

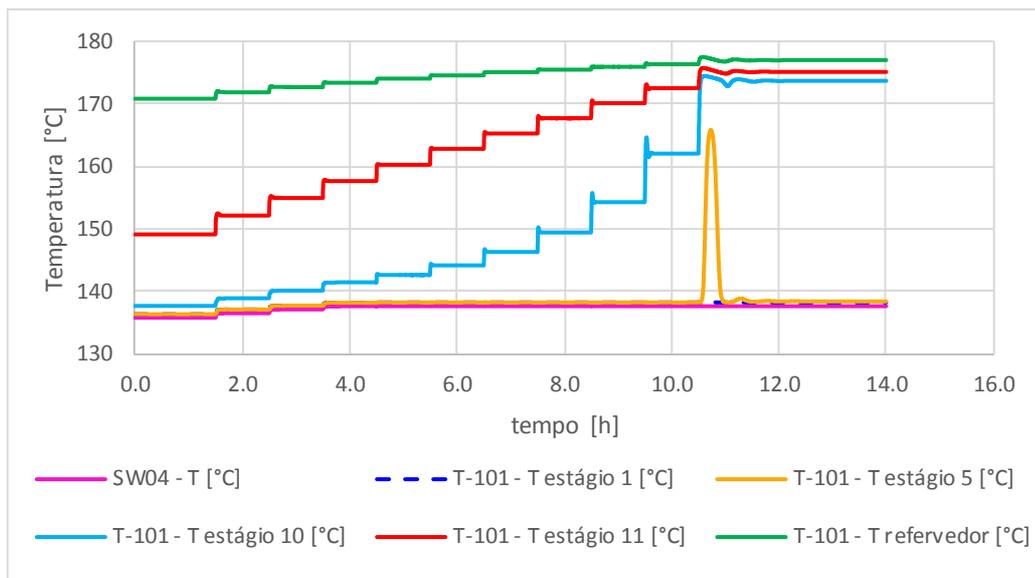


Figura 5- 40: Controle 3- Resposta a degrau no fator de afastamento - Perfil de temperatura da coluna

No tempo inicial de simulação, a recuperação de H_2S é de apenas 66%, e aumenta gradativamente com a diminuição do fator de afastamento até atingir 92% com fator zero. Nesse caso, indica-se que o fator usado seja zero, para obter os requisitos mínimos de recuperação de H_2S (Figura 5- 41).

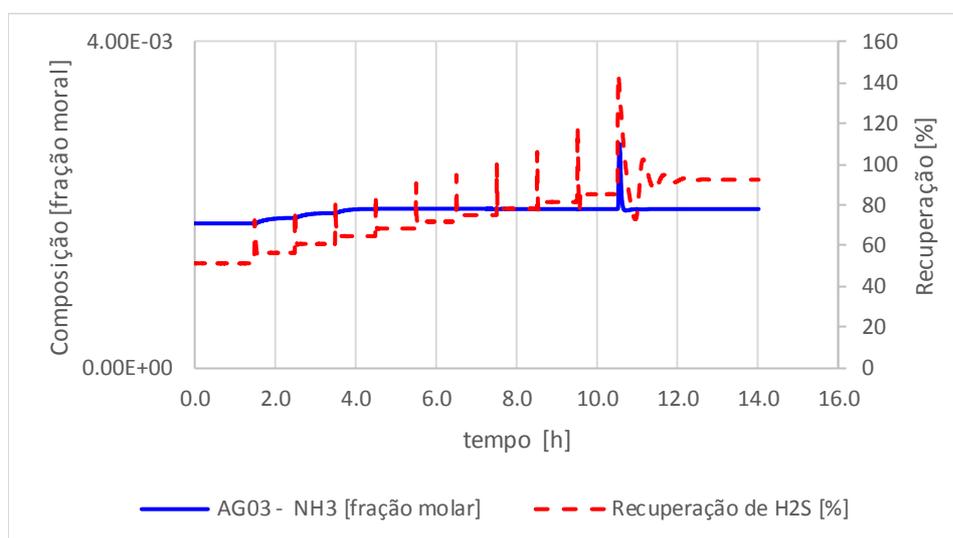


Figura 5- 41: Controle 3- Resposta a degrau no fator de afastamento – Variáveis de desempenho

5.5.2 Sequência de eventos

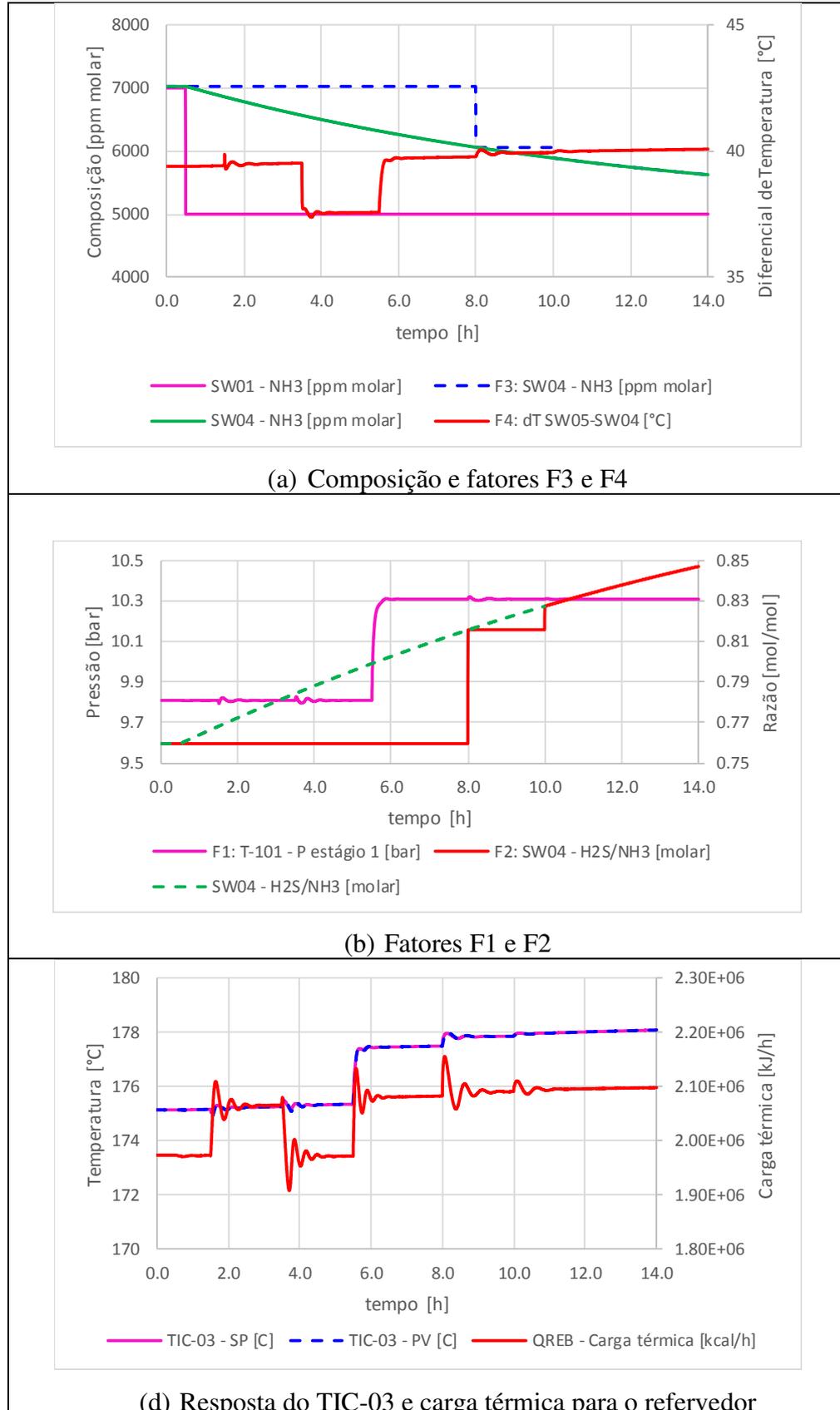
Finalizando a avaliação de desempenho do Controle 3, foi realizada uma sequência de eventos de perturbação degrau ou mudança de set-point, conforme a Tabela 5- 3. O fator de

afastamento para o set-point do TIC-03 foi considerado 0°C, para garantir recuperação de H₂S no faixa desejada.

Tabela 5- 3: Sequência de eventos – Controle 3

Evento	Hora do evento (h)	Amplitude do degrau
Degrau na composição da carga (SW01)	0,5	NH ₃ = -1000 ppm H ₂ S = - 800 ppm
Degrau no set-point do FIC-01 (vazão de carga)	1,5	+2290 kg/h
Degrau no set-point do TIC-01 (temperatura de carga)	3,5	+ 2°C
Degrau no set-point do PIC-02 (pressão da coluna)	5,5	+ 0,5 bar
Atualização pontual da composição de SW04	8,0	-
Atualização contínua da composição de SW04	>10,0	-

A Figura 5- 42 apresenta os fatores do modelo SR, a composição da corrente de entrada SW01, o controle de temperatura TIC-03 e a carga térmica fornecida ao refeedor. A composição da corrente SW04, variou lentamente no período total de simulação (14h). Os fatores F2 e F3, ficaram constantes até 8h, quando foram atualizados de forma pontual, simulando uma atualização por resultado de análise de laboratório. A partir do tempo 10h, foram atualizados continuamente, representando a disponibilidade de um analisador em tempo real. Os demais fatores do modelo SR sofreram influência dos eventos realizados. O set-point e variável de processo do TIC-03 mostram que, para cada alteração dos fatores do modelo SR, foi gerado um novo set-point para o controle TIC-03, e o processo foi ajustado para essa nova condição. A resposta do controle foi oscilatória, levando a um maior tempo para atingir um novo estado estacionário, quando comparado com os demais controles propostos. A atualização dos fatores F2 e F3 nos tempos 6h e 8h levou a alterações mínimas no set-point do TIC-03, mostrando que pequenas variações na composição da coluna não causam perturbação importante na coluna. A Figura 5- 43 apresenta o degrau no set-point do controlador de vazão de carga da coluna FIC-01.



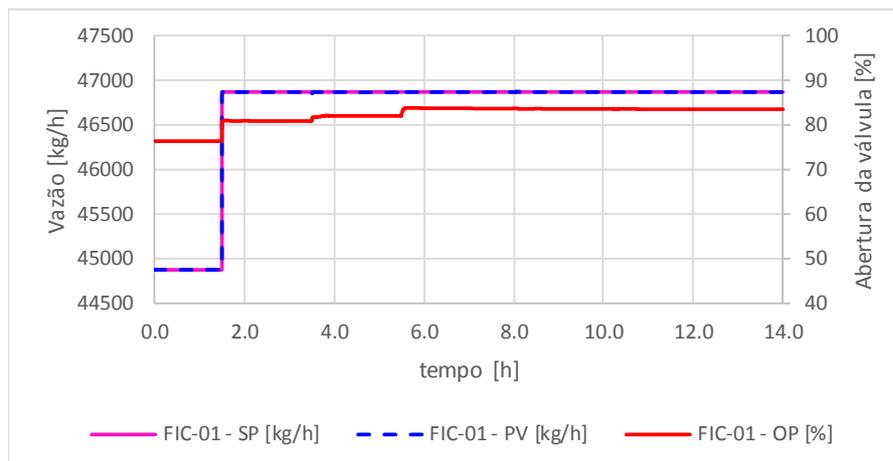


Figura 5- 43: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01

Na Figura 5- 44, o perfil de temperatura da coluna reflete a resposta oscilatória do controle TIC-03, porém a amplitude da oscilação é pequena e diminui até alcançar o novo estado estacionário, não instabilizando o processo. A temperatura do estágio 5 se manteve praticamente igual a temperatura do estágio 1 e a temperatura de carga da coluna. O valor calculado pelo modelo SR para o ponto limite de operação, neste caso, representa o início da faixa ideal de operação. Ainda assim, a recuperação de H_2S esteve em torno de 92 a 93% em todo período (Figura 5- 38). A concentração de NH_3 no gás ácido foi menor que o limite de 0,5%. Assim, este controle não deve ser utilizado com aplicação de fator de afastamento, ou o fator deve ser considerado $0^\circ C$.

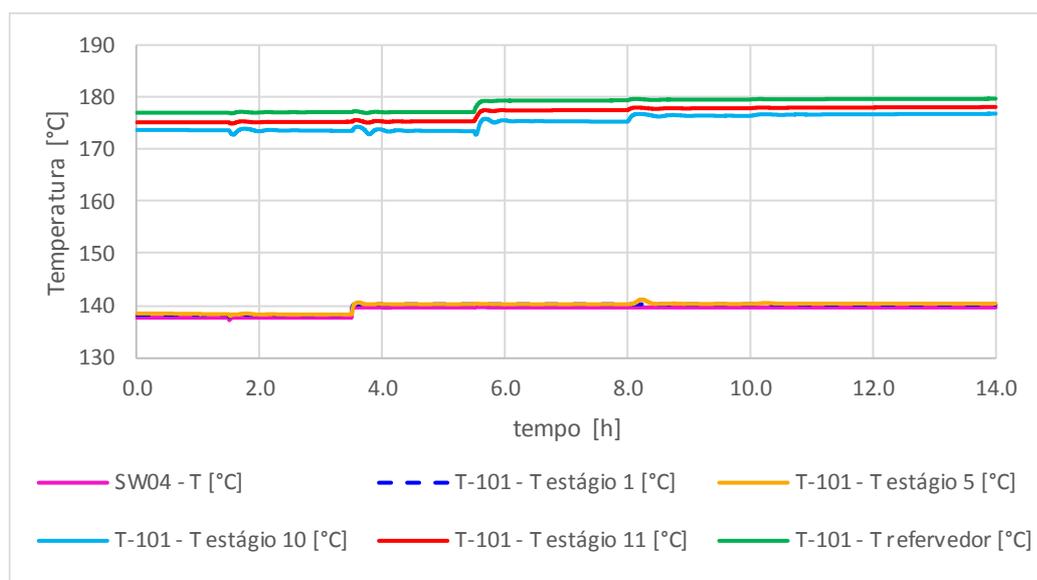


Figura 5- 44: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna

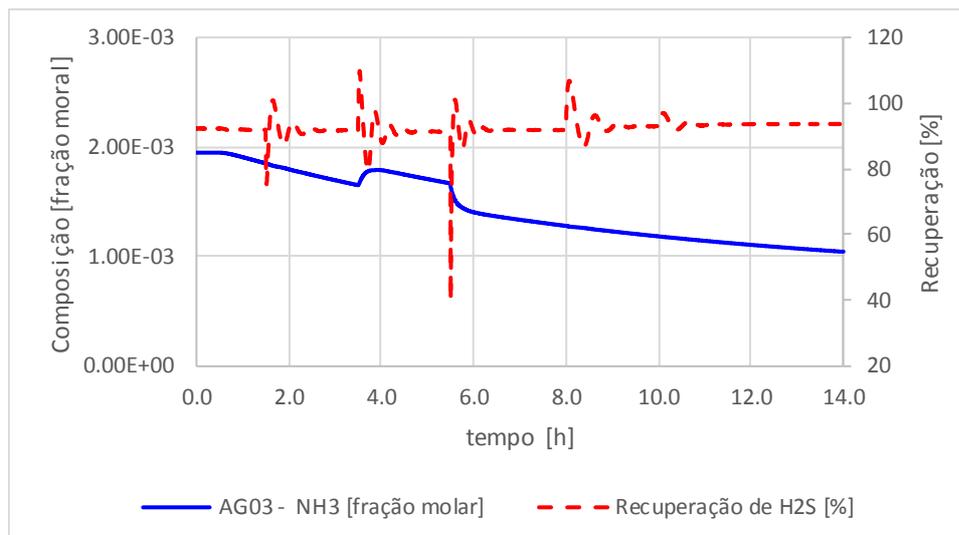


Figura 5- 45: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho

5.6 Controle da temperatura do estágio sensível em *override* com o controle de carga térmica do refeedor - recebendo set-point remoto do modelo SR

Este controle, apresentado na Figura 5- 9, propõe a utilização dos Controles 1 e 2 em *override*, de forma que o QIC-01 é o controle principal, controlando a carga térmica para o refeedor e recebendo o set-point do modelo SR. O TIC-03 foi dividido em dois controladores, o TIC-03H, que atua apenas se a temperatura ultrapassar um valor máximo e o TIC-03L, que atua apenas se a temperatura ultrapassar um valor mínimo.

Tabela 5- 4: Definição de set-point do Controle 4

Controlador	Fator de afastamento	Set-point
QIC-01	1	$Q_{ref}^* \times 1$
TIC-03H	5°C	$T_{5sens}^* - 5^\circ\text{C}$
TIC-03L	-	$T_{SW04} + 5^\circ\text{C}$

Apesar do Controle 1 ter apresentado um bom desempenho frente aos cenários de perturbação avaliados, ele opera numa faixa de set-point extremamente estreita. Por isso, pode ser suscetível a problemas de erro de medição da variável carga térmica (ou vazão de vapor para o refeedor). O erro de medição pode ser maior que o afastamento permitido do set-point calculado.

O Controle 2, por sua vez, pode atuar em uma ampla faixa de set-point, porém, em termos práticos, para o desempenho do processo, não existe ganho, em operar com um valor mais próximo ou mais afastado do limite operacional, desde que respeitado um valor mínimo

para obter a recuperação de H₂S maior que 90%. Assim, controlar a temperatura do estágio sensível em um valor fixo se mostrou bom, mas não é necessário, e inclui atuações do controle sobre o processo desnecessárias.

A vantagem do Controle 4 é manter o controle de carga térmica como controle principal, e o controle de temperatura do estágio sensível passa atuar como uma faixa de temperaturas. O valor máximo da faixa foi definido em 5°C abaixo do calculado pelo modelo SR, para não estar tão perto do limite operacional, e o valor mínimo foi definido em 5°C acima da temperatura de carga, para garantir o mínimo de recuperação de H₂S. Se o controle de carga térmica QIC-01 levar a coluna a operar acima do ponto limite de operação ou abaixo da recuperação mínima de H₂S, isso será percebido pelo controle de temperatura TIC-03, que assumirá o controle apenas nessas situações.

5.6.1 Sequência de eventos

Para avaliação do Controle 4, foi realizada uma sequência de eventos de perturbação degrau ou mudança de set-point, conforme a Tabela 5- 5, similar a realizada para os demais controles. A atualização dos fatores F2 e F3, que dependem de composição, ocorreu de forma similar ao aplicado nos controles anteriores.

Tabela 5- 5: Sequência de eventos – Controle 4

Evento	Hora do evento (h)	Amplitude do degrau
Degrau na composição da carga (SW01)	0,5	NH ₃ = -1000 ppm H ₂ S = - 800 ppm
Degrau no set-point do FIC-01 (vazão de carga)	1,5	+2290 kg/h
Degrau no set-point do TIC-01 (temperatura de carga)	2,5	+ 2°C
Degrau no set-point do PIC-02 (pressão da coluna)	3,5	+ 0,5 bar
Atualização pontual da composição de SW04	6,0	-
Atualização contínua da composição de SW04	>8,0	-

A Figura 5- 46 apresenta o comportamento dos fatores do modelo SR e a composição da corrente de entrada SW01, frente aos eventos listados na Tabela 5- 5. A Figura 5- 47 apresenta o degrau no set-point do controlador de vazão de carga da coluna FIC-01.

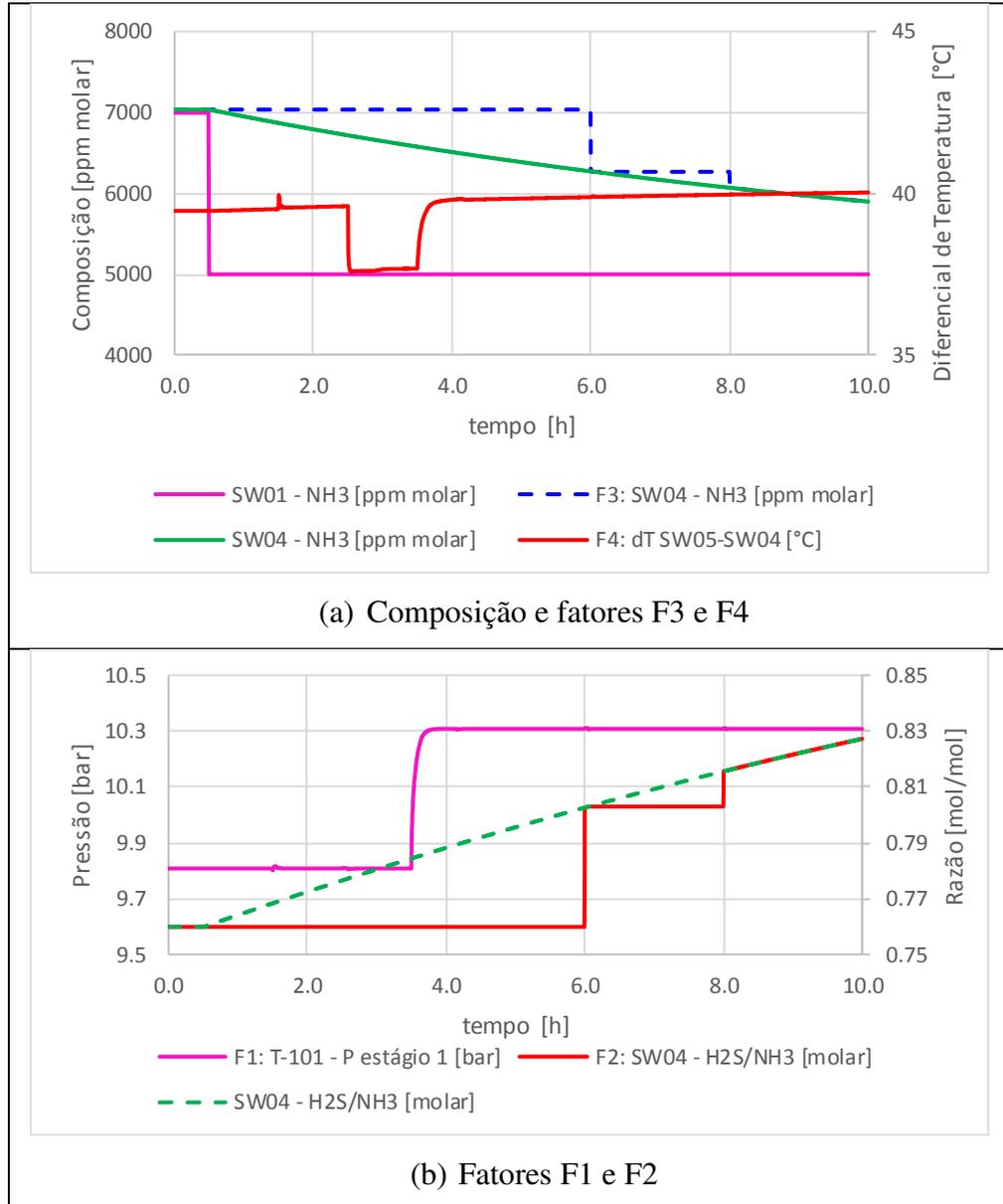


Figura 5- 46: Resposta à sequência de eventos – Fatores do MSR

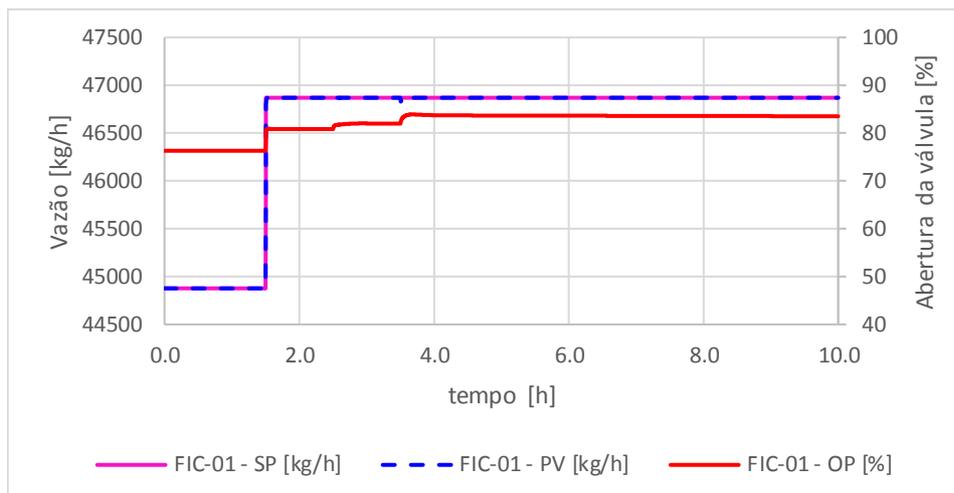


Figura 5- 47: Degrau no set-point do controlador de vazão de carga FIC-01

A Figura 5- 48 mostra os controles de temperatura TIC-03H e TIC-03L. O set-point dos controladores foram alterados pelas modificações dos fatores do modelo SR e delimitaram a faixa de operação para a temperatura do estágio sensível. Durante a simulação realizada, esta temperatura foi controlada no limite superior da faixa. Na Figura 5- 49, observa-se que o valor de carga térmica para o refeedor esteve sempre abaixo do set-point calculado pelo modelo SR para o QIC-01. É indicativo de a carga térmica calculada para o set-point levaria a uma temperatura de estágio sensível maior que o limite superior, e o TIC-03H assumiu o controle, mantendo a temperatura na faixa desejada.

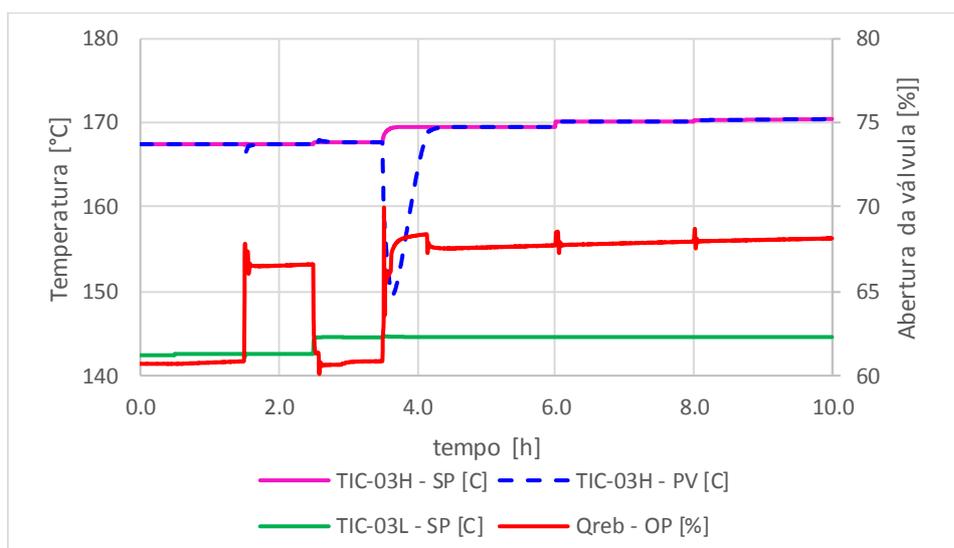


Figura 5- 48: Resposta à sequência de eventos – Controle de temperatura

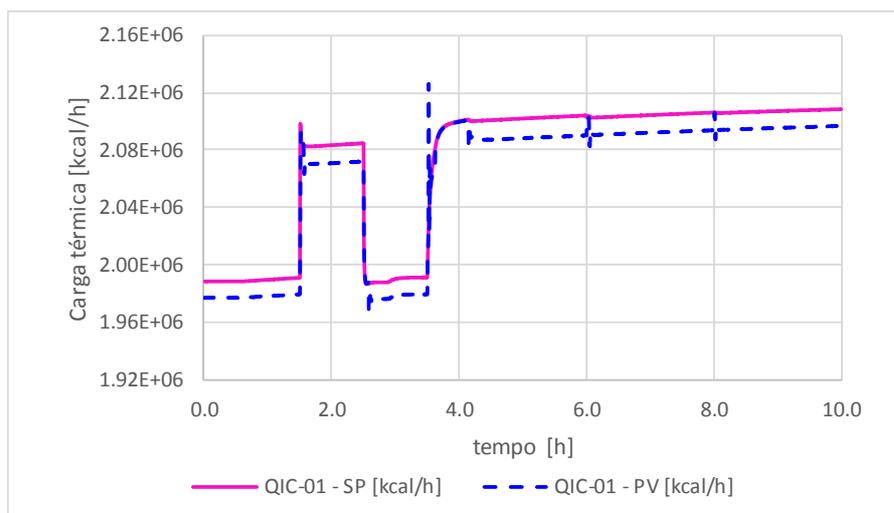


Figura 5- 49: Resposta à sequência de eventos – Controle de carga térmica

Na Figura 5- 50, o perfil de temperatura da coluna apresentou pouca variação. A temperatura do estágio 5 foi controlada em um valor intermediário entre o topo e o fundo da coluna. A temperatura do estágio 1 esteve igual à da carga da coluna. Ainda assim, a recuperação de H_2S foi mantida em torno de 94% em todo período (Figura 5- 51). A concentração de NH_3 no gás ácido foi menor que o limite de 0,5%.

Esses resultados mostram que pode ser interessante operar mais afastado do ponto limite operacional, pois não há perda na recuperação de H_2S e a coluna se mantém mais estável.

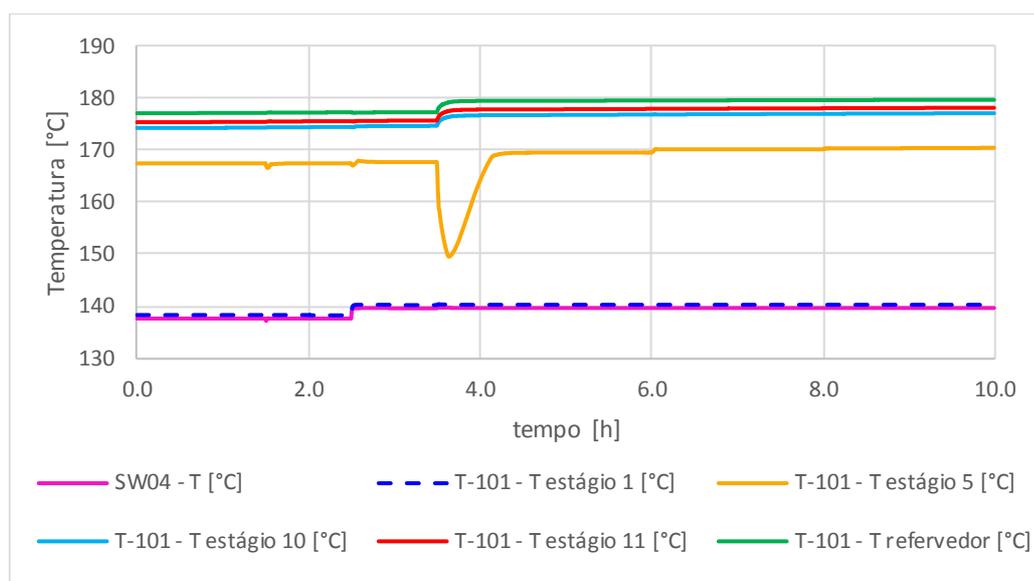


Figura 5- 50: Resposta à sequência de eventos – Perfil de temperatura da coluna

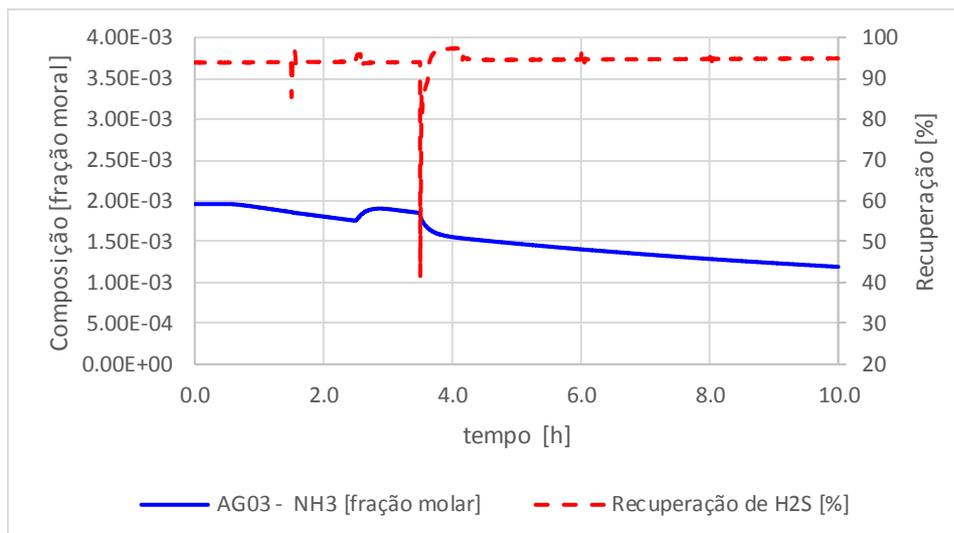


Figura 5- 51: Resposta à sequência de eventos – Variáveis de desempenho

5.7 Conclusões

Dos controles propostos, o Controle 3 foi o que apresentou menor valor de recuperação de H_2S , mas ainda em um valor adequado. Isso se deve ao fato de que, a variável diferença de temperatura entre saída e entrada do refervedor atingir seu valor mínimo no início da faixa operacional ideal, estando assim mais afastada do ponto limite de operação. Por isso, o fator de afastamento deve ser zero.

Para os demais controles, o ponto de operação pode ser ajustado com o fator de afastamento, o que pode levar a recuperações de H_2S um pouco maiores, se for desejado. Ou a valores um pouco menores, mas que levem a coluna esgotadora a operar em uma condição mais estável. Considerando a possibilidade de erros de medição das variáveis e na tentativa de reduzir as alterações nas condições do processo, os Controles 1 e 2 podem ser condensados na forma do Controle 4.

Os quatro controles alternativos propostos apresentaram um ótimo desempenho nas avaliações realizadas, e mantiveram o sistema em controle mesmo para as perturbações que o controle convencional não tem ação. Para todos os casos, mesmo com as perturbações realizadas, a coluna se manteve em uma faixa operacional adequada, garantindo a recuperação mínima de 90% de H_2S , sem ultrapassar o máximo de NH_3 no gás ácido, de 0,5% molar.

6 Conclusões Gerais e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, a etapa de esgotamento de H_2S de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas em duas etapas foi estudada. Em uma refinaria brasileira típica, cerca de 25% das emissões de SO_x são provenientes de UTAAAs e a etapa de esgotamento de H_2S tem grande contribuição nessas emissões, seja por baixa recuperação de H_2S , por descontroles da operação que levam ao envio de gás ácido para tocha, ou por causar problemas à URE, levando a redução de carga ou mesmo à parada desta unidade. Apesar disso, as UTAAAs possuem pouca instrumentação e controles que não são adequados para que a unidade opere de forma estável e atendendo às exigências ambientais. Assim, a proposta desta tese foi compreender a etapa de esgotamento de H_2S , identificar as principais perturbações ao processo e propor controles alternativos baseados em modelos substitutos para garantir uma operação adequada.

Foram desenvolvidos Modelos de Superfície de Resposta para caracterizar o ponto limite de operação da coluna esgotadora de H_2S . Os modelos foram propostos para as seguintes variáveis do ponto limite operacional: carga térmica do refervedor, recuperação máxima de H_2S , concentração de NH_3 no gás ácido para URE, diferencial de temperatura no refervedor e temperatura do estágio sensível. Os cinco modelos apresentaram ótimos resultados para prever essas respostas, em comparação com o banco de dados pseudo-experimentais, com os dados pseudo-experimentais de validação e também em comparação com dados de uma planta industrial.

Os modelos de superfície de resposta foram utilizados para mapear quais fatores tem maior influência sobre as respostas de interesse. Por exemplo, observa-se que a pressão é o fator que tem maior influência sobre a recuperação de H_2S , enquanto a concentração de NH_3 na carga e o diferencial de temperatura entre a carga e fundo da coluna tem maior influência sobre a concentração de NH_3 no gás ácido. Os modelos desenvolvidos têm potencial para utilização nas etapas de projeto de novas unidades, reduzindo o número de simulações necessárias para estabelecer as condições de operação da coluna esgotadora de H_2S . Também podem ser utilizados em estudos de otimização de condições operacionais de plantas existentes.

O modelo para concentração de NH_3 no gás ácido para URE tem importante utilidade para monitoramento do processo, já que não existe avaliação de composição deste gás, por

dificuldades para amostragem e análise. Como a concentração de NH_3 , geralmente só atinge valores problemáticos no limite de operação da coluna esgotadora de H_2S , existe um sistema de intertravamento que desvia o gás ácido da URE para a tocha em caso de temperatura alta no topo da coluna. Porém, a real concentração de NH_3 no gás ácido não é conhecida. O modelo SR pode ser utilizado como uma inferência, de forma que tais desvios sejam feitos de forma mais criteriosa.

O estudo do processo por simulação dinâmica identificou que o controle convencional de carga térmica do refeedor (razão entre carga térmica do refeedor e vazão de carga da coluna) é insensível a perturbações da temperatura de carga, pressão de operação e composição da carga. Assim, os modelos de superfície de resposta desenvolvidos para o ponto limite de operação foram utilizados como geradores de set-point para o controle de carga térmica da coluna esgotadora de H_2S . Os novos controles propostos se mostraram eficientes frente às perturbações típicas a esse processo, superando o controle convencional e apresentando grande potencial para aplicação em planta industrial. Os novos controles mantêm a operação da planta mais estável, atendendo aos requisitos de desempenho, recuperação de H_2S e limite de NH_3 para URE, reduzindo as emissões de SO_x da planta.

Como proposta de trabalho futuro, os parâmetros dos modelos de superfície de resposta podem ser otimizados, com objetivo de reduzir o número de parâmetros. Os modelos substitutos aplicados a controle desenvolvidos nesta tese podem ser testados em uma planta industrial com o objetivo de aumentar a confiabilidade operacional e reduzir as emissões de SO_x .

Referências bibliográficas

ADDINGTON, L.; FITZ, C.; LUNSFORD, K.; LYDDON, L.; SIWEK, M. Sour water : where it comes from and how to handle it. **Digital Refining**, n. September, p. 1–10, 2011. Disponível em: <https://www.digitalrefining.com/article_1000741.pdf>.

ASPENTECH. **Aspen HYSYS Properties and Methods Technical Reference**. Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>.

BASTOS, A. B. F. D.; RODRIGUES, G. R.; BARBOSA, L. C.; MORADO, H. P. M. C.; ANDRADE, C. P. **Gestão de gases ácidos nas refinarias da Petrobras com foco em redução de emissões atmosféricas**I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anais...**2015

BATISTA, E.; RODRIGUES, M. I.; MEIRELLES, A. J. Optimization of a secondary reflux and vaporization (SRV) distillation process using surface response analysis. **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, n. 98, p. S737–S740, 1998.

BELATO, D. A. S.; LIMA, J. R. D.; ODDONE, M. R. R. **Hydrocracking– A Way to Produce High Quality Low Sulphur Middle Distillates**. 17th World Petroleum Congress. **Anais...**2002

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BHOSEKAR, A.; IERAPETRITOU, M. Advances in surrogate based modeling, feasibility analysis, and optimization: A review. **Computers and Chemical Engineering**, v. 108, p. 250–267, 2018.

COLE, J. D.; YOUNT, K. B. Applications of dynamic simulation to industrial control problems. **ISA Transactions**, v. 33, p. 11–18, 1994.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 382, de 26 de dezembro de 2006**. Brasil. Diário Oficial da União, 2006.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 436, de 22 de dezembro de 2011**. Brasil. Diário Oficial da União, 2011.

ENGEL, D.; GRANGE, P. LE; SHEILAN, M.; SPOONER, B.; HOORN, E. VAN. **AM-14-46 The Seven Deadly Sins of Sour Water Stripping**. AFPM Annual Meeting. **Anais...**2014

GANDHI, S.; CHUNG, W.; NANGIA, K. Designing for sulphur removal and storage: Part I - Selection of technologies for the sulphur block must serve legislative demands and the efficient operation of upstream processes. **Petroleum Technology Quarterly**, n. Q2, p. 75–

84, 2010.

HATCHER, N. A.; JONES, C. E.; WEILAND, R. H. Sour water stripping Part 3: WWT technology. **Digital Refining**, n. September, p. 1–6, 2014. Disponível em: <http://www.digitalrefining.com/article_1000997.pdf>.

HATCHER, N.; WEILAND, R. Reliable design of sour water strippers. **Petroleum Technology Quarterly**, n. Q3, p. 1–9, 2012.

HIMMELBLAU, D. M. **Process analysis by statistical methods**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1970.

HIMMELBLAU, D. M. **Fault Detection and Diagnosis in Chemical and Petrochemical Processes**. [s.l.] Elsevier Scientific Pub. Co., 1978.

INVERNO, J. E. F.; CORREIA, E.; JIMÉNEZ-ASENJO, P.; FELIU, J. A. **Two examples of steady state simulation with HYSYS at GALPenergia sines refinery**. European Symposium on Computer-Aided Process Engineering-14. **Anais...2004**

KAZEMI, A.; MEHRABANI-ZEINABAD, A.; BEHESHTI, M. Development of a novel processing system for efficient sour water stripping. **Energy**, v. 125, p. 449–458, 2017.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Gas Purification**. 5th. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997.

LEE, D.; LEE, J.M.; LEE, S.Y.; LEE, I.B. Dynamic Simulation of the Sour Water Stripping Process and Modified Structure for Effective Pressure Control. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 80, n. 2, p. 167–177, 2002.

LEE, S.Y.; LEE, J.M.; LEE, D.; LEE, I. Improvement in steam stripping of sour water through an industrial-scale simulation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 549–555, 2004.

LIMA, D. F. B.; ZANELLA, F. A.; TEIXEIRA, A. C.; LUZ, L. F. L.; GONTARSKI, C. A. U.; GOMES, E. M.; CHIQUITTO, S. H.; LENZI, M. K. **Development of multivariate statistical-based tools for monitoring of sour water unit**. 10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE. **Anais...Elsevier Inc.**, 2009

MORADO, H. P. M. C.; de MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. de Q. F. **A Response Surface Model to Predict Sulfur Recovery Limit in a Two-stage Sour Water Stripping Unit**. 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – SDEWES. **Anais...2017**

MORADO, H. P. M. C.; de MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. de Q. F. Emission Minimization of a Two-Stage Sour Water Stripping Unit Using Surrogate Models for Improving Heat Duty Control. **Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**, v. 7, n. 2, p. 305–324, 2019.

NUNES, G. C.; de MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. de Q. F. **Modelagem e Controle na Produção de Petróleo: Aplicações em Matlab**. 1a edição ed. São Paulo: Blusher, 2010.

PONTING, J.; KISTER, H. Z.; NIELSEN, R. B. Troubleshooting and solving a sour-water stripper problem. **Chemical Engineering**, v. 120, n. 11, p. 28–34, 2013.

QUINLAN, M.; HATI, A. Processing NH₃ acid gas in a sulphur recovery unit. **Gas**, n. x, p. 1–12, 2010.

QUIRANTE, N.; CABALLERO, J. A. Large scale optimization of a sour water stripping plant using surrogate models. **Computers and Chemical Engineering**, v. 92, p. 143–162, 2016.

RAMESHNI, M. **Processing High-Ammonia Acid Gas in a SRU's**. Disponível em: <https://www.rate-engr.com/documents/processing_high_ammonia_in_srus.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2015.

RANGEL, G.; STELLING, R. **Implantação e utilização de indicador de emissões atmosféricas como ferramenta de gestão em refinarias de petróleo Implantação e utilização de indicador de emissões atmosféricas como ferramenta de gestão em refinarias de petróleo**. 2004. 170f. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

RODRIGUES, G. R. Emissões Atmosféricas. **Material do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento - PETROBRAS**, 2016.

SARABIA, L. A.; ORTIZ, M. C. Response Surface Methodology. *In: Comprehensive Chemometrics*. 1st. ed. Oxford: Elsevier, 2009. p. 345–390.

SCHUBERT, U.; KRUGER, U.; ARELLANO-GARCIA, H.; SA, T. de. Control Engineering Practice Unified model-based fault diagnosis for three industrial application studies. v. 19, p. 479–490, 2011.

SHARMA, M. K.; NAG, A. Process developed for enhanced H₂S recovery from sour-water strippers. **Oil and Gas Journal**, v. 107, n. 18, p. 44–49, 2009.

SHEILAN, M. H.; SPOONER, B. H.; HOORN, E. VAN. **Amine Treating and Sour Water Stripping**. 7th. ed. [s.l.] Amine Experts, 2010.

SUJO-NAVA, D.; SCODARI, L. A.; SLATER, C. S.; DAHM, K.; SAVELSKI, M. J. Retrofit of sour water networks in oil refineries: A case study. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 4, p. 892–901, 2009.

TORRES, C. M.; GADALLA, M.; MATEO-SANZ, J. M.; JIMÉNEZ, L. An automated environmental and economic evaluation methodology for the optimization of a sour water stripping plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 44, p. 56–68, 2013.

WEILAND, R. H.; HATCHER, N. A. Stripping phenolic water. **Sulphur**, v. 344, n. February, p. 1–4, 2013.

WILSON, G. M. **A New Correlation for NH₃, CO₂, H₂S Volatility Data from Aqueous Sour Water Systems- EPA Report EPA-600/2-80-067**, 1980.

WONG, J. M.; HUNG, Y.-T. Treatment of oilfield and refinery wastes. *In: Waste Treatment in the Process Industries*. Boca Ratón: Taylor & Francis Group, 2006. .

YÉLAMOS, I.; BOJARSKI, A.; JOGLEKAR, G.; VENKATASUBRAMANIAN, V.; PUIGJANER, L. Enhancing abnormal events management by the use of quantitative process hazards analysis results. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3921–3933, 2009.

APÊNDICE A – Planejamento de experimentos do Modelo de Superfície de Resposta 6

Tabela A- 1: Pontos do planejamento de experimentos – Modelo 6

Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH₃}	dT _{cf}	Q _{ref}	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH₃}	dT _{cf}	Q _{ref}	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH₃}	dT _{cf}	Q _{ref}
	bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol		bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol		bar a	molar	ppm	°C	kJ/kmol
1	7	0,50	2000	35	2875,0	28	7	0,75	2000	35	2868,5	55	7	1,00	2000	35	2865,2
2	7	0,50	2000	35	2882,0	29	7	0,75	2000	35	2882,0	56	7	1,00	2000	35	2872,5
3	7	0,50	2000	35	2886,8	30	7	0,75	2000	35	2890,8	57	7	1,00	2000	35	2891,1
4	7	0,50	2000	40	3277,2	31	7	0,75	2000	40	3266,7	58	7	1,00	2000	40	3269,8
5	7	0,50	2000	40	3281,3	32	7	0,75	2000	40	3276,6	59	7	1,00	2000	40	3276,3
6	7	0,50	2000	40	3288,7	33	7	0,75	2000	40	3283,7	60	7	1,00	2000	40	3296,5
7	7	0,50	2000	45	3679,9	34	7	0,75	2000	45	3670,0	61	7	1,00	2000	45	3667,6
8	7	0,50	2000	45	3679,7	35	7	0,75	2000	45	3674,6	62	7	1,00	2000	45	3676,0
9	7	0,50	2000	45	3685,1	36	7	0,75	2000	45	3686,6	63	7	1,00	2000	45	3692,5
10	7	0,50	7000	35	2869,3	37	7	0,75	7000	35	2869,1	64	7	1,00	7000	35	2842,9
11	7	0,50	7000	35	2900,0	38	7	0,75	7000	35	2882,6	65	7	1,00	7000	35	2880,5
12	7	0,50	7000	35	2910,3	39	7	0,75	7000	35	2910,7	66	7	1,00	7000	35	2939,5
13	7	0,50	7000	40	3269,8	40	7	0,75	7000	40	3259,3	67	7	1,00	7000	40	3257,1
14	7	0,50	7000	40	3287,8	41	7	0,75	7000	40	3291,7	68	7	1,00	7000	40	3268,1
15	7	0,50	7000	40	3300,8	42	7	0,75	7000	40	3308,5	69	7	1,00	7000	40	3297,6
16	7	0,50	7000	45	3675,2	43	7	0,75	7000	45	3644,4	70	7	1,00	7000	45	3627,3
17	7	0,50	7000	45	3687,7	44	7	0,75	7000	45	3665,8	71	7	1,00	7000	45	3671,2
18	7	0,50	7000	45	3696,8	45	7	0,75	7000	45	3688,6	72	7	1,00	7000	45	3714,4
19	7	0,50	12000	35	2874,6	46	7	0,75	12000	35	2860,3	73	7	1,00	12000	35	2845,7
20	7	0,50	12000	35	2903,7	47	7	0,75	12000	35	2886,0	74	7	1,00	12000	35	2858,3
21	7	0,50	12000	35	2943,0	48	7	0,75	12000	35	2962,5	75	7	1,00	12000	35	2976,3
22	7	0,50	12000	40	3254,8	49	7	0,75	12000	40	3249,3	76	7	1,00	12000	40	3219,8
23	7	0,50	12000	40	3283,6	50	7	0,75	12000	40	3280,7	77	7	1,00	12000	40	3257,8
24	7	0,50	12000	40	3301,8	51	7	0,75	12000	40	3332,7	78	7	1,00	12000	40	3334,2
25	7	0,50	12000	45	3669,7	52	7	0,75	12000	45	3655,6	79	7	1,00	12000	45	3615,7
26	7	0,50	12000	45	3680,4	53	7	0,75	12000	45	3675,5	80	7	1,00	12000	45	3656,9
27	7	0,50	12000	45	3697,6	54	7	0,75	12000	45	3718,0	81	7	1,00	12000	45	3724,3

Tabela A- 2: Pontos do planejamento de experimentos – Modelo 6 (Continuação)

Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH3}	dT _{cf}	Q _{ref}	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH3}	dT _{cf}	Q _{ref}	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH3}	dT _{cf}	Q _{ref}
	bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol		bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol		bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol
82	10	0,50	2000	35	2918,4	109	10	0,75	2000	35	2914,1	136	10	1,00	2000	35	2902,9
83	10	0,50	2000	35	2920,9	110	10	0,75	2000	35	2926,9	137	10	1,00	2000	35	2919,5
84	10	0,50	2000	35	2937,0	111	10	0,75	2000	35	2936,7	138	10	1,00	2000	35	2933,8
85	10	0,50	2000	40	3325,2	112	10	0,75	2000	40	3322,2	139	10	1,00	2000	40	3308,4
86	10	0,50	2000	40	3332,9	113	10	0,75	2000	40	3333,9	140	10	1,00	2000	40	3326,8
87	10	0,50	2000	40	3336,4	114	10	0,75	2000	40	3341,7	141	10	1,00	2000	40	3337,5
88	10	0,50	2000	45	3727,0	115	10	0,75	2000	45	3726,6	142	10	1,00	2000	45	3714,8
89	10	0,50	2000	45	3738,6	116	10	0,75	2000	45	3732,4	143	10	1,00	2000	45	3723,3
90	10	0,50	2000	45	3743,2	117	10	0,75	2000	45	3741,2	144	10	1,00	2000	45	3736,7
91	10	0,50	7000	35	2919,7	118	10	0,75	7000	35	2884,5	145	10	1,00	7000	35	2894,1
92	10	0,50	7000	35	2939,7	119	10	0,75	7000	35	2914,1	146	10	1,00	7000	35	2943,4
93	10	0,50	7000	35	2946,1	120	10	0,75	7000	35	2989,1	147	10	1,00	7000	35	2948,5
94	10	0,50	7000	40	3318,4	121	10	0,75	7000	40	3299,8	148	10	1,00	7000	40	3279,4
95	10	0,50	7000	40	3340,4	122	10	0,75	7000	40	3322,7	149	10	1,00	7000	40	3323,8
96	10	0,50	7000	40	3351,7	123	10	0,75	7000	40	3373,2	150	10	1,00	7000	40	3351,6
97	10	0,50	7000	45	3724,3	124	10	0,75	7000	45	3693,6	151	10	1,00	7000	45	3686,8
98	10	0,50	7000	45	3723,6	125	10	0,75	7000	45	3719,1	152	10	1,00	7000	45	3717,6
99	10	0,50	7000	45	3753,7	126	10	0,75	7000	45	3741,7	153	10	1,00	7000	45	3762,1
100	10	0,50	12000	35	2918,4	127	10	0,75	12000	35	2887,6	154	10	1,00	12000	35	2834,0
101	10	0,50	12000	35	2936,0	128	10	0,75	12000	35	2903,3	155	10	1,00	12000	35	2906,0
102	10	0,50	12000	35	2974,5	129	10	0,75	12000	35	2958,5	156	10	1,00	12000	35	3041,2
103	10	0,50	12000	40	3298,1	130	10	0,75	12000	40	3283,0	157	10	1,00	12000	40	3255,9
104	10	0,50	12000	40	3334,5	131	10	0,75	12000	40	3319,0	158	10	1,00	12000	40	3288,6
105	10	0,50	12000	40	3343,9	132	10	0,75	12000	40	3354,9	159	10	1,00	12000	40	3392,9
106	10	0,50	12000	45	3707,9	133	10	0,75	12000	45	3671,5	160	10	1,00	12000	45	3635,4
107	10	0,50	12000	45	3734,4	134	10	0,75	12000	45	3713,7	161	10	1,00	12000	45	3686,8
108	10	0,50	12000	45	3753,4	135	10	0,75	12000	45	3757,6	162	10	1,00	12000	45	3792,9

Tabela A- 3: Pontos do planejamento de experimentos – Modelo 6 (Continuação)

Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH₃}	dT _{cr}	Q _{ref}	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH₃}	dT _{cr}	Q _{ref}	Pontos	P	H ₂ S/NH ₃	x _{NH₃}	dT _{cr}	Q _{ref}
	bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol		bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol		bar	molar	ppm	°C	kJ/kmol
163	13	0,50	2000	35	2963,6	190	13	0,75	2000	35	2953,4	217	13	1,00	2000	35	2943,8
164	13	0,50	2000	35	2962,1	191	13	0,75	2000	35	2960,5	218	13	1,00	2000	35	2960,6
165	13	0,50	2000	35	2979,3	192	13	0,75	2000	35	2979,6	219	13	1,00	2000	35	2994,1
166	13	0,50	2000	40	3371,1	193	13	0,75	2000	40	3370,5	220	13	1,00	2000	40	3350,1
167	13	0,50	2000	40	3380,1	194	13	0,75	2000	40	3377,1	221	13	1,00	2000	40	3375,3
168	13	0,50	2000	40	3379,9	195	13	0,75	2000	40	3392,9	222	13	1,00	2000	40	3394,7
169	13	0,50	2000	45	3778,3	196	13	0,75	2000	45	3775,4	223	13	1,00	2000	45	3762,7
170	13	0,50	2000	45	3785,7	197	13	0,75	2000	45	3775,4	224	13	1,00	2000	45	3784,8
171	13	0,50	2000	45	3787,8	198	13	0,75	2000	45	3793,7	225	13	1,00	2000	45	3791,3
172	13	0,50	7000	35	2942,2	199	13	0,75	7000	35	2928,4	226	13	1,00	7000	35	2900,0
173	13	0,50	7000	35	2977,1	200	13	0,75	7000	35	2975,0	227	13	1,00	7000	35	2965,9
174	13	0,50	7000	35	3009,6	201	13	0,75	7000	35	3023,9	228	13	1,00	7000	35	3054,0
175	13	0,50	7000	40	3341,1	202	13	0,75	7000	40	3326,4	229	13	1,00	7000	40	3305,6
176	13	0,50	7000	40	3369,6	203	13	0,75	7000	40	3367,9	230	13	1,00	7000	40	3328,1
177	13	0,50	7000	40	3394,9	204	13	0,75	7000	40	3419,8	231	13	1,00	7000	40	3413,3
178	13	0,50	7000	45	3764,3	205	13	0,75	7000	45	3735,2	232	13	1,00	7000	45	3698,7
179	13	0,50	7000	45	3776,5	206	13	0,75	7000	45	3749,1	233	13	1,00	7000	45	3745,3
180	13	0,50	7000	45	3786,7	207	13	0,75	7000	45	3814,9	234	13	1,00	7000	45	3790,5
181	13	0,50	12000	35	2947,5	208	13	0,75	12000	35	2889,5	235	13	1,00	12000	35	2869,2
182	13	0,50	12000	35	2970,5	209	13	0,75	12000	35	2952,7	236	13	1,00	12000	35	2950,9
183	13	0,50	12000	35	2999,3	210	13	0,75	12000	35	2993,2	237	13	1,00	12000	35	3034,6
184	13	0,50	12000	40	3335,7	211	13	0,75	12000	40	3303,0	238	13	1,00	12000	40	3287,6
185	13	0,50	12000	40	3379,2	212	13	0,75	12000	40	3360,8	239	13	1,00	12000	40	3307,2
186	13	0,50	12000	40	3419,6	213	13	0,75	12000	40	3392,6	240	13	1,00	12000	40	3437,7
187	13	0,50	12000	45	3742,7	214	13	0,75	12000	45	3720,9	241	13	1,00	12000	45	3660,9
188	13	0,50	12000	45	3764,4	215	13	0,75	12000	45	3749,4	242	13	1,00	12000	45	3730,5
189	13	0,50	12000	45	3792,3	216	13	0,75	12000	45	3787,1	243	13	1,00	12000	45	3812,8

Tabela A- 4: Resultados dos experimentos – Modelo 6

Pontos	Rec _{H2S}																
	%		%		%		%		%		%		%		%		%
1	22,2	28	16,1	55	22,5	82	18,1	109	22,7	136	13,4	163	32,7	190	25,2	217	16,6
2	56,0	29	51,0	56	40,5	83	39,1	110	50,0	137	41,2	164	44,3	191	43,3	218	43,5
3	72,3	30	72,0	57	65,5	84	88,3	111	73,4	138	63,4	165	85,8	192	74,3	219	89,9
4	20,7	31	11,8	58	29,1	85	20,4	112	35,4	139	21,2	166	19,6	193	34,3	220	11,3
5	50,8	32	39,0	59	44,9	86	57,4	113	62,9	140	49,7	167	63,1	194	60,3	221	55,0
6	87,3	33	65,4	60	84,7	87	68,9	114	80,1	141	68,8	168	66,2	195	90,6	222	84,8
7	30,8	34	20,9	61	27,4	88	12,9	115	36,5	142	27,8	169	16,7	196	34,7	223	29,9
8	38,6	35	40,0	62	50,9	89	60,9	116	48,9	143	37,2	170	58,4	197	41,5	224	62,8
9	70,9	36	76,7	63	86,1	90	90,0	117	77,2	144	67,4	171	66,2	198	81,0	225	76,6
10	20,1	37	34,0	64	23,5	91	36,7	118	15,7	145	35,4	172	24,2	199	26,7	226	16,9
11	59,8	38	46,1	65	49,7	92	59,8	119	41,9	146	62,8	173	58,1	200	61,1	227	60,1
12	73,7	39	66,8	66	78,6	93	64,5	120	89,5	147	64,4	174	86,6	201	85,5	228	90,8
13	16,4	40	25,2	67	35,0	94	24,5	121	29,4	148	23,2	175	13,8	202	20,4	229	22,3
14	52,7	41	60,1	68	47,1	95	63,3	122	50,8	149	59,7	176	48,4	203	56,5	230	39,1
15	75,4	42	73,5	69	67,0	96	78,2	123	89,6	150	71,4	177	74,5	204	90,8	231	82,7
16	34,0	43	11,1	70	16,4	97	33,3	124	23,7	151	32,3	178	22,8	205	26,0	232	15,0
17	61,7	44	40,5	71	55,0	98	38,6	125	51,4	152	58,4	179	52,4	206	39,0	233	50,9
18	84,1	45	65,6	72	89,6	99	92,1	126	70,2	153	84,2	180	68,0	207	94,2	234	75,5
19	28,9	46	29,8	73	35,9	100	34,6	127	25,7	154	10,8	181	34,2	208	11,4	235	18,4
20	56,5	47	48,9	74	42,4	101	51,8	128	40,5	155	46,8	182	53,8	209	50,8	236	56,1
21	84,5	48	81,8	75	86,1	102	75,3	129	65,0	156	92,4	183	68,4	210	67,3	237	80,6
22	11,7	49	28,7	76	25,6	103	19,0	130	28,2	157	28,2	184	25,1	211	20,1	238	31,1
23	45,7	50	52,0	77	47,5	104	55,9	131	52,9	158	46,8	185	61,6	212	58,4	239	42,2
24	63,5	51	81,0	78	78,9	105	63,8	132	70,2	159	83,9	186	87,5	213	71,4	240	86,2
25	32,1	52	33,4	79	23,2	106	20,0	133	20,8	160	16,5	187	28,3	214	33,6	241	11,4
26	50,2	53	54,4	80	54,1	107	61,3	134	53,5	161	52,0	188	49,1	215	55,7	242	58,1
27	72,3	54	88,1	81	86,1	108	78,8	135	80,6	162	95,2	189	71,4	216	75,8	243	86,2

APÊNDICE B – Dimensionamento de Equipamentos e Válvulas de Controle

Para o dimensionamento dos equipamentos e válvulas foi considerada uma vazão de carga de referência de 45 m³/h na temperatura e pressão da corrente carga da unidade (40°C e 3,0 bar). Além disso, foi admitida uma vazão máxima de 60 m³/h. Dependendo do equipamento, a vazão de referência ou a vazão máxima foi usada para o dimensionamento, como descrito a seguir. O dimensionamento foi realizado utilizando a ferramenta *rating* do Hysys com dados da simulação estacionária.

- Tanque de Carga

O tanque de carga da unidade (TQ-01) foi dimensionado para fornecer um tempo de residência de 24 horas à carga da unidade, considerando a vazão de referência. Tanque vertical, cilíndrico.

$$V_{\text{TANK-A01}} = 1080 \text{ m}^3$$

$$\text{Altura} = 14,57 \text{ m}$$

$$\text{Diâmetro} = 9,714 \text{ m}$$

- Bomba de Água Ácida

A bomba de água ácida (P-101) foi dimensionada de forma simplificada, especificando-se a eficiência de 75% e uma pressão de descarga fixa, independente da vazão, de 20,2 bar.

- Permutador Carga x Fundo

Foi considerando um permutador casco e tubo (E-101), com 3 cascos em série, 2 passes nos tubos.

Tabela B- 1: Dados do permutador carga x fundo

	Unidades	Casco	Tubo
Vazão	Kg/h	44200	44710
T de entrada	°C	176,2	40,5
T saída	°C	81,7	138,0
P entrada	bar		20,2
P saída	bar		18,8
U	J/hm ² °C	3347	
Área de troca	m ²	54,29	
ft		0,88	
Volume	m ³	6,162	0,5211

- Condensador

O condensador (E-102) foi modelado de forma simplificada como um aquecedor. Apenas para o dimensionamento, o permutador foi simulado considerando água como fluido de resfriamento.

Tabela B- 2: Dados do condensador

	Unidades	Casco	Tubo
Fluido		Gás de topo da T-101	Água de resfriamento
Vazão	kg/h	688	5237
T de entrada	°C	138,7	30
T saída	°C	90	45
dP	bar	0,3	1,0
U	J/hm ² °C	75,92	
Área de troca	m ²	60,32	
ft		0,978	
Volume	m ³	2,272	0,193
Permutador dimensionado com 1 casco, 2 passes do tubo.			

- Vaso de Topo

O vaso de topo (V-101) foi dimensionado considerando os seguintes critérios:

- vazão máxima de carga de água ácida: 60 m³/h
- recuperação de H₂S: 91%
- tempo de residência: 20 minutos

Nessas condições, a vazão de líquido para o vaso de topo é de 0,15 m³/h.

Volume do vaso: 0,05 m³

Altura: 0,52 m

Diâmetro: 0,35 m

- Coluna Esgotadora de H₂S

Os dados dimensionais da coluna (T-101) foram obtidos de uma coluna existente em refinaria para tratamento de água ácida na vazão de 45 m³/h. Foi considerada uma coluna de pratos com 11 estágios teóricos de separação. Nesta etapa, utilizou-se eficiência de 100%, refletindo em uma coluna com 11 pratos.

Tabela B- 3: Dados da Esgotadora de H₂S

	Unidades	
Tipo de prato		Valvulado
Número de seções		1
Número de passes		1
Espaçamento entre pratos	m	0,61
Diâmetro	m	1,0
Weir height	mm	40
Weir length	m	0,8
DC volume	m ³	8,836e-02
Tipo de orifício da válvula		Straight
Manual de projeto da válvula		Glitsch

- Refervedor

O refervedor da esgotadora de H₂S foi dimensionado de forma simplificada para fornecer 3 minutos de tempo de residência à corrente efluente do fundo da torre, em sua vazão máxima, de 60 m³/h.

Volume do vaso: 3,0 m³

Altura: 2,05 m

Diâmetro: 1,37 m

- Válvulas de controle

Os dados para o dimensionamento das válvulas de controle são apresentados na Tabela 4, obtidas a partir da simulação em estado estacionário na vazão de referência 45 m³/h. As válvulas de água ácida, FV-03 e VLV-100, foram dimensionadas para 75% de abertura, considerando que a 100% de abertura chegam à vazão máxima de 60 m³/h.

Tabela B- 4: Critérios de dimensionamento de válvulas de controle

	FV-03	FV-01	LV-03	LV-02	PV-01A	PV-01B	PV-02A/B	TV-01
Tipo de fluido	líquido	líquido	líquido	líquido	gás	gás	gás	líquido
Vazão, kg/h	44610	44710	92,8	44200	73,55	73,55	557,4	2000
dP, bar	10,08	7,62	8,20	2,70	1,5	0,5	7,2	2,5
% abertura	74	74	50	75	50	50	50	50
Cv calculado	21,96	25,24	0,078	39,16	9,5	16	6,27	3,056

APÊNDICE C – Parâmetros dos Controladores Alternativos

Os parâmetros dos controles alternativos propostos no Capítulo 5 são apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela C- 1: Configuração do Controle 1

Nome do controlador	RIC-01	
Variável controlada	Carga térmica do refeedor (Qreb)/Vazão mássica da corrente SW04	
Faixa da variável controlada	1,0 – 2,61 x10 ⁶ kcal/h 0 – 60000 kg/h	
Variável manipulada	Abertura da válvula da corrente Qreb, %	
Faixa da variável manipulada	0	100
Modo	Automático	
Ação	Reversa	
Set-point	Remoto – calculado pelo MSR	
K _c	0,398	
τ _i	0,0147	
τ _d	-	

Tabela C- 2: Configuração do Controle 2

Nome do controlador	TIC-03	
Variável controlada	Temperatura do estágio sensível - 5	
Faixa da variável controlada	120 – 180 °C	
Variável manipulada	Abertura da válvula da corrente Qreb, %	
Faixa da variável manipulada	0	100
Modo	Automático	
Ação	Reversa	
Set-point	Remoto – calculado pelo MSR	
K _c	7,70	
τ _i	5,94	
τ _d	-	

Tabela C- 3: Configuração do Controle 3

Nome do controlador	TIC-03	
Variável controlada	Temperatura de entrada do refervedor	
Faixa da variável controlada	120 – 190 °C	
Variável manipulada	Abertura da válvula da corrente Qreb, %	
Faixa da variável manipulada	0	100
Modo	Automático	
Ação	Reversa	
Set-point	Remoto – calculado pelo MSR	
K_c	6,04	
τ_i	0,88	
τ_d	-	

APÊNDICE D – Trabalhos publicados

0519-1

A Response Surface Model to Predict Sulfur Recovery Limit in a Two-stage Sour Water Stripping Unit

Hellen Patrícia Moreira Carvalho Morado*
Hydrotreating and Treatment Processes - Basic Engineering,
PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brazil
e-mail: hellen_carvalho@petrobras.com.br

José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo,
Federal University of Rio de Janeiro
e-mail: jlm@eq.ufrj.br, ofelia@eq.ufrj.br

ABSTRACT

Sour waters are aqueous streams produced in oil refining operations, contaminated with pollutants, mainly hydrogen sulfide and ammonia, which need to be treated before reuse or discharge, avoiding damages to processes and environment. For this purpose, sour water strippers (SWS) are reported in the literature as the most common technology. In this work, a Response Surface Model (RSM) was used to predict the separation limit point for hydrogen sulphide in the first stage of the stripping process, based on its main input variables. RSM were developed based on data obtained by simulation of a two-stage SWS unit in Aspen Hysys® process simulator. RSM were validated against a separate data set equally generated by simulation, presenting very satisfactory results. RSM results were also compared to data from a real SWS plant, enabling to compare the first stage stripping operation point in relation to the predicted limit point.

KEYWORDS

Sour water stripping, process simulation, surface response model, sulfur block.

INTRODUCTION

Sour waters are aqueous streams produced in many petroleum refining industry operations. Hydrogen sulphide and ammonia are the most common pollutants in sour waters, but phenols and cyanides may also be present. Thus, sour water streams need to be treated before reuse or discharge, avoiding damages to processes and environment. For this purpose, sour water strippers (SWS) are reported in the literature as the most common technology, where hydrogen sulfide and ammonia are removed from sour water [1].

Figure 1 shows the insertion of a Sour Water Stripping Unit in a refinery process scheme. Sour water is generated when stripping steam is condensed into atmospheric and vacuum distillation columns. Fluid Catalytic Cracking Units (FCCU), Delayed Coking Units (DCU) and Hydrotreating Units produce hydrocarbon streams containing a high hydrogen sulfide content, which should be treated in Amine Gas Treating Units (AGTU). In hydrotreatment processes, environmental constraints require an increasing removal of sulfur compounds from fuels, leading to the removal of nitrogen compounds, generating effluent streams with high ammonia content. Much of the hydrogen sulfide and almost all ammonia are removed from the process by the injection of washing water, generating sour water. FCCU and DCU also

* Corresponding author



Emission Minimization of a Two-Stage Sour Water Stripping Unit Using Surrogate Models for Improving Heat Duty Control

Hellen P. M. C. Morado^{*1}, José L. de Medeiros², Ofélia de Q. F. Araújo³

¹Hydrotreating and Treatment Processes, Petrobras, Av. República do Chile, nº 65 – Centro, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: hellen_carvalho@petrobras.com.br

²School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: jlm@eq.ufrj.br

³School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: ofelia@eq.ufrj.br

Cite as: Morado, H. P. M. C., de Medeiros, J. L., Araújo, O. de Q. F., Emission Minimization of a Two-Stage Sour Water Stripping Unit Using Surrogate Models for Improving Heat Duty Control, J. sustain. dev. energy water environ. syst., 7(2), pp 305-324, 2019, DOI: <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d6.0241>

ABSTRACT

Sour water are aqueous waste streams from oil refining operations, heavily contaminated with hydrogen sulfide and ammonia, which need to be stripped before reuse or disposal, avoiding damages to process and environment. Two-stage sour water stripper units are the most common technology to treat sour water for hydrogen sulfide and ammonia separation to produce reusable water and send these species respectively to Claus and ammonia plants. The first stage of a two-stage sour water unit is responsible for properly splitting hydrogen sulfide and ammonia. This work uses surrogate models to predict the limiting point of hydrogen sulfide separation in the first stage of a sour water unit, allowing more efficient heat duty control strategies to achieve the difficult split of hydrogen sulfide and ammonia and simultaneously lowering heat consumption. Failure of compliance to this limit results in unspecified stripped gas from the first stage, impeding it to be directed to Claus plant, entailing loss of sulfur production and higher load of pollutant emissions from flared gases. Therefore, a precise surrogate predictor was developed to dynamically define a quasi-optimum set-point to the controller of the first stage reboiler duty based on dynamic disturbances – the first stage input factors to the surrogate model, such as hydrogen sulfide and ammonia contents of the sour water. The new control policy outperformed the traditional first stage ratio control in terms of stripped gas composition and plant stability.

KEYWORDS

Sour water stripping, Surrogate model, Hydrogen sulfide-ammonia split, Sulfur block, Dynamic simulation.

INTRODUCTION

Sour Water (SW) are aqueous wastes from many operations in oil refineries. Hydrogen sulfide (H₂S) and Ammonia (NH₃) are the most common SW contaminants,

* Corresponding author