

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DEIVID JONATHAN SOUZA BARROS

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA EFICIÊNCIA DE  
REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S EM UNIDADE DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE DUAS  
TORRES**

CURITIBA

2016

DEIVID JONATHAN SOUZA BARROS

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA EFICIÊNCIA DE  
REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S EM UNIDADE DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE DUAS  
TORRES**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2016

Barros, Deivid Jonathan Souza

Investigação do efeito de variáveis de processo na eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em unidade de tratamento / Deivid Jonathan Souza Barros. – Curitiba, 2016.

88 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Everton Fernando Zanoelo

Bibliografia: p. 78-82

1. Química da água. 2. Modelagem de processos. 3. Redes neurais (Computação). I. Zanoelo, Everton Fernando. II. Título.

CDD 628.116



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA

ATA Nº92

## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia seis de Dezembro de dois mil e dezesseis às 14:00 horas, na sala Auditório Superior, Prédio da Engenharia Química - Centro Politécnico, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do mesirando **DEIVID JONATHAN SOUZA BARROS** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada *Investigação do Efeito de Variáveis de Processo na Eficiência de Remoção de H<sub>2</sub>S em Unidade de Tratamento de Águas Ácidas de Duas Torres*. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: **EVERTON FERNANDO ZANOELO** (UFPR), **MARCELO KAMINSKI LENZI** (UFPR), **LUIZ AUGUSTO DA CRUZ MELEIRO** (UFRRJ). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, **EVERTON FERNANDO ZANOELO**, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 06 de Dezembro de 2016.

  
EVERTON FERNANDO ZANOELO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Externo (UFPR)

  
LUIZ AUGUSTO DA CRUZ MELEIRO

Avaliador Externo (UFRRJ)

*Ao meu amigo de todas as estações: Jesus Cristo de Nazaré.*

*À minha mãe amada: Isabel.*

*À minha eterna namorada: Danielle.*

*Ao maior presente do papai: Vicente Emanuel.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus Pai e Filho, pela maior prova de amor que eu poderia receber. Ao espírito santo, pela sua revigorante presença no meu dia-a-dia.

À minha esposa Danielle, pela dedicação, cuidado e carinho dedicado neste tempo. Sem o apoio dela, nada disso seria possível.

Ao Vicente Emanuel, que nasceu durante o tempo deste mestrado. Sua tão desejada chegada deixou meus dias muito mais felizes.

À minha mãe, Isabel, por me ensinar que os valores são inegociáveis. Por me ensinar que são os pensamentos de Deus que me definem. Por despertar em mim a esperança de uma vida melhor. Por investir e interceder por em mim.

Gostaria muito de expressar a minha gratidão ao meu querido pai: Jonailton. Mas, apenas por ora, não pode receber esta honra. Ele foi para o eterno lar ainda quando transcorria este trabalho. Fica a saudade, mas também a alegria e certeza de saber que o nosso reencontro na eternidade já está marcado na agenda de Deus.

À minha família que amo.

Ao professor Everton F. Zanoelo, pelo alto nível de profissionalismo.

Ao engenheiro Emanuel S. Barros, pelo auxílio na conclusão deste trabalho.

Aos engenheiros Sergio Manhani e Edelar L. Cerutti, meus líderes, que proporcionaram a oportunidade de dedicar-me a este estudo.

À Petrobras pelo incentivo.

*“Eu descobri, em mim mesmo, desejos dos quais nada nesta terra pode satisfazer. A única explicação lógica é que fui feito para outro mundo.”*

*C.S LEWIS*

## RESUMO

A água ácida é o principal rejeito líquido gerado em uma refinaria de petróleo. A sua geração ocorre a partir do contato das correntes de hidrocarbonetos com a água injetada nas unidades de processo. O elevado teor dos contaminantes  $H_2S$  e  $NH_3$  torna mandatório o processamento deste efluente nas Unidades de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA). Em refinarias brasileiras, onde a matéria prima é óleo cru com elevado teor de compostos nitrogenados, é comum a utilização de UTAA de duas torres de esgotamento. Neste esquema de processo, o  $H_2S$  é separado na primeira torre, enquanto o  $NH_3$  é removido na segunda. A operação com baixa eficiência de remoção de  $H_2S$  na primeira torre resulta em maior impacto ambiental devido à maior emissão atmosférica de  $SO_2$ , precursor do fenômeno de chuva ácida.  $SO_2$  é gerado na combustão do gás da segunda torre, o qual contém o  $H_2S$  não removido na primeira. A nova legislação brasileira determina que, até 2021, as unidades devem se adequar para garantir eficiência mínima de remoção de  $H_2S$  de 90%. Por outro lado, uma elevada eficiência de remoção de  $H_2S$  eleva a concentração de  $NH_3$  no gás de topo da primeira torre (gás ácido), o que causa danos à operação da Unidade de Recuperação de Enxofre. O atendimento das duas metas conflitantes (eficiência de remoção de  $H_2S$  e teor de  $NH_3$  no gás ácido) não é trivial devido à estreita faixa de operação ótima. Neste contexto emerge a proposição aqui apresentada, com o intento principal de conceber um sensor virtual para monitoramento e controle da eficiência de remoção de  $H_2S$ . Uma análise de processo foi conduzida a partir do levantamento de dados relativos a um período de dois anos de operação de uma planta industrial. Simulações de processo foram efetuadas e contribuíram para o entendimento do efeito das principais variáveis na operação da UTAA. Duas diferentes abordagens de modelagem foram empregadas para predição da eficiência de remoção de  $H_2S$ : fenomenológica e empírica. Os melhores resultados foram obtidos na modelagem empírica, através da técnica de rede neural. A análise estatística do modelo empírico indica que o mesmo é adequado para a aplicação desejada. O desvio relativo médio entre os valores experimentais e calculados é de apenas 1,9% e a distribuição de resíduos se aproxima de uma distribuição gaussiana. Além do benefício ambiental e da maior confiabilidade operacional, a implantação do sensor virtual na planta industrial investigada pode representar uma economia com recurso energético na ordem de 205 mil dólares ao ano.

**Palavras-chave:** água ácida; torre esgotadora de  $H_2S$ ; sensor virtual; modelagem de processo; rede neural.



## ABSTRACT

Sour water is the main liquid waste produced at an oil refinery. This production occurs from the contact between hydrocarbon streams and water injected into the process units. The high concentrations of contaminants  $H_2S$  and  $NH_3$  require the processing of this effluent in a Sour Water Treatment Unit (SWTU). In Brazilian refineries, where the raw material is crude oil with high content of nitrogenous compounds, it is common to use SWTU with two stripper towers. In this process scheme, the  $H_2S$  is separated in the first tower, while the  $NH_3$  is removed in the second one. Operation with low  $H_2S$  removal efficiency in the first tower results in greater environmental impact due to the increase in air emissions of  $SO_2$  that causes the acid rain phenomenon.  $SO_2$  is produced in the combustion of the second tower gas, which contains the  $H_2S$  that was not removed in the first tower. The new Brazilian legislation establishes that until 2021 the units must be adjusted to ensure a minimum of 90% in  $H_2S$  removal. On the other hand, a high efficiency of  $H_2S$  removal increases the concentration of  $NH_3$  at the top gas of the first tower (acid gas), which causes problems to the operation in the Sulphur Recovery Unit. Satisfying the two opposing goals ( $H_2S$  removal efficiency and concentration of  $NH_3$  at acid gas) is not trivial due to the narrow optimum operating range. In this context emerges the proposition presented here, with the main purpose of conceiving a soft sensor for monitoring and controlling the efficiency of  $H_2S$  removal. A process analysis was conducted from collection of data concerning a two year period of an industrial plant operation. Process simulations were performed and they contributed to the understanding about the effect of the main variables in the operation of SWTU. Two different modelling approaches were employed to predict the  $H_2S$  removal efficiency: phenomenological and empirical. The best results were from empirical modelling by involving the neural network technique. The statistical analysis of the empirical model indicates that it is suitable for the desired application. The relative average deviation between the experimental and calculated values is only 1.9% and the distribution of residuals approaches a Gaussian distribution. In addition to the environmental benefits and greater operational reliability, the use of soft sensors in the investigated industrial plant may represent an energy resource economy of about 205,000.00 dollars a year.

**Key-words:** sour water;  $H_2S$  stripper; soft sensor; process modelling; neural network.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de Contextualização do Bloco de Enxofre .....	23
Figura 2: Constantes de Henry em Função da Temperatura dos Compostos mais Comuns em Sistemas de Águas Ácidas. Adaptada de Addington et al., 2013. ....	26
Figura 3: Fluxograma esquemático e simplificado de uma UTAA com duas torres .....	31
Figura 4: Modelo para Balanço de Massa de Estágio de Equilíbrio .....	36
Figura 5: Modelo de um Neurônio.....	39
Figura 6: Representação Esquemática de Uma Rede Neural .....	40
Figura 7: Sistema de Amostragem das Correntes de Processo Analisadas .....	44
Figura 8: Fluxograma de Simulação de Processo da Primeira Seção de Esgotamento da UTAA	49
Figura 9: Predição de Y por Simulação de Processo .....	50
Figura 10: Comparação entre Y estimado e experimental do modelo fenomenológico.....	51
Figura 11: Distribuição de Resíduos – Modelo fenomenológico .....	52
Figura 12: Efeito da Carga Térmica na Eficiência de Remoção de H <sub>2</sub> S e Teor de Amônia no Gás Ácido .....	54
Figura 13: Comparação entre Carga Térmica do Refervedor e Condensador .....	55
Figura 14: Perfil de Temperatura em Função da Carga Térmica do Refervedor .....	56
Figura 15: Distribuição de Frequência Relativa da Eficiência de Remoção de H <sub>2</sub> S no Período Investigado .....	57
Figura 16: Efeito da Variação da Vazão de Alimentação.....	58
Figura 17: Efeito da Variação da Temperatura de Alimentação .....	59
Figura 18: Efeito do Diferencial de Temperatura no Refervedor .....	60
Figura 19: Matriz de Correlação entre as Variáveis dos Modelos Empíricos .....	63
Figura 20: Predição de Y pelo Modelo Estatístico Selecionado – Etapa de Regressão .....	67
Figura 21: Predição de Y pelo Modelo Estatístico Selecionado – Etapa de Validação .....	68
Figura 22: Comparação entre Y Estimado e Calculado – Conjunto Total .....	68
Figura 23: Erro quadrático Médio Em Função do Número de Neurônios .....	70
Figura 24: Predição de Y pelo Modelo de Rede Neural – Etapa de Treinamento.....	72
Figura 25: Predição de Y pelo Modelo de Rede Neural – Etapa de Validação .....	72
Figura 26: Comparação entre Y Estimado e Calculado – Conjunto Total .....	73
Figura 27: Distribuição de Resíduos do Modelo de Rede Neural.....	75
Figura 28: Sensibilidade da Resposta da Rede Neural em Relação às Variáveis de Entrada .	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Contribuições e Composições Típicas de Geração de Águas Ácidas .....	22
Tabela 2: Parâmetros Regulados por Legislação para o Bloco de Enxofre.....	25
Tabela 3: Características da instrumentação utilizada .....	43
Tabela 4: Dados de Entrada do Simulador – Caso Base .....	49
Tabela 5: Faixa de validade dos modelos empíricos .....	61
Tabela 6: Parâmetros ajustados do modelo linear .....	65
Tabela 7: Parâmetros ajustados do modelo quadrático .....	65
Tabela 8: Parâmetros ajustados do modelo de interação aos pares.....	65
Tabela 9: Teste Qui-Quadrado dos modelos estatísticos.....	66
Tabela 10: Desempenho dos modelos estatísticos na regressão e validação .....	66
Tabela 11: Resumo das principais informações da rede neural selecionada .....	70
Tabela 12: Pesos sinápticos das conexões entre camada de entrada e camada oculta .....	71
Tabela 13: Pesos sinápticos das conexões entre camada oculta e camada saída.....	71
Tabela 14: Parâmetros comparativos entre modelo de rede neural e estatístico. ....	74
Tabela 15: Número de Parâmetros e Desvio Quadrático Médio dos Modelos .....	74

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a,b,c	Parâmetros tabelados
A,B,C,D,E	Parâmetros tabelados
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	American Petroleum Institute
BFGS	Método de Otimização de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
$b_k$	Bias do neurônio
BSW	Basic Sediments and Water
BTU	British Thermal Unit
C	Concentração molar
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
cp	Capacidade calorífica
d	Desvio relativo médio
DP	Diferencial de pressão da coluna
$DT_{REF}$	Diferencial de temperatura do refervedor da torre de $H_2S$ , °C
EPA	Environmental Protection Agency
EQM	Erro Quadrático Médio
$f_i$	Funções de ativação pra os neurônios da camada interna
$F_1$	Função de ativação para os neurônios da camada de saída
GLP	Gás liquefeito de Petróleo
GPA	Gas Processors Association
H	Constante de Henry
$h_{e,i}^l$	Entalpia molar da fase líquida de alimentação do estágio i
$h_{e,i}^v$	Entalpia molar da fase vapor de alimentação do estágio i
$h_i^l$	Entalpia molar da fase líquida no estágio i
$h_i^v$	Entalpia molar da fase vapor no estágio i
$h_{s,i}^l$	Entalpia molar da fase líquida de retirada do estágio i
$h_{s,i}^v$	Entalpia molar da fase vapor de retirada do estágio i
I	Força iônica da solução
K	Constante de equilíbrio da reação
$K^0$	Constante de equilíbrio na diluição infinita das espécies
$L_{e,i}$	Vazão molar de alimentação de líquido no estágio (i)

$L_i$	Vazão molar de líquido fluindo do estágio (i) para estágio abaixo (i+1)
$L_{i-1}$	Vazão molar de líquido fluindo do estágio acima (i-1)
$L_{s,i}$	Vazão molar de retirada de líquido do estágio (i)
m	Número de neurônios da rede neural
MLP	Multi Layer Perceptron
n	Número total de variáveis de entrada
N	Número de observações
nc	Número de componentes da mistura
NRTL	Non Random Two-Liquid Model
p	Número de parâmetros ajustado
P	Pressão
$P_{H_2O}^*$	Pressão de vapor do solvente
$P(\varepsilon)$	Distribuição de probabilidade normal
q	Carga térmica transferida
$Q_F$	Vazão de alimentação da torre esgotadora de $H_2S$
$Q_{VAP}$	Vazão de vapor para o refeedor da torre esgotadora de $H_2S$
R	Coefficiente de Correlação
$R^2$	Coefficiente de determinação
SCOT	Shell Claus Offgas Treating
SQP	Sequential Quadratic Programming
T	Temperatura
$T_F$	Temperatura de alimentação da torre esgotadora de $H_2S$
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UTAA	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas
UTGR	Unidade de Tratamento de Gases Residuais
$V_{e,i}$	Vazão molar de alimentação de vapor no estágio (i)
$V_i$	Vazão molar de vapor fluindo do estágio (i) para estágio acima (i-1)
$V_{i+1}$	Vazão molar de vapor fluindo do estágio abaixo (i+1)
$V_{s,i}$	Vazão molar de retirada de vapor do estágio (i)
W	Vazão mássica
$W_{10}$	Bias da camada de saída
$W_{1j}$	Pesos sinápticos da camada de saída
X	Variáveis de entrada dos modelos empíricos

$x^2$	Desvio quadrático médio
$x_j$	Sinais de entrada do neurônio
$x_i^j$	Fração molar da fase líquida do componente j no estágio i
Y	Eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S da primeira torre da UTAA
$y_i^j$	Fração molar da fase vapor do componente j no estágio i
$y_k$	Sinal de saída de um neurônio k
Z	Carga iônica

## LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

$\Delta P$	Diferencial de pressão
$\Delta T$	Diferencial de temperatura
$\sigma$	Desvio padrão
$\varepsilon$	Resíduos (diferença entre valor estimado e valor experimental)
$\varepsilon_m$	Valor médio de resíduos
$\varphi$	Função de ativação do neurônio
$\rho$	Massa específica
$\chi^2$	Parâmetro do teste qui-quadrado
$\omega_{kj}$	Pesos sinápticos do neurônio para cada entrada
$\omega_{i0}$	Bias da camada intermediária
$\omega_{ij}$	Pesos sinápticos da camada intermediária

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>21</b>
2.1 Geração de Água Ácida.....	21
2.2 Bloco de Enxofre.....	22
2.3 Princípios do Esgotamento de Água Ácida.....	25
2.4 Descrição do Processo.....	27
2.4.1 Esquemas de Projeto .....	27
2.4.2 Unidade com duas torres .....	29
2.5 Sensor Virtual de Eficiência de Remoção de H <sub>2</sub> S.....	32
2.6 Modelagem de Processo.....	34
2.6.1 Equacionamento Fenomenológico para Fases Vapor e Líquida Ideais.....	36
2.7 Modelos Neurais .....	38
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>42</b>
3.1 Obtenção de dados .....	42
3.1.1 Unidade Industrial .....	42
3.1.2 Instrumentação .....	43
3.1.3 Amostragens.....	43
3.1.4 Concentração de H <sub>2</sub> S.....	45
3.1.5 Concentração de NH <sub>3</sub> .....	45
3.1.6 Eficiência de remoção de H <sub>2</sub> S .....	46
3.1.7 Seleção de Dados e Exclusão Outliers .....	46
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>48</b>
4.1 Dados Experimentais.....	48
4.2 Modelo Fenomenológico.....	48
4.2.1 Predição da Eficiência de Remoção de H <sub>2</sub> S .....	50
4.2.2 Estudo do Efeito das Variáveis de Processo .....	53
4.2.2.1 Carga Térmica do Refervedor .....	53
4.2.2.2 Vazão de Alimentação .....	58
4.2.2.3 Temperatura de Alimentação .....	59
4.2.2.4 Diferencial de Temperatura do Refervedor.....	59
4.3 Modelos Empíricos .....	60
4.3.1 Modelos do Tipo Estatístico.....	64
4.3.2 Redes Neurais.....	69



4.3.3	Seleção do Modelo Empírico .....	73
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>77</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>79</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>84</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído por hidrocarbonetos que contém heteroátomos de enxofre e nitrogênio. Estes compostos sulfurados e nitrogenados, se não removidos, distribuem-se nos derivados de petróleo e contribuem para o impacto ambiental causado pela queima de combustíveis fósseis. A queima destes combustíveis emite dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) para a atmosfera, substância precursora do fenômeno chamado de chuva ácida, que agrava problemas respiratórios e cardiovasculares (IAP, 2015; EPA, 2016). Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), além de atuarem na geração de chuva ácida, contribuem para a destruição da camada de ozônio estratosférica (MARTINS & FERREIRA, 2010; EPA, 2016).

Para o controle da emissão de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub> na indústria de petróleo, a resolução CONAMA 436/2011, ANEXO VI, estabelece limites máximos de emissão dos poluentes em fontes fixas. Recentemente no Brasil, especificações mais restritivas quanto ao teor de enxofre nos derivados demandaram investimentos em parque de refino para atendimento à legislação. Em 2014, a especificação do teor de enxofre na gasolina passou de 800 para 50ppm. A partir de 2009, a especificação do óleo diesel sofreu uma alteração gradual de alto teor de enxofre para baixo teor de enxofre: de 1800 para 10 ppm (CONAMA, 2006a; CONAMA, 2008; ANP, 2011; ANP, 2012; ANP, 2013).

Devido ao apelo ambiental por medidas de sustentabilidade, especificações mais rigorosas são tendências mundiais. Associado a isso, a indústria do petróleo vivencia um aumento da produção e processamento de petróleos mais pesados, que tendem a ter maiores teores de enxofre e nitrogênio. Este cenário aumenta a demanda de operação e eficiência das Unidades de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA).

Nas unidades de processamento de refino de petróleo, os compostos sulfurados e nitrogenados são, majoritariamente, convertidos em gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e amônia (NH<sub>3</sub>), respectivamente. O H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> são retirados das correntes de hidrocarbonetos pelas seguintes rotas: tratamento amínico, tratamento cáustico ou pela geração de águas ácidas.

As águas ácidas são efluentes gerados a partir do contato das correntes de hidrocarbonetos com a água injetada nas unidades. Os solutos (gás sulfídrico e amônia) são transferidos da fase oleosa para a fase aquosa (solvente), conforme processo de extração líquido-líquido. Esta migração é viabilizada pela maior solubilidade dos solutos na fase aquosa. Os elevados teores de contaminantes da água ácida impedem o envio direto desta corrente para a estação de tratamento de efluentes, sendo necessária uma etapa de tratamento intermediária. Esta etapa é efetuada na UTAA, unidade responsável pela remoção da maior

parte de  $H_2S$  e  $NH_3$  através do processo de esgotamento (termo em inglês: “*stripping*”). Este processo ocorre em equipamentos chamados de torres ou colunas de esgotamento, onde há a separação dos contaminantes da corrente de água ácida (KENSELL & QUINLAN, 1996; WEILAND & HATCHER, 2012).

Os petróleos brasileiros apresentam uma característica peculiar em sua composição, a elevada concentração de compostos nitrogenados. Esta particularidade torna mandatório o projeto e construção de unidades de UTAA de duas seções (duas torres): a primeira para remoção da maior parte do  $H_2S$  e a segunda para a retirada de amônia e o  $H_2S$  residual. Esta configuração é necessária para evitar problemas de deposição de sais de amônia nas Unidades de Recuperação de Enxofre (URE), as quais processam o gás gerado na primeira seção da UTAA (KNUST, 2013).

A operação de unidades de duas torres é consideravelmente mais complexa que a de unidade de torre única. Esta complexidade ocorre devido à estreita faixa operacional da primeira torre esgotadora. A faixa estreita de operação é consequência da necessidade de atendimento de duas metas conflitantes que devem ser atendidas durante o tempo de campanha do equipamento, a saber: eficiência de remoção de  $H_2S$  e teor de amônia no gás ácido de topo.

A legislação ambiental vigente estabelece que, a partir de 2021, a eficiência de remoção de  $H_2S$  deverá ser mantida em um patamar mínimo de 90%. Por outro lado, o teor de amônia do gás ácido deve estar abaixo de um limite máximo para evitar efeitos indesejáveis na Unidade de Recuperação de Enxofre. O monitoramento dos dois parâmetros, normalmente, é efetuado pelo controle de carga térmica cedida pelo refeedor da torre. Um aumento da carga térmica eleva a eficiência de remoção de  $H_2S$ , mas aumenta também o teor de amônia no produto de topo. A região de operação em que as duas metas são atendidas é extremamente curta, de forma que o ajuste manual da carga térmica se torna inviável.

No presente trabalho são desenvolvidos modelos matemáticos que predizem a eficiência de remoção de  $H_2S$  da primeira torre esgotadora de uma Unidade Industrial de Tratamento de Águas Ácidas, a partir das principais variáveis de processo. Duas diferentes abordagens de modelagem são exploradas: fenomenológica e empírica. Na abordagem empírica faz-se uso de técnicas de modelagem estatística e de redes neurais.

O objetivo final é a concepção de um sensor virtual de eficiência, a ser implementado no sistema de controle distribuído da unidade em estudo. Este sensor virtual permitirá o monitoramento em tempo real da planta industrial e otimização das condições operacionais, dispensando investimentos em analisadores em linha ou custos com frequentes análises de

laboratório. A proposta deste trabalho apresenta potencial aplicação para garantia de atendimento da legislação ambiental, aumento de estabilidade operacional, maior confiabilidade pela redução de deposição de sais de amônia na URE e otimização de consumo energético.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Geração de Água Ácida

Águas ácidas são efluentes líquidos gerados a partir do contato da água com correntes de hidrocarbonetos produzidas nos processos de refino de petróleo. A sua geração é consequência da injeção direta de água líquida nas unidades ou da condensação de vapor d'água introduzido ao processo. A origem do nome água ácida está relacionada à presença dos compostos ácidos sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Contudo, na maioria dos casos, há presença significativa de amônia ( $NH_3$ ). Desta forma, apesar do nome, o pH da água ácida normalmente é maior que 7 (SHEILAN et al., 2010).

Várias são as fontes geradoras de água ácida em uma refinaria de petróleo. Estas correntes podem ser classificadas em dois tipos, de acordo com as características de composição química: águas ácidas fenólicas e águas ácidas não fenólicas (WEILAND et al., 2013).

As águas ácidas não fenólicas, geradas em unidades de hidrotratamento, contém  $H_2S$  e  $NH_3$  em elevadas concentrações, e possíveis traços de  $CO_2$ . Os compostos  $H_2S$  e  $NH_3$  também são contaminantes majoritários das águas ácidas fenólicas. Entretanto, nestas correntes são encontradas quantidades relevantes de outros contaminantes como cianetos, cloretos, ácidos orgânicos e fenol, compostos que interferem no processo de stripping (ADDINGTON et al., 2013). Tipicamente, as unidades geradoras de água ácida fenólica são: destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico e coqueamento retardado. É conveniente segregar o armazenamento e processamento de acordo com o tipo de água ácida, uma vez que a maior pureza da água ácida não fenólica esgotada permite o reuso desta corrente como água de lavagem em unidades de hidrotratamento (WEILAND et al., 2013).

Existem outras fontes geradoras de água ácida menos expressivas em termos de volume gerado, dentre as quais: vasos de lavagem de carga de unidades de recuperação de enxofre, purga de refluxo de topo de torre regeneradora de amina e torre de resfriamento (ou torre de “*quench*”) de unidade de tratamento de gás residual.

A Tabela 1 apresenta um quadro com as principais aplicações, por unidade de processo, das quais resultam na geração de água ácida. A contribuição de cada unidade no volume total de água ácida gerada em uma refinaria depende do petróleo processado, do esquema de refino e da severidade de processo das unidades. Na Tabela 1 são descritos valores típicos de contribuição em vazão de cada unidade e de concentração para uma refinaria que processa petróleo nacional da Bacia de Campos (MICHELETO, 2010).

**Tabela 1:** Contribuições e Composições Típicas de Geração de Águas Ácidas

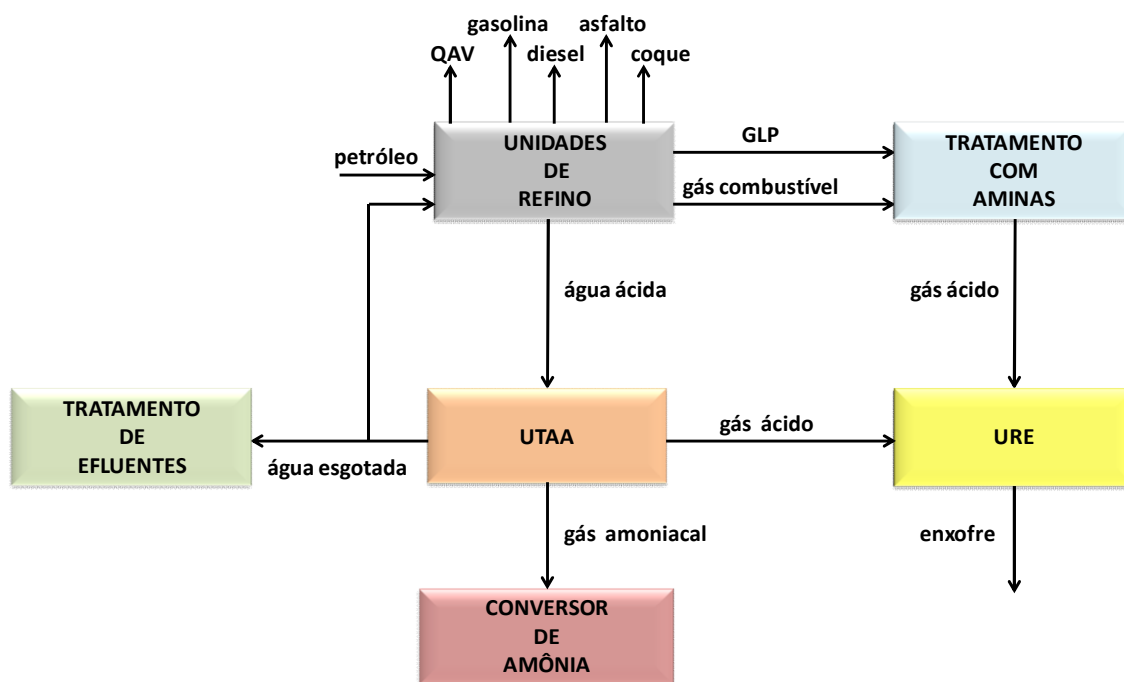
Unidade	Aplicações geradoras de água ácida	Contribuição volumétrica	Contaminantes
Destilação Atmosférica e a Vácuo	Injeção de vapor d'água em colunas de destilação para aumento da performance de fracionamento  Água presente no petróleo (BSW)  Vapor d'água utilizado nos ejetores da torre a vácuo.	20%	NH <sub>3</sub> - 350 ppm H <sub>2</sub> S - 300 ppm HCN - 10 ppm HCL - 60ppm Fenol - 70ppm
Craqueamento Catalítico	Água de lavagem de gases na região de inter-estágio de compressor para retirada de cianeto (precursor de corrosão).  Injeção de vapor em riser de carga para auxílio no escoamento carga/hidrocarboneto.  Injeção de vapor de retificação em conversor para remoção parcial de coque impregnado em catalisador.  Água de lavagem em condensadores de topo de torre fracionadora para evitar corrosão por cloreto de amônio.  Vapor de retificação em torre fracionadora.	28%	NH <sub>3</sub> - 5400 ppm H <sub>2</sub> S - 4200 ppm HCN - 90 ppm HCL- 50 ppm Fenol - 190 ppm
Coqueamento Retardado	Água vaporizada na etapa de resfriamento dos tambores de coque.  Selagem de válvulas.  Vapor injetado em tubos de fornos para minimização de coqueamento.  Vapor de purga dos tambores de coque.  Vapor de retificação em colunas de destilação.	17%	H <sub>2</sub> S - 3100 ppm NH <sub>3</sub> - 2900 ppm Fenol- 200 ppm
Hidrotratamento	Água de lavagem injetada na bateria de pré-aquecimento de carga para evitar a formação de bisulfito de amônia.  Vapor d'água injetado nas torres retificadoras (remoção de H <sub>2</sub> S dos produtos).  Vapor d'água utilizado nos ejetores da torre de secagem de produto.	35%	H <sub>2</sub> S - 13000 ppm NH <sub>3</sub> - 25000 ppm

## 2.2 Bloco de Enxofre

A unidade de tratamento de águas ácidas está inserida em um conjunto de unidades de controle ambiental, chamado de bloco de enxofre. O entendimento deste conjunto é essencial para a compreensão do contexto relacionado ao compromisso produção versus meio ambiente em uma refinaria de petróleo. A operação confiável e eficiente do bloco de enxofre

permite que as unidades de processo de refino possam gerar receitas sem que as restrições ambientais sejam violadas (GANDHI et al., 2010).

O bloco de enxofre é normalmente constituído pelas seguintes unidades: tratamento de água ácida, conversores de amônia, tratamento com aminas, recuperação de enxofre (URE) e tratamentos de gases residuais (UTGR). Ainda é possível inserir módulos de desgaseificação e solidificação do enxofre produzido (GANDHI et al., 2010). Na Figura 1 é apresentado um esquema com a inserção das unidades do bloco de enxofre.



**Figura 1:** Esquema de Contextualização do Bloco de Enxofre

Os compostos sulfurados e nitrogenados presentes no petróleo são distribuídos nas correntes de produtos intermediários, das quais são obtidos os derivados para comercialização. Nas unidades de processamento de refino, os compostos sulfurados são convertidos a sulfeto de hidrogênio e os compostos nitrogenados a amônia. Devido à maior solubilidade do  $H_2S$  e  $NH_3$  em água, os mesmos são transferidos das correntes de hidrocarbonetos para a fase aquosa, gerando a água ácida.

A UTAA remove a maior parte do  $H_2S$  e  $NH_3$  da água ácida. A corrente tratada, denominada de água esgotada, pode então ser enviada para a estação de tratamento de efluentes. O teor dos contaminantes na água esgotada deve ser monitorado, uma vez que elevadas concentrações de  $H_2S$  e  $NH_3$  afetam o tratamento biológico da estação de tratamento

de efluentes e prejudicam o atendimento às especificações da água que é devolvida para o corpo hídrico (WEILAND et al., 2013). Além disso, como a água esgotada é enviada para a estação de tratamento através de sistemas abertos, elevadas concentrações de  $H_2S$  podem gerar riscos de intoxicação devido à emissão deste composto (WOODWARD, 2007).

Os contaminantes removidos da água ácida geram o efluente gasoso chamado de gás ácido, rico em sulfeto de hidrogênio e amônia. Este gás é enviado para a unidade de recuperação de enxofre, caso esta unidade tenha capacidade para processamento de amônia. Nos casos em que a URE não processe amônia, a UTAA é dividida em duas fases de esgotamento: na primeira coluna ocorre a remoção de  $H_2S$  e na segunda a retirada de  $NH_3$ . A primeira torre gera um gás ácido, rico em  $H_2S$  e pobre em  $NH_3$ , que é enviado para a URE. Na segunda torre o gás gerado é chamado de gás amoniacal, com presença majoritária de  $NH_3$  (QUINLAN & HATI, 2010).

O gás amoniacal alimenta o forno conversor de amônia, equipamento projetado para garantir a destruição de  $NH_3$  e minimizar a emissão de  $NO_x$ . O conversor de amônia é um forno dividido em três seções: seção de redução, seção de resfriamento e seção de reoxidação. Na seção de redução é feito o controle para que a combustão seja substequiométrica. A temperatura do gás de combustão, gerado na seção de redução, é diminuída na seção de resfriamento e novamente oxidado na seção de reoxidação. O excesso de combustível na seção de redução e a baixa temperatura na seção de reoxidação minimizam a formação de  $NO_x$ . O teor de  $H_2S$  do gás amoniacal queimado no conversor de amônia deve ser baixo, para reduzir a emissão de  $SO_2$  para atmosfera. Isto é possível mediante a otimização da eficiência da torre esgotadora de  $H_2S$  (QUINLAN & HATI, 2010).

Em adição à água ácida, as unidades de refino produzem duas correntes com considerável conteúdo de enxofre na forma de  $H_2S$ : gás combustível e gás liquefeito de petróleo (GLP). Além dos aspectos ambientais, se não removido, o enxofre presente nestas correntes agrava problemas de corrosão. Diante disso, o gás combustível e GLP são tratados em unidades de tratamento com aminas. Nas unidades de aminas, os contaminantes são removidos através de absorção/extração com alcanolaminas e saem na forma de gás ácido, rico em  $H_2S$ . O gás ácido é enviado para a URE (SHEILAN et al., 2010).

Assim, a carga da URE é constituída pelo gás ácido produzido nas unidades de tratamento de águas ácidas e nas unidades de tratamento com aminas. A unidade de recuperação de enxofre, através do Processo Claus Modificado, converte o  $H_2S$  em enxofre elementar, produto com razoável valor comercial. O gás residual da URE, com teores de compostos sulfurados significativamente menores que o do gás ácido, é então incinerado.



Desta forma, a emissão de SO<sub>2</sub> para atmosfera é substancialmente reduzida (PASKALL & SAMES, 2003).

Para uma redução ainda maior das emissões atmosféricas de dióxido de enxofre, o gás residual da URE pode ser enviado para a unidade de tratamento de gases residuais (UTGR), denominado de processo SCOT (Shell Claus Offgas Treating). A UTGR converte todos os compostos sulfurados em H<sub>2</sub>S, através de reações de hidrogenação e hidrólise, e recicla este H<sub>2</sub>S novamente para a carga da URE. O gás tratado na UTGR é incinerado. A eficiência típica de recuperação de enxofre de uma URE de 3 estágios é de 96,0%. O conjunto URE/UTGR apresenta eficiência mínima de 99,5% (PASKALL & SAMES, 2003).

A Tabela 2 apresenta valores de restrições impostas pela legislação brasileira quanto à operação do bloco de enxofre (CONAMA, 2006b).

**Tabela 2:** Parâmetros Regulados por Legislação para o Bloco de Enxofre

Unidade	Parâmetro de Controle	Valor Limite
UTAA	Eficiência mínima da stripper de H <sub>2</sub> S	90%
Conversor de NH <sub>3</sub>	Eficiência mínima de destruição de Amônia	98%
	Máxima concentração de NOx na chaminé	720 mg/Nm <sup>3</sup> @1% O <sub>2</sub>
URE	Eficiência mínima em unidade de 2 estágios	94%
	Eficiência mínima em unidade de 3 estágios	96%

### 2.3 Princípios do Esgotamento de Água Ácida

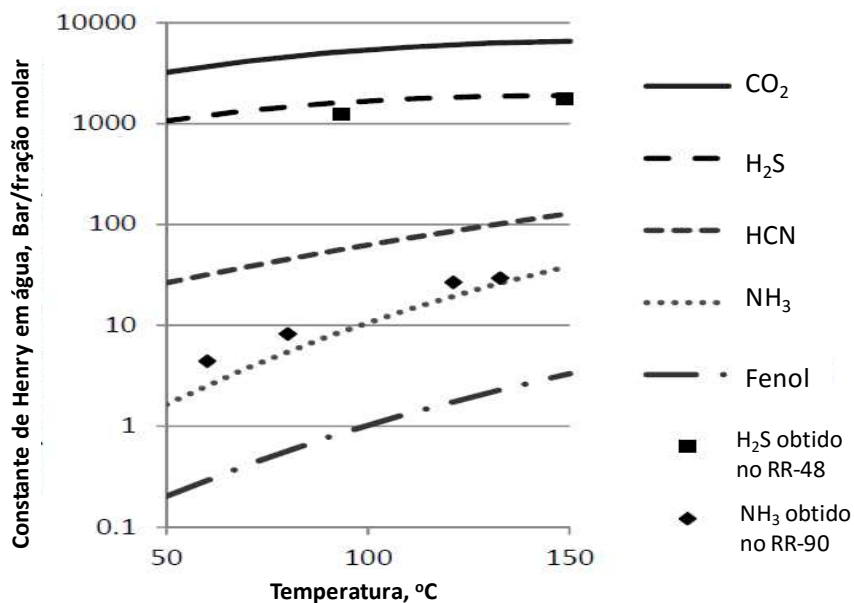
H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> estão presentes na água ácida na forma de hidrossulfeto de amônio (NH<sub>4</sub>HS), um sal derivado de uma base fraca (NH<sub>4</sub>) e de um ácido fraco (HS). Em solução, este sal é submetido à hidrólise para formação de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>, conforme Equação (1) (SHEILAN et al., 2010).



Devido à volatilidade dos gases H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> dissolvidos na fase aquosa, estes migram para a fase vapor, exercendo uma pressão parcial. As solubilidades destes compostos na fase líquida são diretamente proporcionais às suas respectivas pressões parciais na fase vapor em equilíbrio, conforme lei de Henry (SANDLER, 1999).

A remoção dos contaminantes da fase líquida ocorre pela elevação de temperatura e pelo abaixamento da pressão de vapor destes componentes. Na prática, isto é efetuado em colunas esgotadoras através do fornecimento de calor (refervedor) ou injeção direta de vapor d'água. Como a constante de equilíbrio de hidrólise da Equação (1) aumenta com o aumento de temperatura, uma elevação desta variável aumenta a fração de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvida em meio aquoso e viabiliza a migração destes compostos para a fase vapor (SHEILAN et al., 2010). O aumento da temperatura também eleva a constante de Henry das espécies de interesse, reduzindo as solubilidades e elevando as volatilidades. O abaixamento da pressão de vapor atua no deslocamento do equilíbrio líquido-vapor no sentido de transferência dos solutos da fase líquida para a fase gás (ADDINGTON et al., 2013).

Este processo tem efeito apenas sobre os eletrólitos fracos e voláteis. Na Figura 2, apresenta-se a volatilidade, em termos de constante de Henry, dos principais compostos presentes em água ácida.



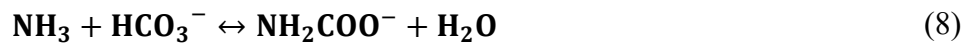
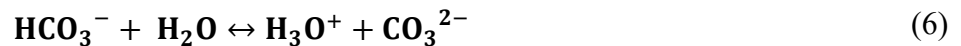
**Figura 2:** Constantes de Henry em Função da Temperatura dos Compostos mais Comuns em Sistemas de Águas Ácidas. Adaptada de Addington et al., 2013.

Pela Figura 2, observa-se a maior volatilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{NH}_3$ . Esta diferença indica que estes compostos possam ser removidos em pressões maiores que a requerida para a retirada do  $\text{NH}_3$ . Esta diferença de volatilidades permite a concepção de unidades de tratamento de águas ácidas com duas torres: uma operando em maior pressão para a retirada seletiva de  $\text{H}_2\text{S}$  e outra em pressão menor para a remoção de  $\text{NH}_3$  e o restante

do H<sub>2</sub>S. Esse esquema permite uma segregação entre correntes de gás ácido e gás amoniacal, quando a URE não apresenta capacidade de processamento de amônia (CHEVRON, 2016).

O HCN por ser um ácido com volatilidade consideravelmente menor que a do H<sub>2</sub>S e em função de sua interação iônica com o NH<sub>3</sub> apresenta tendência a permanecer em fase líquida. O fenol é outro componente que apresenta forte tendência a se manter em fase líquida, devido sua baixa volatilidade (ADDINGTON et al., 2013).

Lee et al. (2002) listaram as principais reações processadas em um sistema de águas ácidas, as quais são apresentadas a seguir:



A presença de compostos ácidos menos voláteis que o H<sub>2</sub>S, como o HCN, HCL e ácidos orgânicos, prejudica a remoção de amônia. Estes ácidos consomem íons OH<sup>-</sup> da reação de equilíbrio iônico da água, conforme Equação (2). Com menor concentração de OH<sup>-</sup>, pelo princípio de Le Chatelier, a Equação (7) é deslocada no sentido da formação de íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Ou seja, haverá menor quantidade de NH<sub>3</sub> em fase líquida disponível para a passagem para a fase vapor. Para mitigar este efeito, muitas unidades adotam a injeção de uma base forte, normalmente NaOH, na coluna de esgotamento (MELIN et al, 1975; DARTON & VAN GRINSVEN, 1978).

## 2.4 Descrição do Processo

### 2.4.1 Esquemas de Projeto

A principal diferença entre os diversos conceitos de projeto de UTAA está no número de torres separadoras utilizadas para a remoção dos contaminantes. A escolha do esquema é feita em função da característica do destino da corrente de gás gerada, da restrição ambiental quanto à emissão de  $\text{SO}_2$  ou da aplicação desejada para o efluente líquido.

O esquema mais comum é o de unidades com torre única. Esta é a configuração tradicionalmente adotada devido à sua fácil operação, robustez e efetividade. O gás ácido gerado nesta torre é rico em amônia. Para o processamento desta corrente gasosa, a Unidade de Recuperação de Enxofre deve possuir capacidade suficiente para conversão de amônia. Caso a amônia não seja convertida, haverá formação de sais nos pontos frios da URE, com riscos de corrosão em equipamentos e parada da unidade por obstrução. As UREs capazes de decompor a amônia a nitrogênio são aquelas que possuem pré-câmaras de combustão (QUINLAN & HATI, 2010).

Mesmo em UREs com pré-câmaras, existe uma limitação quanto ao máximo teor de  $\text{NH}_3$  que a mesma pode processar. Licenciadores de UREs apontam que o teor máximo de  $\text{NH}_3$  na carga da unidade de URE com pré-câmara deve ser de 25% (QUINLAN & HATI, 2010). O refino de petróleo com elevado teor de nitrogênio pode gerar águas ácidas com elevado teor de amônia. Por consequência, o limite máximo de  $\text{NH}_3$  processável na URE pode ultrapassar o recomendado. Esta é a situação normalmente encontrada nas refinarias brasileiras, uma vez que o petróleo nacional apresenta elevados teores de nitrogênio. Por consequência, a água ácida produzida é de elevado teor de  $\text{NH}_3$  e o gás gerado na UTAA possui concentrações elevadas deste composto. Esta condição de elevada produção de  $\text{NH}_3$  do gás ácido demanda a utilização de unidades de águas ácidas com duas torres para evitar problemas na operação da Unidade de Recuperação de Enxofre (CHEVRON, 2016). O gás da primeira torre, que opera com pressão consideravelmente maior que a segunda torre, gera o gás rico em  $\text{H}_2\text{S}$  que é processado na URE. A segunda gera o gás amoniacal que é enviado ao conversor de amônia.

Um parâmetro importante quando se opera com unidades de duas torres é a eficiência da primeira esgotadora em termos de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ . Se a eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  for baixa, este componente será removido na segunda torre e quando queimado no conversor de amônia aumentará a emissão de  $\text{SO}_2$ . Com o objetivo de reduzir este impacto, existe esquema de processo com 3 torres. Na terceira torre ocorre a lavagem de gás amoniacal. O fluido de lavagem é a água esgotada da segunda torre. O líquido absorve o  $\text{H}_2\text{S}$  residual e é reciclado para a carga da unidade. Caso seja comercialmente viável, é possível ainda adicionar uma

quarta torre para a produção de amônia líquida anidra. Nesta torre é feita uma lavagem cáustica do gás oriundo da terceira torre (BRITO et al., 2011).

No item a seguir será feita uma descrição mais detalhada de uma unidade de tratamento de águas ácidas de duas torres, esquema de processo que é objeto de estudo deste trabalho.

#### 2.4.2 Unidade com duas torres

A água ácida gerada nas unidades de processo é armazenada em um tanque. Além de acumular o passivo de efluente gerado, este tanque deve propiciar a homogeneização da mistura e prover a separação de hidrocarbonetos (ARMSTRONG et al., 1996). Em função do teor de contaminantes, para evitar problema com emissão de gases tóxicos, normalmente estes tanques são pressurizados. Algumas unidades utilizam tanques atmosféricos com selo de hidrocarboneto sobrenadante para mitigar a emissão de gases. Do tanque de armazenamento, a água ácida é bombeada para a UTAA.

A corrente alimenta um vaso de carga que atua como pulmão e estabiliza a vazão para a UTAA. Este vaso possui chicanas vertedoras para uma separação adicional de hidrocarboneto. A mistura do vaso de carga é bombeada. A pressão de descarga da bomba deve ser suficiente para a alimentação de água ácida na torre esgotadora de  $H_2S$ , considerando a perda de carga nas tubulações e equipamentos.

A água ácida passa pelo filtro de carga da unidade. Este filtro remove particulados sólidos passíveis de deposição nos equipamentos. Estes sólidos podem reduzir a eficiência e capacidade das torres, além de causar perda de eficiência de troca térmica nos permutadores. A corrente pode ainda passar por filtros coalescedores para garantir a remoção de hidrocarbonetos, os quais são indesejáveis devido à possibilidade de pressurização, espuma e danos à URE pela contaminação do gás ácido (PASKAL & SAMES, 2003).

Para a alimentação da torre esgotadora de  $H_2S$ , a corrente é aquecida da temperatura ambiente até cerca de  $125^{\circ}C$ . Visando o aumento de eficiência energética, projetistas especificam que este aquecimento seja efetuado pela troca de calor com correntes geradas na própria unidade. Assim, a corrente de água ácida fria pode receber calor das seguintes correntes: gás ácido, gás amoniacal e fundo da torre esgotadora de  $H_2S$  (QUINLAN & HATI, 2010).

Água ácida é enviada para a torre esgotadora de  $H_2S$  por controle de vazão. Em geral, a água ácida alimenta o prato de topo da torre de  $H_2S$ . A torre de  $H_2S$  é um

equipamento de contato líquido/vapor que remove seletivamente o  $H_2S$ , enquanto a amônia permanece em fase líquida. Este equipamento opera com pressão manométrica próxima de 9,0 bar. O tipo de interno desta torre pode ser de pratos ou de recheios. O esgotamento é atingido pela adição de carga térmica à torre, através do uso de refervedores. O fluido quente dos refervedores é, tipicamente, vapor d'água de média pressão (aproximadamente 20,0 bar). Caso o refervedor esteja indisponível, é possível substituí-lo pela injeção direta de vapor d'água de média pressão na torre.

O gás gerado no topo da torre esgotadora é parcialmente condensado. Esta condensação pode ser interna (através da troca térmica com uma corrente líquida mais fria que é injetada na coluna) ou externamente à torre (por permutadores). A mistura líquido/vapor é enviada para um vaso. Por controle de nível deste vaso, a fase líquida retorna para a carga da unidade. A fase gás passa por um reaquecedor a vapor para aumentar a margem do ponto de orvalho e evitar problemas de corrosão por condensação ácida nas linhas de transferência. O gás ácido, com teor de  $H_2S$  próximo de 95% é então enviado para a URE.

No fundo da torre esgotadora de  $H_2S$ , é obtida a água pré-esgotada que é a carga da torre esgotadora de amônia. A água pré-esgotada contém praticamente toda a amônia da carga e o  $H_2S$  que não foi removido. A temperatura média desta corrente é de cerca de  $170^{\circ}C$ . Para que possa ser alimentada na torre esgotadora de  $NH_3$  em fase líquida, a água pré-esgotada é resfriada até cerca de  $100^{\circ}C$ . Este resfriamento pode ser realizado ao ceder calor para a carga da unidade e para o fluido do último prato de fundo da torre esgotadora de  $NH_3$ .

Para a contenção de sólidos arrastados da esgotadora de  $H_2S$ , em geral produtos de corrosão, a água pré-esgotada pode ser filtrada.

Por controle de nível da primeira torre, a água pré-esgotada alimenta a segunda torre. Normalmente, o prato de alimentação é o prato superior. Para maximizar a eficiência, a torre opera com a menor pressão compatível com o escoamento do gás amoniacal ao seu destino final. Normalmente, a pressão manométrica de operação desta torre é de cerca de 1,0 bar. O refervedor desta torre utiliza vapor de baixa pressão (em torno de 5,0 bar) e há a opção da injeção direta de vapor d'água na torre.

O gás amoniacal gerado no topo da torre de  $NH_3$  passa por um condensador parcial. A mistura líquido/vapor é enviada para um vaso. Por controle de nível deste vaso, a fase líquida retorna para a carga da segunda torre. A fase gás é reaquecida e enviada para o conversor de amônia.

O produto de fundo da segunda torre, chamada de água esgotada, sai especificado em termos de amônia e  $H_2S$ . Após resfriada, esta água pode ser reutilizada ou enviada para a

estação de tratamento de efluentes. Os teores de contaminantes na água esgotada dependem da característica da carga da unidade. Normalmente, o teor de amônia varia entre 30 e 80ppm (WEILAND & HATCHER, 2012a). O teor de H<sub>2</sub>S varia em torno de 10 a 20ppm (MATERIALS PERFORMANCE, 2008). Em águas esgotadas não fenólicas os teores de contaminantes podem ser bem menores que os indicados acima.

As águas esgotadas fenólicas podem ser utilizadas como água de make-up em dessalgadoras de petróleo. Ao entrar em contato com o petróleo cru, em torno de 95% do fenol migra para a fase óleo (ARMSTRONG, 2003). A remoção do fenol reduz o impacto no tratamento biológico da estação de tratamento de efluentes. As águas esgotadas não fenólicas podem ser reaproveitadas como água de lavagem em bateria de permutadores de unidades de hidrotratamento (WEILAND & HATCHER, 2012b).

A Figura 3 apresenta um desenho esquemático típico com os principais equipamentos de uma UTAA de duas torres.

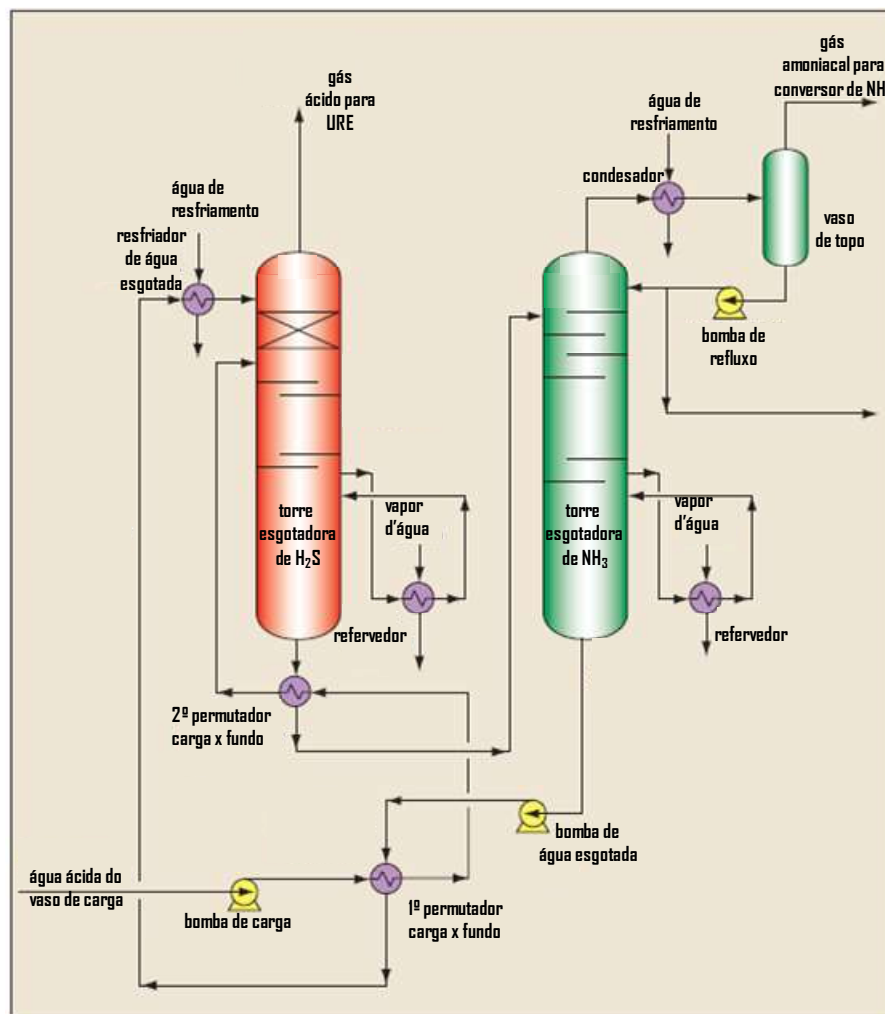


Figura 3: Fluxograma esquemático e simplificado de uma UTAA com duas torres

## 2.5 Sensor Virtual de Eficiência de Remoção de H<sub>2</sub>S

Em UTAA de duas torres, o parâmetro mais importante a ser controlado para o adequado funcionamento da unidade é o grau de esgotamento praticado na torre esgotadora de H<sub>2</sub>S. Esta torre deve especificar, simultaneamente, o líquido de fundo e o gás de topo.

Para minimizar as emissões atmosféricas de SO<sub>2</sub> na chaminé do conversor de amônia, a água pré-esgotada da primeira torre deve conter baixos teores de H<sub>2</sub>S. A legislação brasileira impõe que, a partir de 2021, de todo H<sub>2</sub>S alimentado na UTAA, no máximo 10% permaneça na água pré-esgotada. Ou seja, a eficiência mínima de remoção de H<sub>2</sub>S na primeira torre da unidade é de 90% (CONAMA, 2006b). Uma baixa recuperação de H<sub>2</sub>S também leva a problemas de corrosão no refeedor e fundo da torre (MICHELETO, 2010).

Por outro lado, o gás ácido do topo da torre deve ter baixíssimos teores de amônia. A literatura traz como limite máximo um teor de 0,5% molar de amônia no gás ácido que é processado em uma URE convencional sem pré-câmara (MICHELETO, 2010).

Para o atendimento dessas duas restrições, é necessário um controle rigoroso sobre a eficiência de esgotamento de H<sub>2</sub>S na primeira torre. A elevação indiscriminada desta eficiência acarreta em maior concentração de amônia no gás ácido com prejuízo à operação da URE. Entretanto, a minimização isolada do teor de amônia no gás ácido demanda uma eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S incompatível com a restrição ambiental.

A torre esgotadora de H<sub>2</sub>S tem a particularidade de apresentar uma faixa operacional estreita para atendimento simultâneo da recuperação de H<sub>2</sub>S e do teor de amônia no gás ácido. Isto ocorre devido à diferença significativa de carga térmica entre refeedor e condensador. Cerca de 95,0% da carga térmica fornecida pelo refeedor é empregada na forma de calor sensível para aquecimento até a saturação da água. Como o calor latente recebido do refeedor é pequeno, o calor de condensação também será. Logo, a carga térmica do condensador é muito menor que a do refeedor. Portanto, pequenas variações percentuais na carga térmica do refeedor requerem grandes variações na carga térmica do condensador. A aplicação de uma carga térmica excessiva no refeedor pode enviar NH<sub>3</sub> e água em excesso para o sistema de topo da torre. Este evento causa pressurização do equipamento e distúrbio na operação da unidade (LEE et al., 2002).

Assim, a dificuldade de controle dos parâmetros da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S, de modo a garantir o pleno atendimento das metas de processo, motivou o desenvolvimento deste trabalho. O objetivo final é a concepção de um sensor virtual para monitoramento e controle



da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S de uma planta industrial de duas torres.

Sensores virtuais (do inglês: “*soft-sensors*”) são ferramentas de automação que permitem inferir o valor de uma variável de processo, a qual não pode ser medida ou calculada em tempo real com os dados disponibilizados na planta. Esta ferramenta é típica, e particularmente útil, para os casos em que a variável de interesse depende da quantificação de composição química que apresenta atraso na obtenção de resposta (JOUROWSKI, 2011). Fortuna et al. (2006) apresentam várias aplicações de sensores virtuais utilizados na indústria do petróleo.

A literatura apresenta alguns trabalhos sobre sensores virtuais ou modelos de predição aplicados na área das unidades do bloco de enxofre. As principais aplicações estão na tentativa de substituição do analisador de gás residual por sensores virtuais para controle da estequiometria da reação Claus em unidades de recuperação de enxofre (QUEK et al., 2000; FORTUNA et al., 2003; BOLF et al., 2009). Ainda são encontradas aplicações da ferramenta em incineradores de H<sub>2</sub>S e em unidades de amina (PRAKASH et al., 2014; GARMROODI & SHAHSAVAND, 2014).

Nas bases de literatura pesquisadas foram encontrados poucos trabalhos que abordam a problemática da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S da primeira torre esgotadora de uma unidade de dois estágios. As principais referências encontradas neste tema específico são as publicações de Lima et al. (2009) e Knust et al. (2014).

Knust et al. (2014) utilizaram a metodologia de superfície de respostas na construção de modelos empíricos para a eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S e teor de amônia do gás ácido. Estes modelos foram construídos a partir das seguintes variáveis independentes: razão molar H<sub>2</sub>S/NH<sub>3</sub> na água ácida, concentração de amônia na água ácida, carga térmica do refeedor e pressão da coluna. Os dados utilizados para a construção dos modelos foram gerados através do simulador de processos HYSYS<sup>®</sup>. Foram propostos modelos estatísticos lineares e quadráticos, ajustados pelo Princípio de Máxima Verossimilhança (KNUST, 2013; KNUST et al., 2014).

A principal diferenciação do presente trabalho em relação ao de Knust et al. (2014) é a utilização de dados reais de processo de uma unidade industrial para a construção e validação da modelagem, em detrimento ao uso de dados pseudo-experimentais por meio de simuladores de processo. Pela característica das variáveis de entrada selecionadas nos modelos propostos por Knust et al. (2014), os mesmos são mais apropriados à etapa de projeto. Por outro lado, a seleção das variáveis de entrada dos modelos desenvolvidos no

presente trabalho tem por objetivo um efetivo controle da eficiência de remoção de  $H_2S$  de unidade em operação.

Lima et al. (2009) propuseram modelos estatísticos lineares, ajustados pelo método de mínimos quadrados, para a previsão de algumas variáveis de interesse. Estes modelos foram obtidos a partir de dados de unidade industrial. A normalização e omissão destes dados impossibilitam a verificação da faixa de validade dos modelos para comparação com o presente trabalho. Foram gerados modelos para a predição da pressão de topo da coluna esgotadora de  $H_2S$ , vazão de vapor do refeedor, teor de amônia na água pré-esgotada e eficiência de remoção de  $H_2S$ .

As variáveis de entrada selecionadas por Lima et al. (2009) para a predição de eficiência são: concentração de amônia do gás ácido, temperatura do topo da coluna, diferencial de temperatura do refeedor e diferencial de temperatura da coluna. O problema deste modelo está na necessidade de quantificação online do teor de amônia do gás ácido, uma vez que a grande maioria das UTAs não dispõe deste tipo de analisador. Isto inviabiliza o uso do modelo para fins práticos de monitoramento contínuo, que é atribuição intrínseca dos sensores virtuais. No presente trabalho, as variáveis de entrada dos modelos de predição são selecionadas de forma a permitir o monitoramento online, independentemente da existência de analisadores em linha no processo.

## **2.6 Modelagem de Processo**

A modelagem matemática do processo de esgotamento de água ácida permite estimar as propriedades termodinâmicas das fases líquida e gasosa. Esta estimativa norteia o projeto de novas unidades ou otimização de unidades existentes. Os modelos consistem em sistemas de equações de balanço material, balanço energético, equilíbrio químico e equilíbrio líquido-vapor (EDWARDS et al., 1975).

Para sistemas aquosos com apenas um eletrólito fraco, os modelos moleculares como as equações cúbicas de Peng Robinson ou Soave-Readlich Kwong são suficientes para descrever o comportamento termodinâmico. Contudo, na grande maioria dos casos, as correntes de águas ácidas são constituídas por múltiplos solutos, e modelos de eletrólitos são necessários para descrição das interações iônicas das espécies dissociadas em fase líquida (ADDINGTON et al., 2013).

Um dos primeiros estudos citados na literatura sobre a modelagem de múltiplos solutos em sistema aquoso é o trabalho de Van Krevelen et al. (1949). Neste estudo, foram pesquisados os sistemas  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Em 1967 a correlação de Van Krevelen et al. (1949) é utilizada com modificações por Beychok (1967), que em seu livro traz um modelo de cálculo de equilíbrio líquido-vapor desenvolvido para o esgotamento de água ácida. Este modelo era limitado à condição de baixas temperaturas, em torno de  $60^\circ\text{C}$ . Além da escassez de dados experimentais, as correlações de Van Krevelen et al. (1949) somente são aplicáveis para soluções ricas em amônia, baixas temperaturas (menores que  $60^\circ\text{C}$ ) e faixas restritas de relações amônia/ácidos (EDWARDS et al., 1975).

Edward et al. (1975) e Edward et al. (1978) desenvolveram o cálculo do equilíbrio líquido-vapor baseado na termodinâmica de eletrólitos. Foi examinado o comportamento dos seguintes eletrólitos fracos em solução aquosa: amônia, sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e cianeto de hidrogênio. A faixa de temperatura válida é de 0 a  $170^\circ\text{C}$ . O principal diferencial da correlação é a possibilidade de considerar qualquer reação desejada, a partir do levantamento dos parâmetros binários utilizados na aplicação do modelo. O método NRTL eletrolítico, desenvolvido por Sclaufaire et al. (1989), também faz uso de parâmetros binários de interação para representação de sistemas aquosos, podendo ser utilizado para a simulação de processo do esgotamento de água ácida (ROCHELE et al., 1989).

A Publicação 955 da API (American Petroleum Institute) trouxe a modelagem desenvolvida por Wilson (1978). Neste trabalho, um extenso conjunto de dados experimentais e de plantas industriais foi utilizado na obtenção de modelos semi-empíricos de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio químico das reações em fase líquida para  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ . O modelo também prevê a interferência de ácidos orgânicos e álcalis fortes em solução aquosa. O range de temperatura inicialmente considerado foi de 20 até  $140^\circ\text{C}$ , valor aderente às condições reais de processo.

Na década de 1980, sete relatórios de pesquisa, desenvolvidos por Wilson e colaboradores, foram publicados pela GPA (Gas Processors Association). Os dados destes relatórios aprimora o modelo de Wilson e inclui o estudo de outros sistemas de eletrólitos (ADDINGTON, 2013). O modelo de Wilson é, tradicionalmente, o mais empregado por projetistas de UTAA (MICHELETO, 2010) e será utilizado neste trabalho.

Vários outros trabalhos dedicados à descrição fenomenológica do esgotamento de águas ácidas são encontrados na literatura, dentre os quais: Melin et al. (1975), Beutler &

Renon (1978), Darton & Van Grisven (1978), Wild (1979), Hoogendoorn et al. (1988) e Newman (1991).

### 2.6.1 Equacionamento Fenomenológico para Fases Vapor e Líquida Ideais

O equacionamento para a simulação em regime estacionário do sistema de esgotamento de águas ácidas é reportado nos trabalhos de Wilson (1978) e Lee et al. (2002).

Convencionando que a identificação numérica dos estágios de equilíbrio aumenta do topo para o fundo, a Figura 4 esquematiza as correntes de fluxo cada estágio (i).

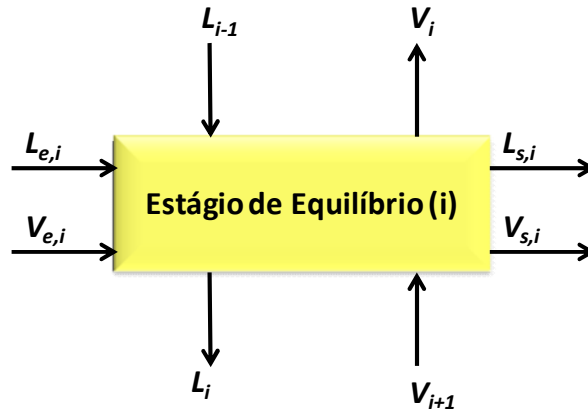


Figura 4: Modelo para Balanço de Massa de Estágio de Equilíbrio

As equações para cada estágio (i) são exibidas a seguir:

Balanço material global:

$$L_{i-1} + V_{i+1} + L_{e,i} + V_{e,i} - L_i - V_i - L_{s,i} - V_{s,i} = 0 \quad (10)$$

Balanço material por componente(j):

$$L_{i-1} \cdot x_{i-1}^j + V_{i+1} \cdot y_{i+1}^j + L_{e,i} \cdot x_{e,i}^j + V_{e,i} \cdot y_{e,i}^j - L_i \cdot x_i^j - V_i \cdot y_i^j - L_{s,i} \cdot x_{s,i}^j - V_{s,i} \cdot y_{s,i}^j = 0 \quad (11)$$

Soma das frações molares:

$$\sum_{j=1}^{nc} x_i^j = 1 \quad (12)$$

$$\sum_{j=1}^{nc} y_i^j = 1 \quad (13)$$

Balanço energético:

$$L_{i-1} \cdot h_{i-1}^l + V_{i+1} \cdot h_{i+1}^v + L_{e,i} \cdot h_{e,i}^l + V_{e,i} \cdot h_{e,i}^v - L_i \cdot h_i^l - V_i \cdot h_i^v - L_{s,i} \cdot h_{s,i}^l - V_{s,i} \cdot h_{s,i}^v = 0 \quad (14)$$

Cálculo das constantes de equilíbrio das reações (r) dadas pelas Equações (2) a (9):

$$\ln(K_r) = \ln(K_r^0) + a \cdot C_{H_2S} + b \cdot C_{CO_2} + c \cdot I^{0.4} \quad (15)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_j \cdot Z_j \quad (16)$$

$$\ln(K_r^0) = A_r + \frac{B_r}{T} + \frac{C_r}{T^2} + \frac{D_r}{T^3} + \frac{E_r}{T^4} \quad (17)$$

Cálculo das constantes de Henry dos solutos:

$$\ln(H_{NH_3}) = 178.339 - \frac{15517.91}{T} - 25.6767 \cdot \ln(T) + 0.01966 \cdot T + \left( \frac{131.4}{T} - 0.1682 \right) C_{NH_3} + 0.06(2C_{CO_2} + C_{H_2S}) \quad (18)$$

$$\ln(H_{CO_2}) = 18.33 - \frac{24895.1}{T} - 0.223996 \cdot \frac{10^8}{T^2} - 0.090918 \cdot \frac{10^{11}}{T^3} + 0.12601 \cdot \frac{10^{13}}{T^4} \quad (19)$$

$$\ln(H_{H_2S}) = 100.684 - \frac{246254}{T} - 2.39029 \cdot \frac{10^8}{T^2} - 1.01898 \cdot \frac{10^{11}}{T^3} + 1.59734 \cdot \frac{10^{13}}{T^4} - 0.05 \cdot C_{NH_3} + \left( 0.965 - \frac{486}{T} \right) \cdot C_{CO_2} \quad (20)$$

Cálculo da pressão de vapor do solvente:

$$P_{H_2O}^* = 14.466 - \frac{6996.6}{(T - 77.67)} \quad (21)$$

Para uso das Equações (18) a (21), deve-se utilizar as seguintes unidades: concentrações em mol/kg, temperatura em °R, pressão de vapor em psia e constante de Henry em psia/(mol.kg).

O cálculo das pressões parciais dos componentes em cada estágio (i) é efetuado pela lei de Henry para os solutos e lei de Raoult para o solvente, através das relações dadas a seguir:

$$P_{\text{NH}_3,i} = H_{\text{NH}_3,i} \cdot x_i^{\text{NH}_3} \quad (22)$$

$$P_{\text{H}_2\text{S},i} = H_{\text{H}_2\text{S},i} \cdot x_i^{\text{H}_2\text{S}} \quad (23)$$

$$P_{\text{CO}_2,i} = H_{\text{CO}_2,i} \cdot x_i^{\text{CO}_2} \quad (24)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O},i} = P_{\text{H}_2\text{O},i}^* \cdot x_i^{\text{H}_2\text{O}} \quad (25)$$

## 2.7 Modelos Neurais

Redes neurais é uma técnica de modelagem matemática no qual o seu sistema de processamento de dados é comparado ao comportamento de redes neurológicas biológicas. A analogia com o cérebro humano está associada com a arquitetura funcional do modelo matemático, que apresenta as seguintes características: A existência de unidades de processamento, chamados neurônios, responsáveis pelo armazenamento, processamento e disponibilização de informações; O conhecimento é adquirido pela rede através de processo de aprendizagem; A transmissão das informações se dá por conexões que apresentam um peso associado, chamado de peso sináptico (HAYKIN, 1999).

Apesar da alegada sofisticação em sua concepção, em termos matemáticos, a capacidade de predição do modelo pode ser atribuída ao grande número de parâmetros ajustados (SILVA, 2014). De qualquer modo, é evidente a eficaz contribuição da metodologia de redes neurais na modelagem de processos. O uso desta abordagem tem se destacado devido à alta capacidade de predição em processos não lineares, sendo esta a principal vantagem com relação a outras técnicas de modelagem não linear (GUIVER, 1998). Nos trabalhos de Anderson & Rosenfeld (1988) e de Fortuna et al. (2006) é possível vislumbrar a vasta gama de possíveis aplicações no uso de redes neurais.

Entre o estímulo (sinal de entrada) e a resposta (sinal de saída), o modelo de um neurônio dispõe de três elementos básicos: conjunto de pesos entre as conexões, um somador de sinais e a função de ativação. A Figura 5 traz uma representação da estrutura básica de um neurônio (k).

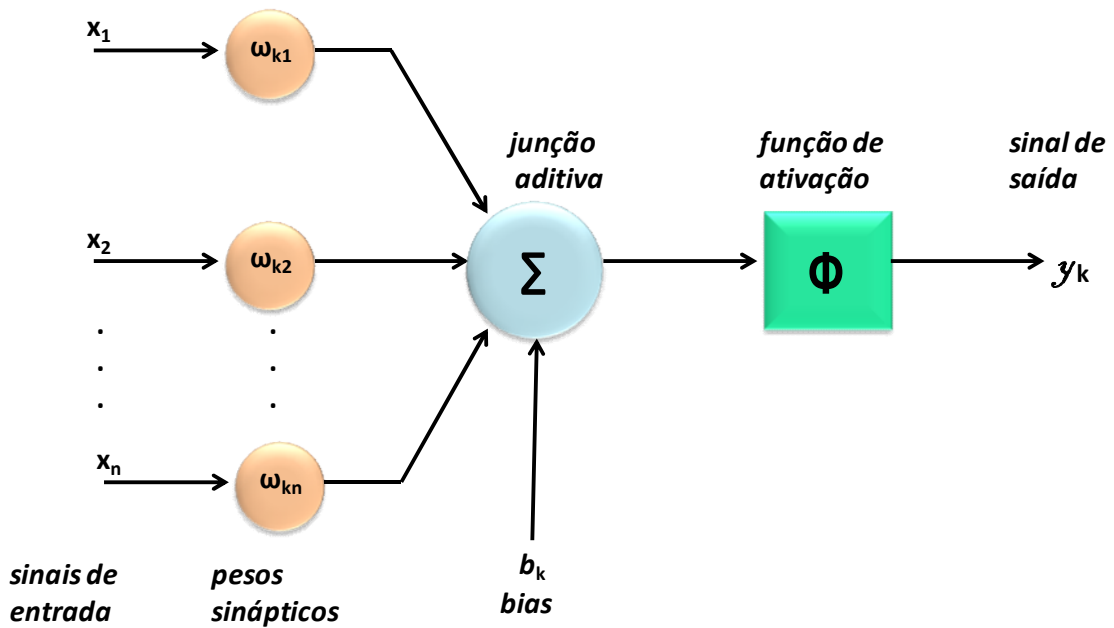


Figura 5: Modelo de um Neurônio

Cada sinal de entrada é multiplicado pelo seu respectivo peso sináptico. O somador ou junção aditiva é um combinador linear, onde os sinais de entrada, ponderados pelos respectivos pesos, são somados. A função de ativação restringe a amplitude do sinal de saída. O modelo ainda prevê a aplicação de um bias. O bias é uma entrada adicional que apresenta a função de aumentar ou diminuir a entrada líquida do somador.

O sinal de saída  $y_k$  de um neurônio  $k$  pode ser descrito pela Equação (26):

$$y_k = \varphi \left( \sum_{j=1}^n \omega_{kj} x_j + b_k \right) \quad (26)$$

Onde  $x_j$  são os sinais de entrada,  $\omega_{kj}$  correspondem aos pesos do neurônio para cada entrada,  $b_k$  é o bias do neurônio,  $\varphi$  é a função de ativação. As funções de ativação mais utilizadas são: função identidade (entrada igual a saída), função logística (sigmoide), função tangente hiperbólica e função exponencial.

No presente trabalho será utilizada a estrutura MLP (*Multi Layer Perceptron*) para o desenvolvimento de modelos de rede neural. O MLP consiste em uma estrutura de rede *feedforward*, ou seja, o sentido de processamento de informações se dá a partir da camada de entrada até a camada de saída. O número de camadas intermediárias, ou camadas ocultas,

variam de acordo com a complexidade do modelo. Em geral, uma única camada oculta é suficiente para a modelagem (HAYKIN, 1999). A Figura 6 exemplifica uma rede neural MLP com uma camada oculta.

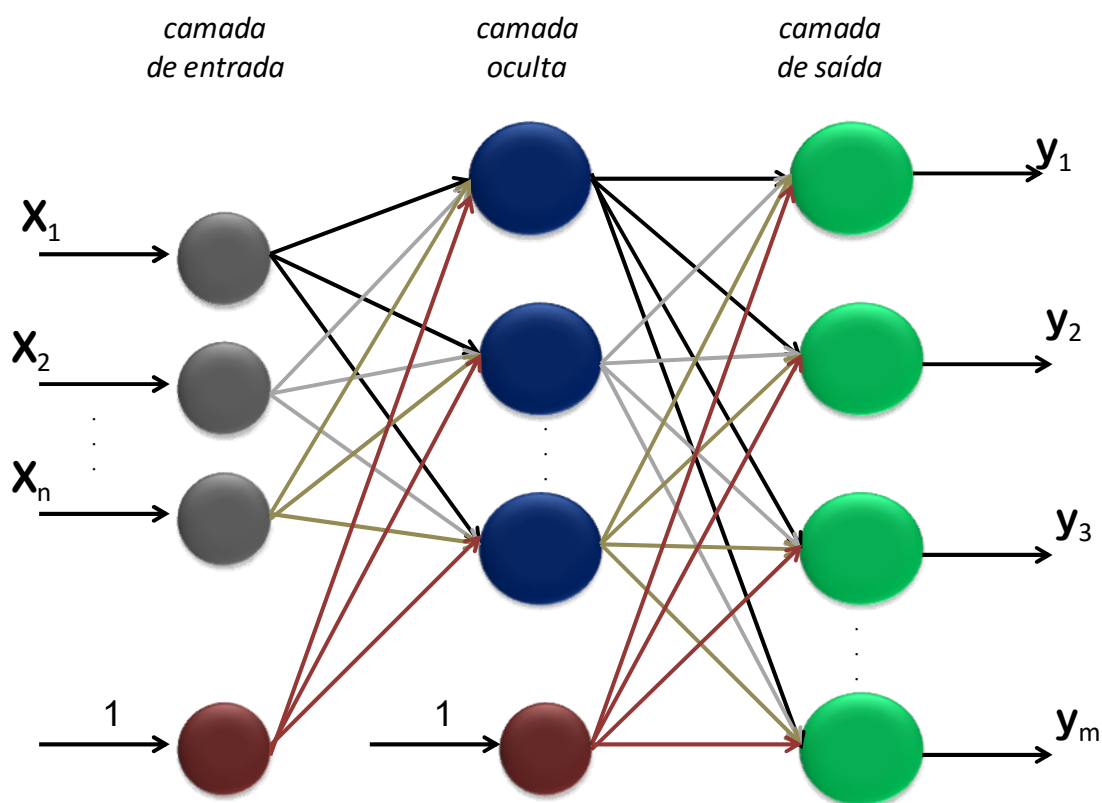


Figura 6: Representação Esquemática de Uma Rede Neural

O processo de aprendizagem da rede neural é chamado de algoritmo de treino ou algoritmo de aprendizagem. Neste procedimento são usados métodos de otimização para a determinação dos pesos sinápticos dos neurônios e bias. Além desses parâmetros, a caracterização da arquitetura da rede neural inclui a definição das funções de ativação aplicadas.

A expressão algébrica que representa a resposta de uma rede neural com uma saída e uma camada oculta é dada pela Equação (27), onde o subscrito  $i$  se refere a cada neurônio,  $m$  é o número de neurônios utilizados na rede. O subscrito  $j$  se refere a cada variável de entrada da rede,  $n$  é o número total de variáveis de entrada,  $f_i$  são as funções de ativação para os neurônios da camada interna,  $F_1$  é a função de ativação para os neurônios da camada de saída, enquanto que  $\omega_{ij}$  e  $W_{1j}$  para  $j$  diferente de zero são os pesos sinápticos, e para  $j$  igual a zero são os biases.



$$y_1 = F_1 \left[ \sum_{j=1}^m W_{1i} f_i \left( \sum_{j=1}^n \omega_{ij} x_n + \omega_{i0} \right) + W_{10} \right] \quad (27)$$

O número de parâmetros a serem ajustados, ou seja, o número de pesos sinápticos de cada variável e dos biases é função da complexidade da arquitetura da rede. Para uma rede com uma camada oculta e uma variável de saída, o número total de parâmetros ( $p$ ) em função da quantidade de variáveis de entrada ( $n$ ) e número de neurônios ( $m$ ) é dado pela Equação (28).

$$p = (n + 2)m + 1 \quad (28)$$

### 3. METODOLOGIA

Simplificadamente, o desenvolvimento do trabalho pode ser dividido em 2 etapas: 1) obtenção e tratamento de dados; e 2) aplicação de métodos de modelagem e simulação para predição da eficiência de remoção de  $H_2S$ . Este capítulo dedica-se a detalhar a metodologia adotada para a obtenção de dados, os quais são utilizados na etapa de modelagem de processo.

#### 3.1 Obtenção de dados

##### 3.1.1 Unidade Industrial

Foi efetuado o levantamento dos dados de processo de uma unidade Industrial de Tratamento de Águas Ácidas. Os dados coletados são referentes ao período de dois anos de operação.

A unidade é constituída por duas torres de esgotamento e processa água ácida não fenólica oriunda de processos de hidrotreatamento. As informações colhidas se referem à primeira torre de esgotamento, objeto do estudo. Esta torre é constituída por 20 estágios de pratos do tipo valvulados. A alimentação da torre se dá no prato superior.

O líquido recolhido do último estágio é enviado a um refeedor do tipo termosifão. Por diferença de densidade, o fluido bifásico da saída do refeedor retorna para o fundo da coluna. O fluido de aquecimento utilizado no termosifão é vapor de média pressão, em torno de 17 bar.

O gás de topo da torre é parcialmente condensado em um trocador de placas. O fluido de resfriamento utilizado no condensador é uma parcela da carga fria da torre. O fluxo bifásico é enviado para o vaso de topo onde ocorre a separação líquido-vapor. O gás ácido é enviado para a URE e o líquido retorna para o vaso de carga da unidade.

Para a elaboração do trabalho, foi necessário compor o banco de dados com as seguintes variáveis medidas: vazão de alimentação, concentração de  $NH_3$  e  $H_2S$  da alimentação, temperatura de alimentação, vazão de vapor d'água para refeedor, diferencial de temperatura do refeedor, carga térmica do refeedor, pressão de topo da coluna, perda de carga da coluna, temperatura de saída do condensador e concentração de  $H_2S$  da água pré-egotada.

### 3.1.2 Instrumentação

A instrumentação utilizada na medição das variáveis de interesse é apresentada na tabela a seguir:

Tabela 3: Características da instrumentação utilizada

Medições	Principais Especificações
Vazões	Placa de orifício Tipo: Concêntrico de Bordo reto $\Delta P$ na vazão máxima = 2500 mmH <sub>2</sub> O Transmissor eletrônico: 4-20mA Fabricante: EMERSON® Modelo: 3051 Incerteza de medição: 1,8% da medida
Temperaturas	Sensores: Bulbo de resistência Termopar tipo K Transmissor eletrônico: 4-20mA Fabricante: YOKOGAWA® Modelo: YTA-110 Incerteza de medição: 0,25°C
Pressão	Medição manométrica Transmissor eletrônico: 4-20mA Fabricante: YOKOGAWA® Modelo: EJA-430A Incerteza de medição: 0,065% do span

### 3.1.3 Amostragens

Para levantamento dos dados experimentais são necessárias análises químicas das correntes de água ácida (carga da UTAA) e da água pré-esgotada. O aparato para a amostragem destas correntes é exemplificado na Figura 7.

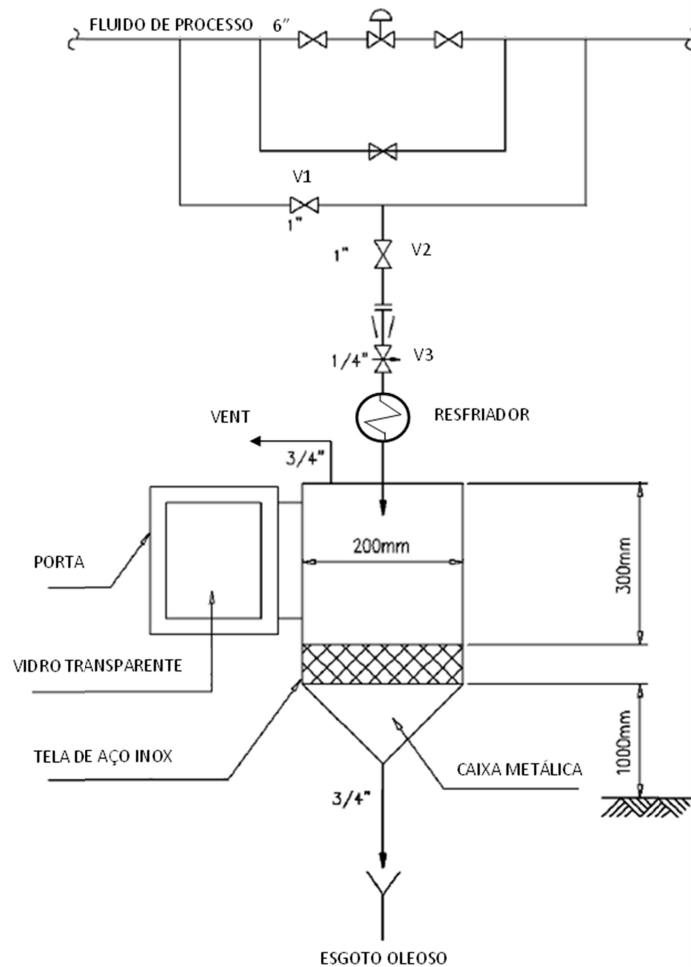


Figura 7: Sistema de Amostragem das Correntes de Processo Analisadas

Os amostradores são conectados com as linhas de processo através de interligações a montante e a jusante de válvulas de controle. Esta configuração aproveita o diferencial de pressão da válvula para viabilizar a circulação do fluido no sistema de amostragem. O sistema dispõe de um resfriador, cujo fluido frio é água de resfriamento, para reduzir a temperatura da amostra e evitar a perda dos compostos mais voláteis para atmosfera.

O recipiente da amostra é um frasco de vidro com volume de 500 ml. Neste frasco, previamente à amostragem, é injetada uma solução de preservante da amostra. Para as análises de  $H_2S$ , utiliza-se como preservante 5 ml de solução de hidróxido de sódio a 50% em massa. O preservante utilizado na quantificação de  $NH_3$  é 2 ml de solução de ácido sulfúrico a 50% em massa.

Inicialmente é aberta a válvula V1 para circulação do fluido na linha de by-pass do amostrador. O tempo de circulação é de 5 minutos, tempo suficiente para renovação do inventário da linha. Com a caixa de amostragem fechada, são abertas as válvulas V2 e V3 para deslocamento do líquido residual presente na seção vertical da linha de amostragem. Este líquido é drenado para sistema de esgoto oleoso. Após o fechamento da válvula V3, é introduzido o frasco de vidro na caixa de amostragem. Este frasco contém na abertura superior um septo de borracha para vedação. O fluxo da amostra é direcionado para o interior de uma agulha na parte superior da caixa de amostragem. O septo do frasco é perfurado pela agulha para transferência do líquido. Durante todo o período de amostragem, utiliza-se máscara de proteção respiratória.

#### 3.1.4 Concentração de H<sub>2</sub>S

As concentrações de H<sub>2</sub>S foram determinadas através do método de titulação potenciométrica. Utiliza-se um equipamento multianálise, modelo 905 Titrand® da Metrohm (HERISAU, SWITZERLAND).

A amostra é preservada pela adição de hidróxido de sódio, de forma que o pH seja superior a 12, para impedir a hidrólise e perda de compostos sulfurados. A solução titulante é nitrato de prata com normalidade de 0,1. Em um becker de 250 mL adiciona-se 10 mL de amostra, quantidade suficiente para consumir a solução titulante. 0,4 mL de hidróxido de amônio concentrado são adicionados para evitar a coprecipitação de óxido de prata e mercapteto de prata. O becker é introduzido no aparelho de medição de forma a mergulhar o eletrodo na solução. O equipamento gera a curva de titulação e informa no display o valor da concentração de H<sub>2</sub>S em mg/L.

A incerteza da medição é de 5 mg/L. O tempo de resposta entre a amostragem e o resultado da análise é de cerca de 6 horas. A frequência média foi de 2 análises por semana.

#### 3.1.5 Concentração de NH<sub>3</sub>

O método de titulação potenciométrica também é aplicado para determinação das concentrações de NH<sub>3</sub>. Utiliza-se um equipamento multianálise, modelo 905 Titrand® da Metrohm (Herisau, Switzerland).

A amostra é filtrada usando filtro faixa preta de algodão hidrófilo. A amostra é diluída para que a leitura esteja dentro da faixa de calibração do equipamento (0,5 a 50 mg/L).

50 ml da amostra filtrada e diluída são transferidos para um béquer de 100 ml. É adicionado um agitador magnético e 1 ml de solução de hidróxido de sódio para conversão do íon amônio à amônia. O eletrodo íon-seletivo é, previamente, lavado com água desmineralizada e secado com lenço de papel. A extremidade inferior do eletrodo é mergulhada na solução da amostra. A agitação é ligada, com o cuidado de evitar a formação de bolhas.

A amônia difunde através de uma membrana permeável a gás do eletrodo íon-seletivo, alterando o pH da solução interna e, conseqüentemente, gerando um potencial elétrico que é medido. O potencial elétrico é correlacionado com a concentração de  $\text{NH}_3$  através da prévia construção de curva analítica. O valor de concentração indicado no display em mg/L é multiplicada pelo fator de diluição para obtenção do valor real.

A incerteza da medição é de 5 mg/L. O tempo de resposta entre a amostragem e o resultado da análise é de cerca de 6 horas. A frequência média foi de 2 análises por semana.

### 3.1.6 Eficiência de remoção de $\text{H}_2\text{S}$

A eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  da primeira torre da UTAA (Y) é expressa pela quantidade removida de sulfeto de hidrogênio, que compõe a corrente de gás de topo, em relação à quantidade total deste composto na corrente de alimentação da unidade (corrente de água ácida).

Esta eficiência é calculada a partir das concentrações medidas de sulfeto de hidrogênio nas correntes líquidas de entrada e saída da primeira torre: água ácida e água pré-esgotada, respectivamente. Como a vazão mássica do gás de topo é considerada desprezível em relação à vazão mássica de alimentação, o cálculo de Y pode ser simplificado, conforme a Equação (29). Nesta equação, Y é expresso em termos percentuais.

$$Y = \left( \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{água ácida}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{água pré-esgotada}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{água ácida}}} \right) \cdot 100 \quad (29)$$

### 3.1.7 Seleção de Dados e Exclusão Outliers

Os dados foram coletados em períodos considerados como de operação em regime estacionário. A variabilidade das variáveis de processo foi avaliada em um período de 2 horas anteriores às amostragens, tempo condizente com o tempo de residência na coluna esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$ . Foram excluídos os dados que, no período avaliado, apresentassem coeficiente de

variação (quociente entre desvio padrão e média) acima de 5% (MOHALLEM et al., 2008; JOUNCOWSKI, 2011).

Os dados foram filtrados, excluindo valores inconsistentes ou obtidos em períodos de baixa confiabilidade dos instrumentos de medição. Em adição, foi aplicado o teste de Dean e Dixon (teste Q) para exclusão de “*outliers*” (BARROS NETO et al., 2007).

## 4. RESULTADOS

Foram empregadas duas abordagens para a modelagem do processo de esgotamento do H<sub>2</sub>S na primeira torre da unidade de água ácida: modelo fenomenológico e modelos empíricos. Na modelagem empírica foram utilizadas as técnicas de modelagem estatística e de redes neurais. Os dados experimentais obtidos bem como os resultados decorrentes do desenvolvimento dos modelos preditivos são reportados neste capítulo.

### 4.1 Dados Experimentais

Após a seleção de dados e exclusão de outliers, foram obtidos 144 lotes de dados experimentais. O Anexo A apresenta os resultados com as informações relevantes para o desenvolvimento do trabalho. Por questões de confidencialidade de informação, os dados deste anexo são reportados na forma normalizada. As bases de normalização são distintas das faixas de validade dos modelos, apresentadas na Tabela 5.

### 4.2 Modelo Fenomenológico

A primeira abordagem adotada é a estruturação de modelos fenomenológicos, os quais são baseados em princípios físico-químicos que regem o comportamento termodinâmico do sistema. Estes modelos são construídos a partir de cálculos de equilíbrio químico e equilíbrio líquido-vapor para descrição do processo de esgotamento de água ácida.

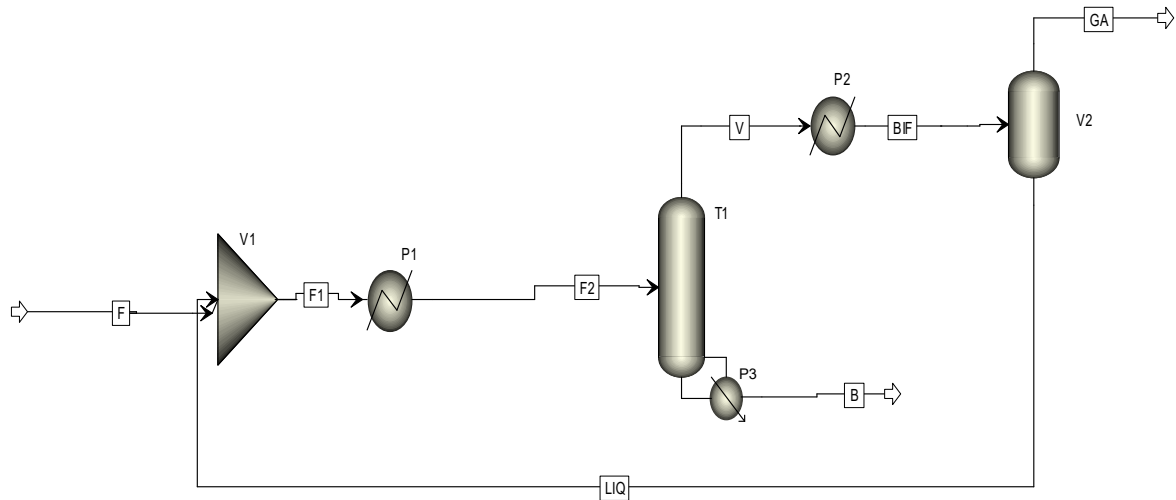
Além do cálculo de eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, os modelos fenomenológicos são úteis para fins de avaliação do comportamento da unidade, a partir de perturbações nas variáveis de processo. Esta avaliação, reportada no item 4.2.2, é utilizada como diretriz na seleção das variáveis selecionadas como entradas dos modelos empíricos.

Os cálculos foram efetuados através do simulador de processos AspenOne® (ASPENTECH INC, 2016). Foram testados dois modelos termodinâmicos implementados no simulador para a representação fenomenológica do esgotamento de águas ácidas, a saber: NRTL eletrolítico e o modelo de Wilson. O modelo que mais esteve aderente às condições experimentais da planta investigada foi o modelo de Wilson, denominado no *software* como *API Sour*. Portanto, os resultados apresentados neste tópico foram obtidos por este método.

A simulação contempla: alimentação de água ácida da unidade (F), vaso misturador (V1), aquecedor de alimentação (P1), torre esgotadora de H<sub>2</sub>S (T1), refeedor, condensador



de topo (P2) e vaso de separação gás-líquido (V2). A Figura 8 mostra o fluxograma do ambiente de simulação.



**Figura 8:** Fluxograma de Simulação de Processo da Primeira Seção de Esgotamento da UTAA

Para o caso base de simulação, foram considerados os dados de entrada listados na Tabela 4. Estes são os dados de projeto e condições de operação da UTAA em estudo. O caso base se refere às condições típicas de processo da unidade em estudo, a partir das quais é efetuada a análise de sensibilidade reportada no item 4.2.2.

Como critério de convergência foi adotada tolerância de 0,01% de erro nos cálculos e número máximo de iterações igual a 50. O método numérico utilizado é o método de Broyden e o método de otimização adotado foi o SQP.

**Tabela 4:** Dados de Entrada do Simulador – Caso Base

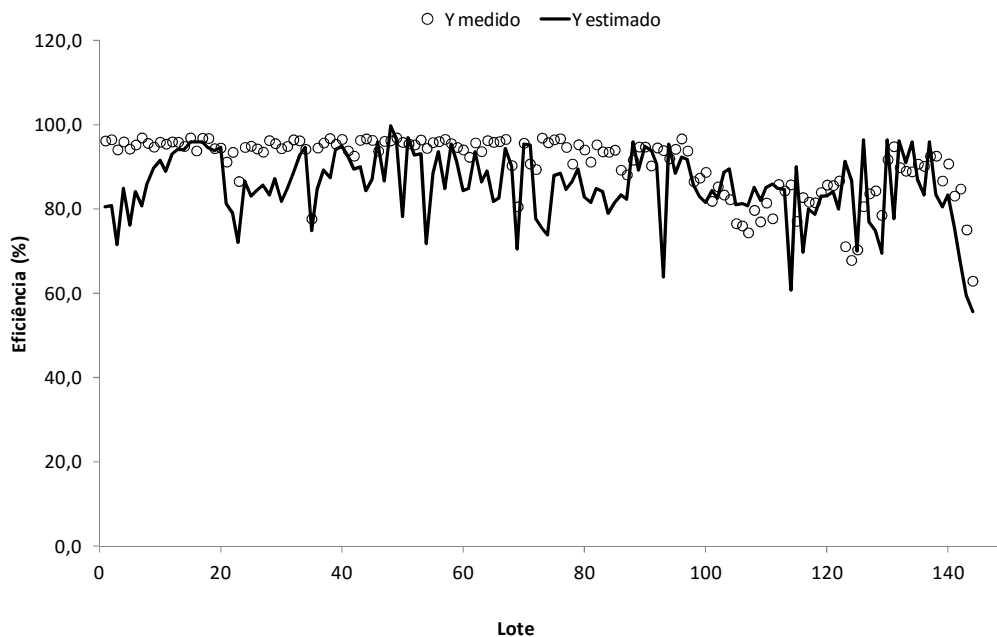
Alimentação de água ácida	Vazão	63700 kg/h
	Teor de H <sub>2</sub> S	16800 ppmw
	Teor de NH <sub>3</sub>	10350 ppmw
Aquecedor de alimentação	Temperatura	126,1°C
Torre	Número de Pratos	20
	Eficiência de projeto	50%
	Entrada da alimentação	Estágio 1 (topo)
	Refervedor	Termosifão

**Continuação da Tabela 4**

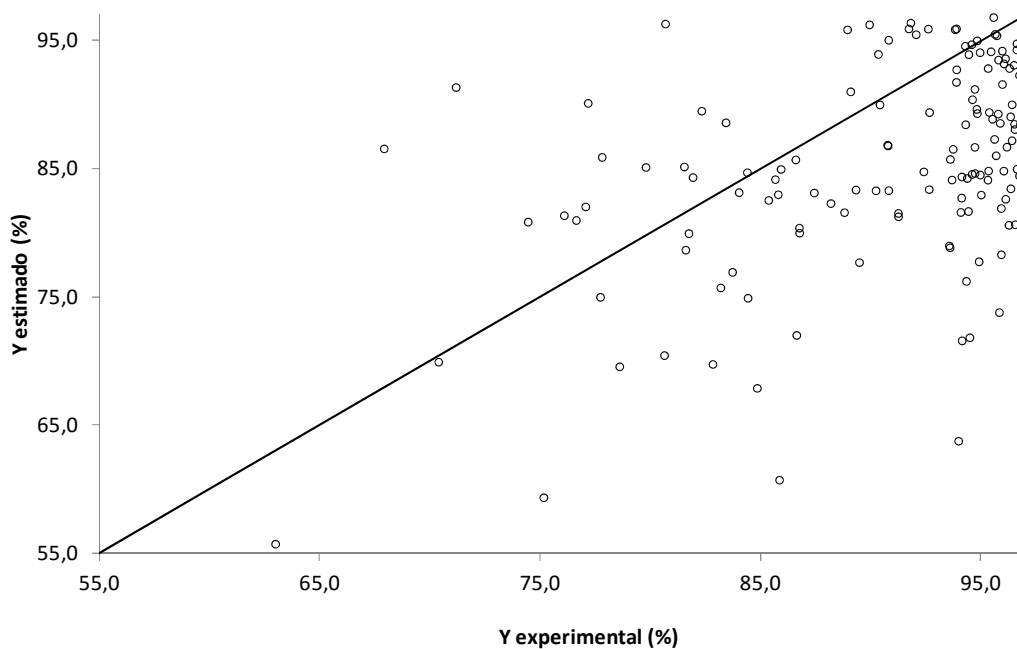
Torre	Fluido de aquecimento	Vapor saturado @ 17,8 bar
	Temperatura de saída do refulvedor	178,2°C
	Pressão absoluta no topo	10,1 bar
	Perda de carga da coluna	0,23 bar
Condensador de topo	Caso 1: Especificação da temperatura de saída	90°C
	Caso 2: Especificação de carga térmica	0,138 Gcal/h

#### 4.2.1 Predição da Eficiência de Remoção de H<sub>2</sub>S

Foi analisada a qualidade de predição apresentada pela simulação de processo por meio de avaliação da aderência do valor calculado de eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S (Y) em comparação ao valor medido na planta industrial. Os resultados são apresentados na Figura 9 e Figura 10.

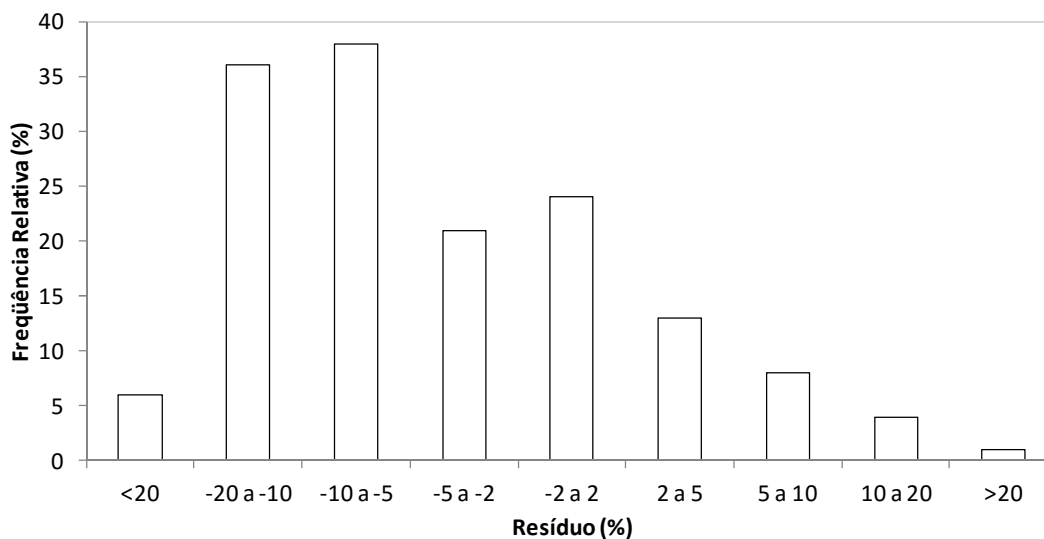


**Figura 9:** Predição de Y por Simulação de Processo



**Figura 10:** Comparação entre Y estimado e experimental do modelo fenomenológico

Observa-se uma tendência de defasagem, com valores estimados menores que os valores medidos. Esta tendência é mais pronunciada para valores mais altos de eficiência medida. Este comportamento é evidenciado no gráfico de distribuição de resíduos que mostra a assimetria com predominância de valores negativos, ou seja, valores estimados menores que os observados. Esta discrepância resultou em um baixo valor de coeficiente de determinação. O  $R^2$  do modelo foi de apenas 0,20. Estes erros podem ser considerados como sistemáticos.



**Figura 11:** Distribuição de Resíduos – Modelo fenomenológico

O modelo fenomenológico foi submetido a um teste de hipótese estatística, o teste de qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Conforme demonstrado por Holman (1989), este teste pode ser utilizado para verificar a validade de um modelo proposto para representação de determinado conjunto de dados. Para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade de 144 (igual ao número de observações), o valor máximo de  $\chi^2$  deve ser de 117. Contudo, o valor calculado de  $\chi^2$  do modelo foi de 148. Portanto, rejeita-se o modelo para fins de predição da eficiência de remoção de  $H_2S$  da unidade em estudo.

A baixa confiabilidade da aplicação de um modelo de equilíbrio de fases para representação do esgotamento de águas ácidas é citada em outros trabalhos na literatura. Weiland & Hatcher (2012a) reportam a dificuldade da utilização destes modelos devido à incerteza associada à especificação da eficiência de esgotamento. Hoogendoorn et al. (1988) atribuem a grande variabilidade no número de estágios e na carga térmica especificada em projetos à dificuldade de predição da performance do esgotamento pelos modelos fenomenológicos. Esta variabilidade da eficiência também é verificada por Nagpal (2014). Em geral, é considerada uma eficiência global para o equipamento, a qual não representa fielmente a realidade, pois a eficiência pode mudar sensivelmente de estágio a estágio. Ainda no mesmo estágio, a eficiência não é a mesma para todos os componentes da mistura. Estas divergências são decorrentes da negligência dos efeitos hidráulicos e de transferência de massa em cada estágio (WEILAND & HATCHER, 2012b). Portanto, os erros sistemáticos observados, podem estar relacionados à limitação do modelo de estágios ideais que não prevê

a contento a eficiência. Na descrição específica da planta industrial em estudo, estes efeitos são notórios em condições operacionais de maiores eficiências de remoção de  $H_2S$ , quando os efeitos hidráulicos são mais pronunciados devido à maior vazão de gás no interior da torre.

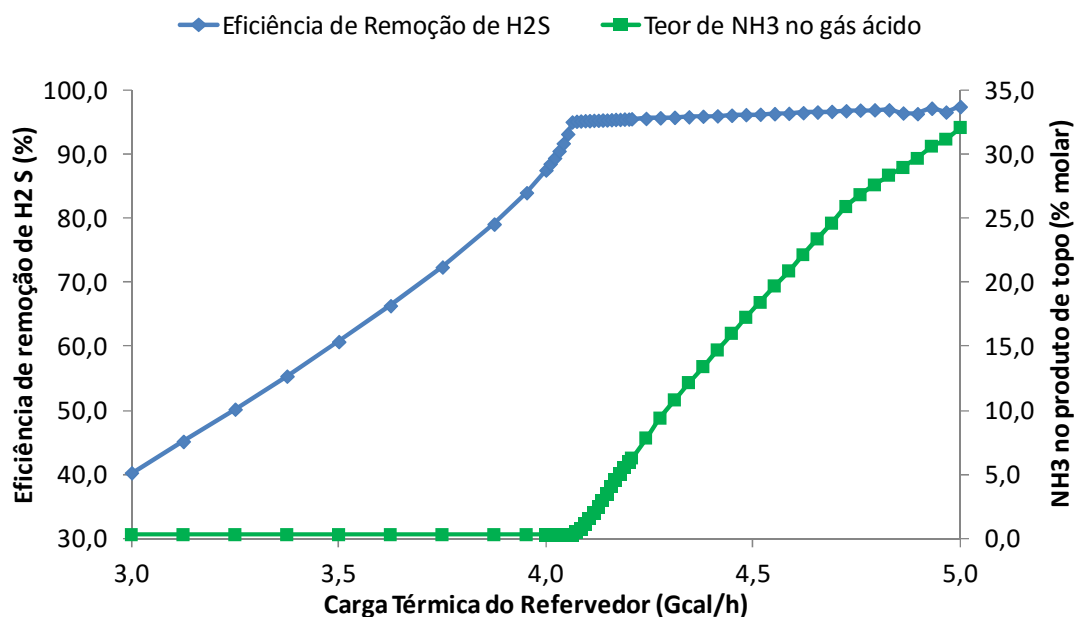
Na aplicação prática da indústria, a representação do processo se sobrepõe em importância à descrição e compreensão dos fenômenos. Desta forma, diante do interesse maior em representar a eficiência de remoção de  $H_2S$  da UTAA investigada, será utilizada abordagem empírica de modelagem. Ressalta-se que, os resultados reportados neste tópico podem ser consideravelmente melhorados pela calibração do modelo termodinâmico via ajuste de parâmetros. Contudo, no presente trabalho, foi optada pela utilização do modelo puramente fenomenológico para comparação à abordagem empírica.

A despeito de não apresentar a contento a eficiência de remoção de  $H_2S$  da unidade investigada, a abordagem fenomenológica ainda é de grande valia para a simulação dos efeitos de variáveis de processo no comportamento da UTAA. Desta forma, no item 4.2.2, é apresentado o estudo de simulações de processo, cujo objetivo é avaliar o impacto de variáveis previamente selecionadas por experiência operacional. Esta avaliação fundamenta a definição dos fatores de entrada dos modelos empíricos.

#### 4.2.2 Estudo do Efeito das Variáveis de Processo

##### 4.2.2.1 Carga Térmica do Refervedor

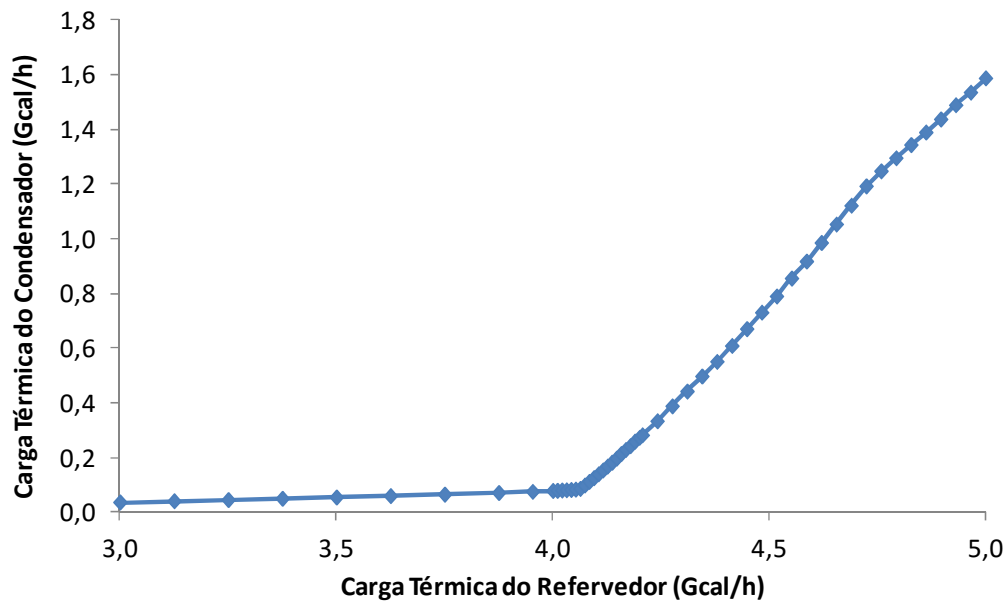
Foi efetuada análise de sensibilidade, variando a carga térmica cedida no refervedor e mantendo a temperatura de saída do condensador (temperatura do gás ácido) em  $90^{\circ}C$ , valor usual de operação. A Figura 12 mostra os resultados calculados para eficiência de remoção de  $H_2S$  e teor de  $NH_3$  no gás ácido.



**Figura 12:** Efeito da Carga Térmica na Eficiência de Remoção de H<sub>2</sub>S e Teor de Amônia no Gás Ácido

A eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S aumenta com o aumento da carga térmica do refervedor até um limite onde a elevação da carga térmica produz incrementos apenas marginais na eficiência. Próximo a este ponto, inicia-se a vaporização mais pronunciada de amônia e o teor deste composto no produto de topo é significativamente aumentada. Segundo a literatura, em UREs convencionais, ou seja, unidades sem pré-câmara para destruição da amônia, o teor máximo admissível é de 0,5% mol de NH<sub>3</sub> na carga. Como o gás ácido da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S é misturado a correntes de outras fontes geradoras de H<sub>2</sub>S, para a unidade de tratamento de águas ácidas em estudo é permitido um teor máximo de cerca de 1,5% mol de amônia. De acordo com os resultados obtidos na simulação, este teor é atendido para carga térmica de até 4,1 Gcal/h. Indiretamente, para evitar elevados teores de NH<sub>3</sub> no gás ácido, a eficiência de recuperação de H<sub>2</sub>S é limitada em torno de 95,3%.

Outro aspecto importante observado nos resultados de simulação é a limitação do sistema de condensação do topo da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S. A Figura 13 mostra qual é a carga térmica requerida pelo condensador para resfriamento da corrente de topo até temperatura de 90°C, em função da variação da carga térmica do refervedor.



**Figura 13:** Comparação entre Carga Térmica do Refervedor e Condensador

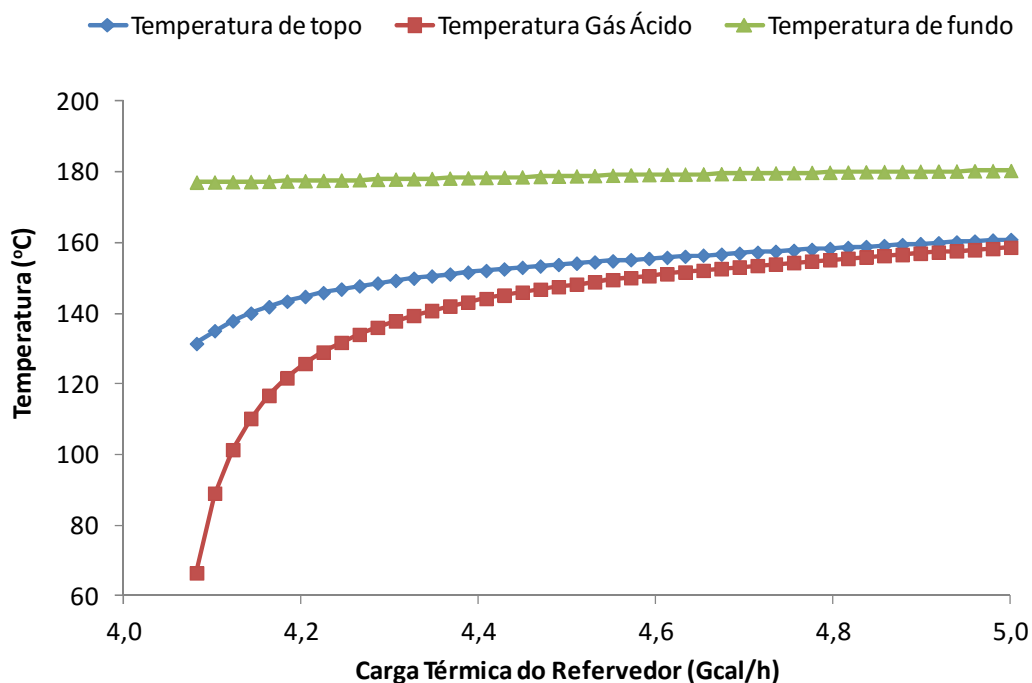
Observa-se que a carga térmica do condensador é muito menor que a do refervedor. Isto é explicado pelo fato de que a maior parte da carga térmica cedida pelo refervedor (em torno de 95%) é aproveitada sob a forma de calor sensível para elevar a temperatura de alimentação até o ponto de bolha. Foi verificado se a função identidade ( $y=x$ ) descreveria o comportamento da curva após a mudança de inclinação (após 4,1 Gcal/h no refervedor). Esta função não foi representativa, pois os calores latentes no refervedor e condensador são diferentes devido às distintas composições das misturas no topo e no fundo da torre.

No ponto de operação próximo ao da máxima eficiência de remoção de  $H_2S$ , pequenas variações na carga térmica do refervedor demandam grandes variações na carga térmica do condensador para manutenção da temperatura do gás ácido nos patamares de controle.

O condensador é projetado para baixas vazões. O aumento da carga térmica do refervedor eleva a vazão do gás de topo da torre e sobrecarrega o sistema que não apresenta capacidade para a condensação da corrente. A condensação insuficiente causa pressurização do sistema de topo e indesejado envio de gás ácido com elevado teor de amônia e água para a URE. A pressurização do topo aumenta o grau de condensação da água que reduz drasticamente a pressão. Esta redução de pressão pode comprometer o escoamento da água pré-esgotada para a torre esgotadora de amônia e iniciar um novo ciclo com a reincidência da

pressurização. Este distúrbio pode requerer horas de esforço operacional para a retomada da estabilidade.

A sobrecarga do sistema de topo pode ser verificada através da Figura 14. A elevação de carga térmica aumenta a temperatura de topo da torre pela maior vaporização de água e contaminantes. A elevação de vazão e temperatura do gás de topo não é corrigida pelo condensador que sofre elevação de temperatura em sua saída. Não é verificada mudança expressiva na temperatura do fundo da torre, uma vez que a corrente de fundo é mais pura e sua temperatura é mais impactada pela pressão do equipamento.

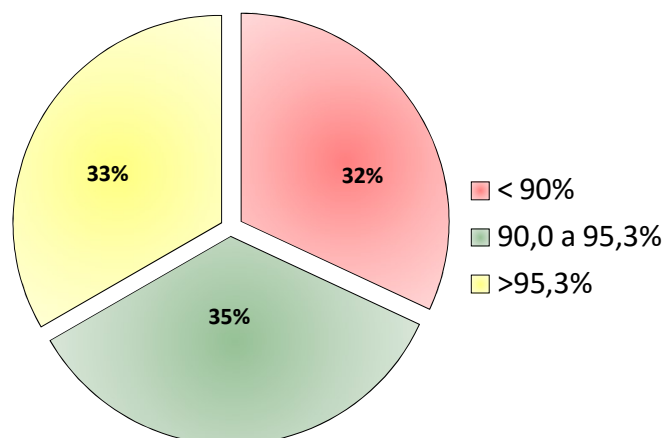


**Figura 14:** Perfil de Temperatura em Função da Carga Térmica do Refeedor

Assim, a capacidade térmica do condensador é outro fator que, indiretamente, restringe a máxima eficiência de remoção de  $H_2S$ . A simulação indica a necessidade de controlar a eficiência abaixo de 95,5% para evitar instabilidades de processo, valor próximo ao determinado para enquadramento do teor de amônia no gás ácido.

Portanto, a faixa ótima da eficiência de operação é entre 90,0% (futuro limite de legislação para redução da emissão de  $SO_2$ ) e 95,3%. Na Figura 15 é apresentada a frequência relativa da eficiência de remoção de  $H_2S$  da unidade em estudo no período investigado.





**Figura 15:** Distribuição de Frequência Relativa da Eficiência de Remoção de H<sub>2</sub>S no Período Investigado

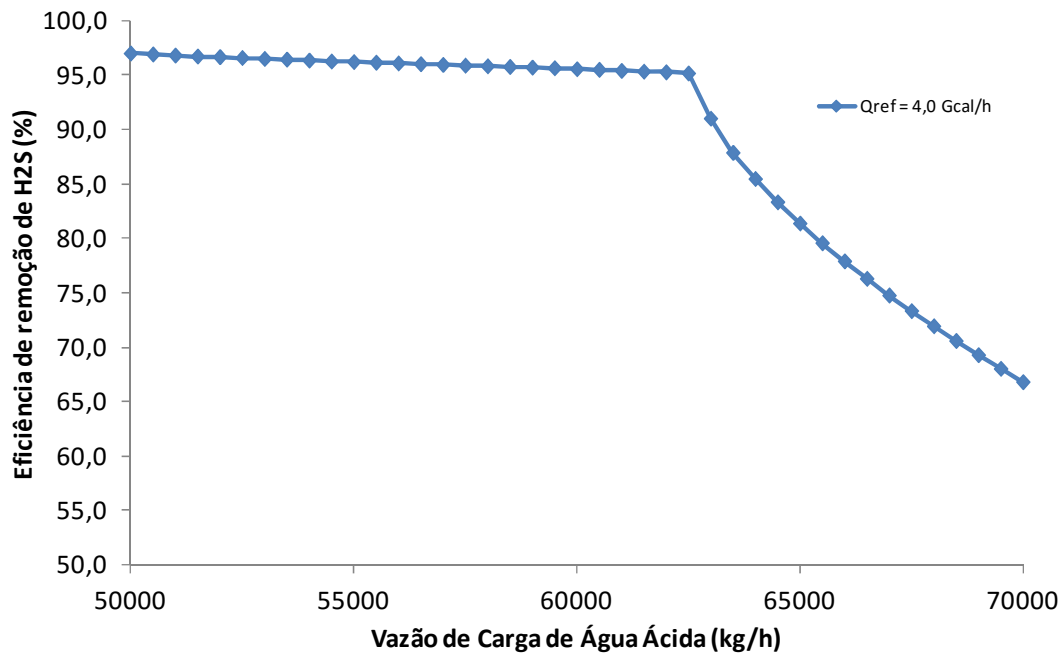
Observa-se que em apenas 35% do tempo, a eficiência está dentro da faixa ótima. Em 33% do período, a eficiência está abaixo da mínima, com maior emissão de dióxido de enxofre para a atmosfera. A eficiência esteve acima do limite de eficiência máxima em 33% do tempo. Neste período o teor de amônia do gás ácido pode ter gerado problemas de deposição de sais na URE, além da maior susceptibilidade da unidade a eventos de instabilidade por sobrecarga do condensador e gasto energético desnecessário no refeedor. Esta análise evidencia o potencial ganho de otimização pela implementação de um controle da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S, através da implementação de sensor virtual, conforme proposta do presente trabalho.

Outro fator relevante que deve ser ponderado diz respeito à otimização do recurso energético. Os dados experimentais coletados demonstram que, sem um controle mais efetivo, é comum a sobre-especificação da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S. Isto resulta em um consumo desnecessário de vapor de aquecimento aplicado no refeedor. Conforme os resultados de simulação, para a carga térmica requerida na eficiência mínima aceitável (90,0%) e na eficiência máxima observada dos dados experimentais (97,0%), existe uma expectativa de redução de cerca de 1,7 toneladas por hora de vapor d'água de média pressão. A média da série histórica de preços de referência internacional para o gás natural, insumo para a geração de vapor d'água, é de 4,5 dólares por milhões de BTU (HENRY HUB, 2016). Aplicando este custo e considerando uma eficiência térmica de 0,9 da caldeira geradora de vapor, estima-se

que a economia do recurso energético, resultante da implantação do sensor virtual, esteja na ordem de 205.000 dólares por ano.

#### 4.2.2.2 Vazão de Alimentação

Para uma carga térmica do refeedor constante e igual a 4,0 Gcal/h, foi avaliada a resposta da eficiência em função da variação da vazão de alimentação da torre. O resultado é apresentado na Figura 16.

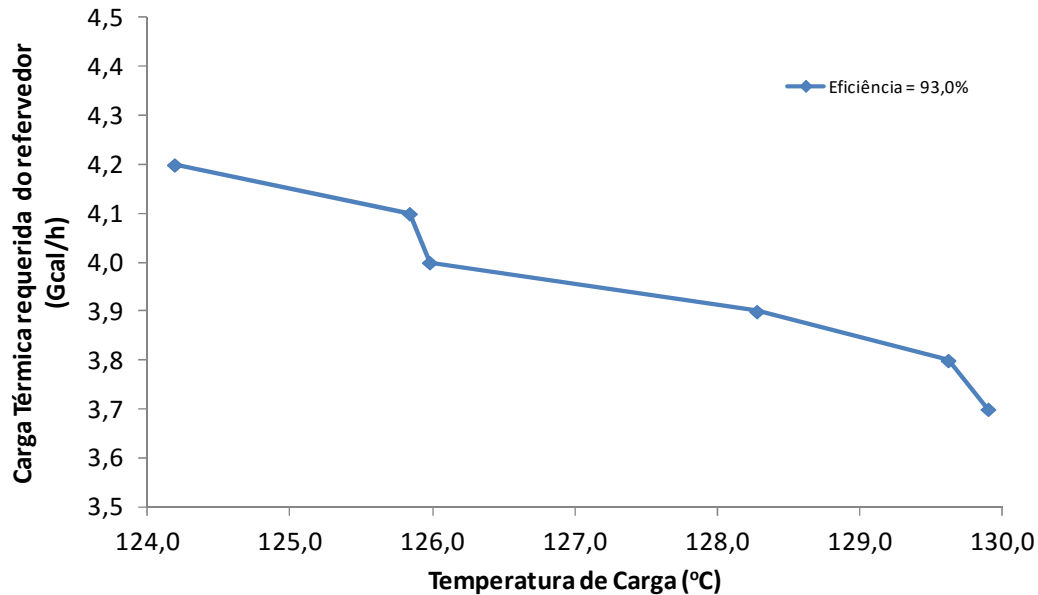


**Figura 16:** Efeito da Variação da Vazão de Alimentação

Para vazões de alimentação acima de 63000 kg/h, ocorre uma sensível variação na eficiência. Abaixo de 63000 kg/h, a carga térmica do refeedor está muito acima da requerida e não representa ganhos em termos de aumento de eficiência. Logo, para evitar consumo energético e reduzir a ocorrência de problemas operacionais, é fato que a carga térmica do refeedor deve ser ajustada em função da variação da alimentação de água ácida que alimenta a UTAA.

#### 4.2.2.3 Temperatura de Alimentação

A temperatura de alimentação tem forte influência no processo de esgotamento do H<sub>2</sub>S. A Figura 17 mostra o impacto da temperatura de alimentação na carga térmica requerida do refeedor para uma eficiência de 93,0% de remoção de H<sub>2</sub>S.



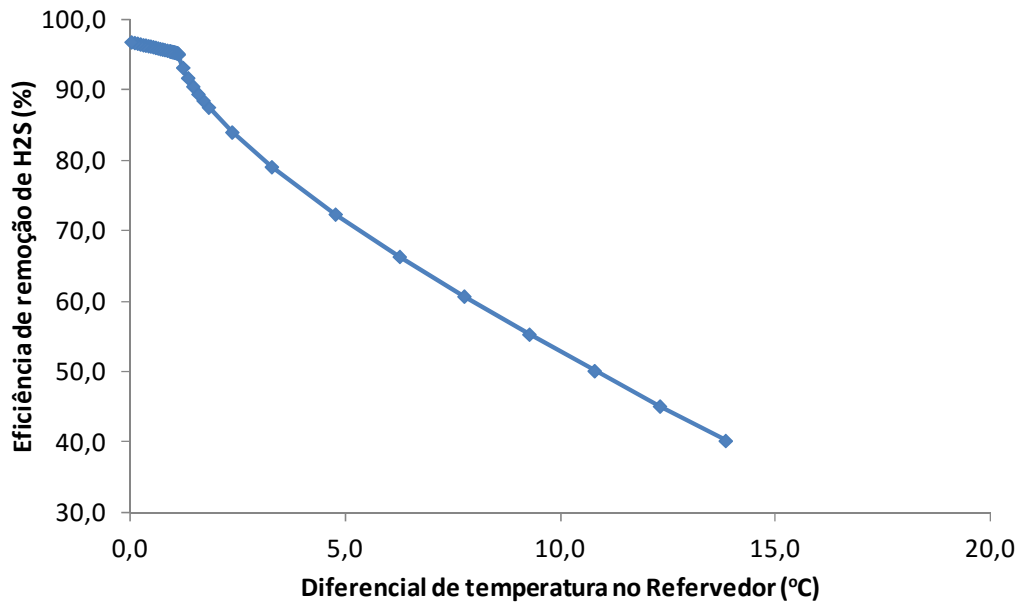
**Figura 17:** Efeito da Variação da Temperatura de Alimentação

Pequenas variações na temperatura de alimentação requerem grandes incrementos na carga térmica do refeedor. Para evitar distúrbios no processo e redução de eficiência de esgotamento, a temperatura de alimentação da torre deve ser mantida estável.

Observa-se que, com coeficiente de correlação de 0,95, a carga térmica varia linearmente com a temperatura. Este comportamento é explicado pela predominância do calor sensível na faixa avaliada ( $q=m.cp.\Delta T$ ).

#### 4.2.2.4 Diferencial de Temperatura do Refeedor

Na Figura 18, apresenta-se o comportamento da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em função da indicação do diferencial de temperatura no refeedor. Este valor é obtido pela diferença entre a temperatura de saída e entrada do lado frio do equipamento.



**Figura 18:** Efeito do Diferencial de Temperatura no Refervedor

O efeito observado na Figura 18 pode ser explicado pelo comportamento termodinâmico do equilíbrio de fases da água ácida. Quanto menor o teor de contaminantes da água na panela de retirada de líquido para o refervedor, a condição de equilíbrio líquido-vapor se aproxima do comportamento de substância pura. Assim, a temperatura de saída (vapor saturado) tem valor próximo à temperatura de entrada (líquido saturado) e o diferencial de temperatura tende a zero. Para uma baixa eficiência de esgotamento, o teor de contaminantes no fundo da torre é maior e o diferencial de temperatura no refervedor é maior. Desta forma, este parâmetro pode ser útil na estimativa do desempenho da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S.

### 4.3 Modelos Empíricos

A modelagem empírica para predição da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S foi efetuada através da estruturação de modelos do tipo estatístico e de redes neurais.

Com base na experiência operacional e nos resultados da simulação de processo, descritos no item 4.2.1, foram selecionadas 5 variáveis de entrada para o desenvolvimento dos modelos empíricos, a saber: vazão mássica de alimentação ( $Q_F$ ), temperatura de alimentação ( $T_F$ ), vazão mássica de vapor para o refervedor ( $Q_{VAP}$ ), diferencial de temperatura do refervedor ( $DT_{REF}$ ) e diferencial de pressão da coluna ( $DP$ ). As faixas de validade dos

modelos, de acordo com as condições investigadas na planta industrial, são apresentadas na Tabela 5:

**Tabela 5:** Faixa de validade dos modelos empíricos

<b>Variável</b>	<b>Faixa de Validade</b>
$Q_F$	40.000 - 75.000 kg/h
$T_F$	124,5 - 128,0 °C
$Q_{VAP}$	5200 - 10150 kg/h
$DT_{REF}$	0,5 - 23,3 °C
$DP$	0,16 - 0,30 bar

Conforme ocorre na literatura, as variáveis independentes dos modelos de regressão serão codificadas em uma escala adimensional que varia de -1 a 1 (ZANOELO et al., 2007). Esta codificação tem por objetivo padronizar a ordem de grandeza dos valores das variáveis, reduzindo incertezas de cálculos. Além disso, a uniformização da escala permite a visualização imediata do grau de influência de cada variável, a partir dos valores dos parâmetros associados. As relações utilizadas na codificação das variáveis são definidas nas Equações (30) a (34).

Um conjunto correspondente a 75% dos dados foi selecionado, aleatoriamente, para a regressão dos parâmetros do modelo. O restante dos dados foi utilizado para a validação dos modelos.

$$X_1 = \frac{Q_F - \left[ \frac{Q_F^{\text{mín}} + Q_F^{\text{máx}}}{2} \right]}{\left[ \frac{Q_F^{\text{máx}} - Q_F^{\text{mín}}}{2} \right]} \quad (30)$$

$$X_2 = \frac{T_F - \left[ \frac{T_F^{\text{mín}} + T_F^{\text{máx}}}{2} \right]}{\left[ \frac{T_F^{\text{máx}} - T_F^{\text{mín}}}{2} \right]} \quad (31)$$

$$X_3 = \frac{Q_{VAP} - \left[ \frac{Q_{VAP}^{\text{mín}} + Q_{VAP}^{\text{máx}}}{2} \right]}{\left[ \frac{Q_{VAP}^{\text{máx}} - Q_{VAP}^{\text{mín}}}{2} \right]} \quad (32)$$

$$X_4 = \frac{DT_{REF} - \left[ \frac{DT_{REF}^{\text{mín}} + DT_{REF}^{\text{máx}}}{2} \right]}{\left[ \frac{DT_{REF}^{\text{máx}} - DT_{REF}^{\text{mín}}}{2} \right]} \quad (33)$$

$$X_5 = \frac{DP - \left[ \frac{DP^{\text{mín}} + DP^{\text{máx}}}{2} \right]}{\left[ \frac{DP^{\text{máx}} - DP^{\text{mín}}}{2} \right]} \quad (34)$$

Para verificação da potencial interdependência linear entre pares de variáveis, foi construída uma matriz de correlações que é apresentada na Figura 19. Nesta figura também estão representados os histogramas para visualização das distribuições de frequência de cada variável codificada.

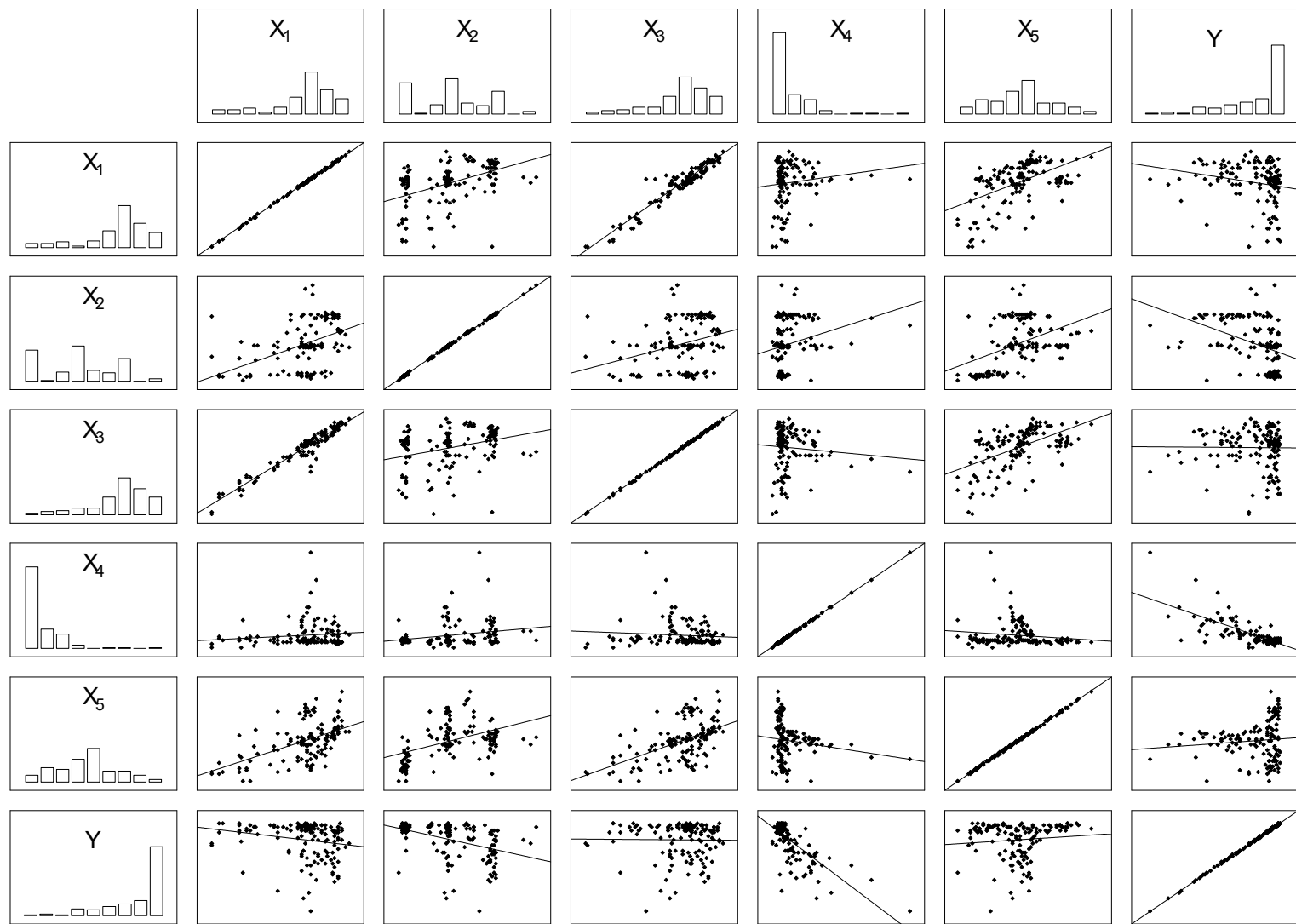


Figura 19: Matriz de Correlação entre as Variáveis dos Modelos Empíricos

Apenas as variáveis  $X_1$  e  $X_3$  apresentam maior dependência linear, com coeficiente de correlação (R) igual a 0,96. Isto é explicado devido à linearidade dos ajustes na vazão de vapor para o refervedor ( $X_3$ ) quando há variação na vazão de alimentação ( $X_1$ ). Assim, avaliando isoladamente estes dois parâmetros,  $X_3$  é uma variável dependente que é função da variável independente  $X_1$ . Logo, em uma primeira análise, seria possível suprimir a variável  $X_3$ , omitindo-a no desenvolvimento dos modelos empíricos. Contudo, foi decidido por manter  $X_3$  de forma explícita nos modelos, pois a vazão de vapor é a principal variável a ser ajustada operacionalmente para atendimento da meta de eficiência (Y). Além disso, o ajuste linear da carga térmica em função da vazão de alimentação, não garante o adequado controle de Y, conforme observado nos dados experimentais.

#### 4.3.1 Modelos do Tipo Estatístico

Foram testados três modelos estatísticos clássicos para previsão de Y: modelo linear, quadrático e de interação aos pares. As regressões para obtenção dos parâmetros ajustados foram efetuadas através do método de otimização Levenberg-Marquardt. A função objetivo adotada é o somatório dos quadrados dos resíduos, o qual deve ser minimizado.

As Equações (35), (36) e (37) representam, respectivamente, o modelo linear, quadrático e de interação aos pares.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 \quad (35)$$

$$Y = (a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5) + (b_1X_1^2 + b_2X_2^2 + b_3X_3^2 + b_4X_4^2 + b_5X_5^2) \quad (36)$$

$$Y = (a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_5X_5) + (b_1X_1^2 + b_2X_2^2 + \dots + b_5X_5^2) + (c_{1,2}X_1X_2 + c_{1,3}X_1X_3 + c_{1,4}X_1X_4 + c_{1,5}X_1X_5) + (c_{2,3}X_2X_3 + c_{2,4}X_2X_4 + c_{2,5}X_2X_5) + (c_{3,4}X_3X_4 + c_{3,5}X_3X_5) + (c_{4,5}X_4X_5) \quad (37)$$

Os parâmetros estimados para cada modelo são apresentados nas tabelas a seguir:



**Tabela 6:** Parâmetros ajustados do modelo linear

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Estimado</b>
a <sub>0</sub>	79,6268
a <sub>1</sub>	-3,1651
a <sub>2</sub>	-4,6288
a <sub>3</sub>	2,3570
a <sub>4</sub>	-14,4599
a <sub>5</sub>	2,6462

**Tabela 7:** Parâmetros ajustados do modelo quadrático

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Estimado</b>
a <sub>0</sub>	78,7108
a <sub>1</sub>	-2,1455
a <sub>2</sub>	-2,6335
a <sub>3</sub>	1,9287
a <sub>4</sub>	-13,0899
a <sub>5</sub>	3,4568
b <sub>1</sub>	-3,8300
b <sub>2</sub>	3,6699
b <sub>3</sub>	0,7864
b <sub>4</sub>	2,5541
b <sub>5</sub>	2,9908

**Tabela 8:** Parâmetros ajustados do modelo de interação aos pares

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Estimado</b>
a <sub>0</sub>	90,487
a <sub>1</sub>	-74,998
a <sub>2</sub>	-0,695
a <sub>3</sub>	51,867
a <sub>4</sub>	7,541
a <sub>5</sub>	-22,300
b <sub>1</sub>	66,845
b <sub>2</sub>	1,218
b <sub>3</sub>	96,948
b <sub>4</sub>	10,335
b <sub>5</sub>	1,271
c <sub>12</sub>	11,728
c <sub>13</sub>	-164,490
c <sub>14</sub>	-114,849
c <sub>15</sub>	-13,699
c <sub>23</sub>	-8,203
c <sub>24</sub>	5,922
c <sub>25</sub>	-2,311

<b>Continuação da Tabela 8</b>	
<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Estimado</b>
c <sub>34</sub>	88,017
c <sub>35</sub>	13,896
c <sub>45</sub>	-26,841

Os modelos obtidos na regressão foram submetidos ao teste de hipótese estatística qui-quadrado ( $\chi^2$ ), para um nível de confiança de 95%. O grau de liberdade,  $\chi^2$  calculado e  $\chi^2$  máximo de cada modelo são descritos na Tabela 9. Nenhum dos modelos foi rejeitado pelo teste.

**Tabela 9:** Teste Qui-Quadrado dos modelos estatísticos

<b>Modelo</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b><math>\chi^2</math> calculado</b>	<b><math>\chi^2</math> máximo</b>
Linear	102	22	80
Quadrático	97	20	75
Interação	87	17	66

Aumentando-se a complexidade do modelo estatístico, aumenta-se o número de parâmetros ajustados e, conseqüentemente, há uma melhora no desempenho de predição. Ou seja, os erros quadráticos médios para os modelos mais complexos são menores que o dos modelos mais simplificados. Contudo, foi observado que, apesar de apresentar melhor desempenho na etapa de regressão, o modelo de interação foi o que apresentou maior erro quadrático médio na etapa de validação. Os valores de EQM, calculado em relação a variável Y codificada de 0 a 1, são apresentados na Tabela 10.

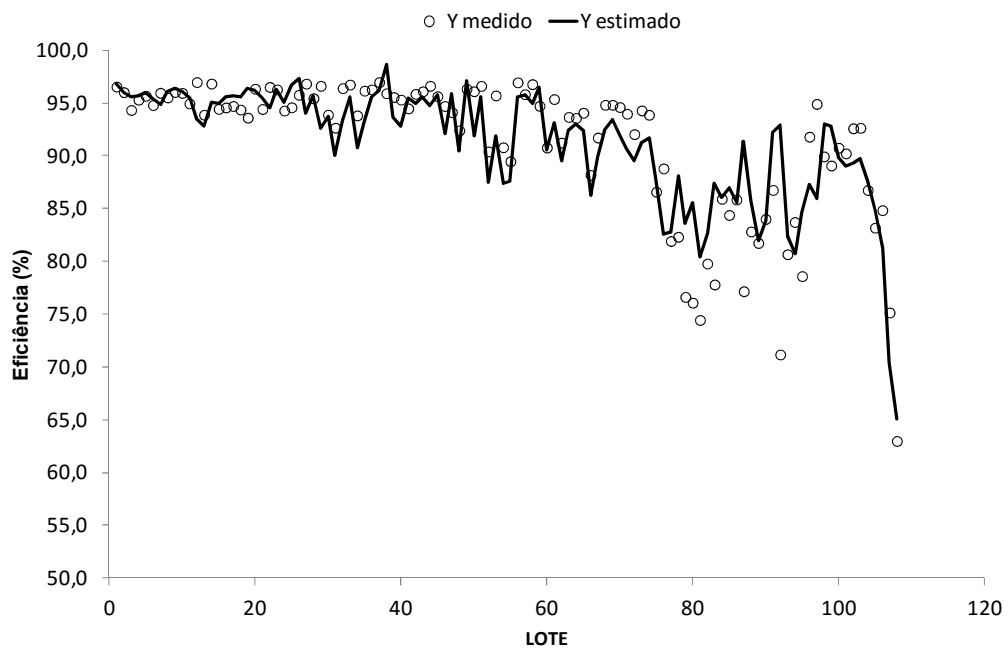
**Tabela 10:** Desempenho dos modelos estatísticos na regressão e validação

<b>Modelo</b>	<b>EQM regressão</b>	<b>EQM validação</b>
Linear	0,014	0,028
Quadrático	0,013	0,026
Interação	0,011	0,066

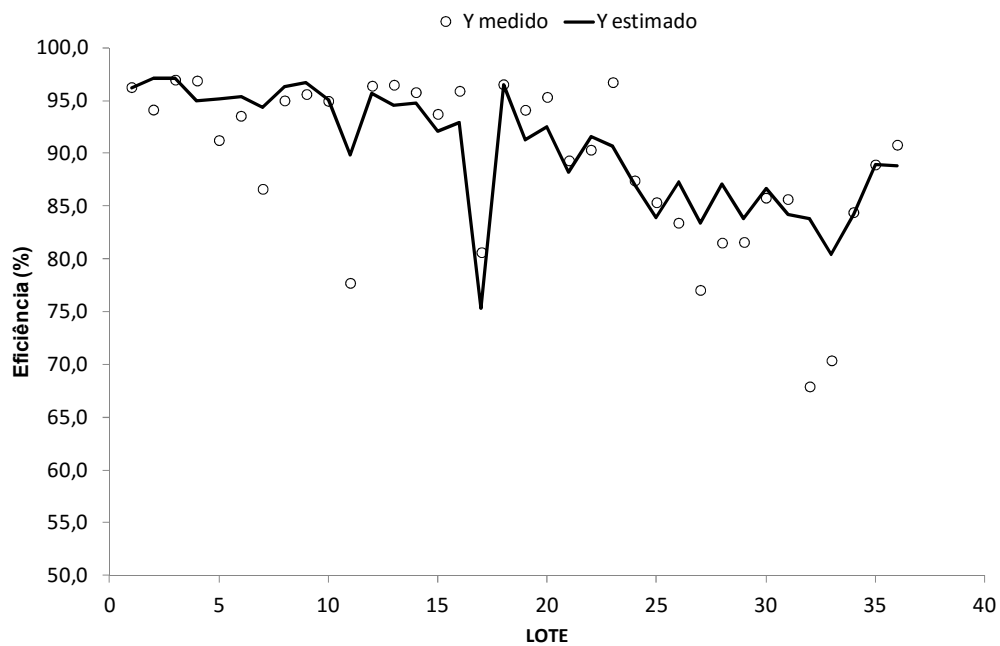
O comportamento observado na Tabela 10 é recorrente na literatura e pode ser explicado pelo evento chamado de “*overfitting*” (GONZAGA, 2003). Ao aumentar a

complexidade do modelo, de quadrático para interação, a melhora de desempenho ocorre devido regressão excessiva. Neste caso, o modelo passa a modelar ruídos e erros inerentes às medidas, reduzindo a sua capacidade de generalização.

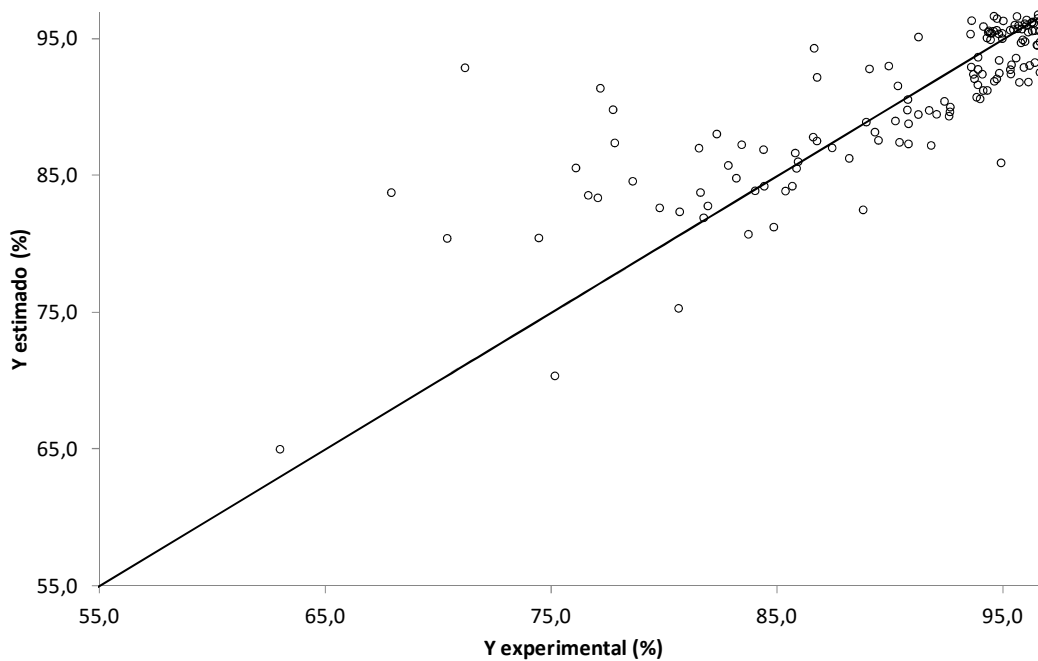
Adotando como critério o menor valor de EQM (erro quadrático médio) na etapa de validação, o modelo estatístico doravante selecionado é o quadrático. As Figuras 20, 21 e 22 apresentam a aderência deste modelo aos dados reais da planta investigada.



**Figura 20:** Predição de Y pelo Modelo Estatístico Selecionado – Etapa de Regressão



**Figura 21:** Predição de Y pelo Modelo Estatístico Seleccionado – Etapa de Validação



**Figura 22:** Comparação entre Y Estimado e Calculado – Conjunto Total

Conforme verificado na simulação de processo (item 4.2.2), a eficiência de remoção de  $H_2S$  é reduzida com o aumento de  $Q_F$  e  $DT_{REF}$  e elevada com o aumento de  $T_F$  e  $Q_{VAP}$ . Ainda, o aumento de  $DP$  indica uma maior vazão de gases no interno da torre esgotadora, ou

seja, representa um maior esgotamento de contaminantes da água e maior eficiência de remoção de  $H_2S$ . De forma geral, os sinais numéricos dos parâmetros da parte linear do modelo quadrático estão coerentes com o sentido de variação esperado da resposta em função de cada variável de entrada. Exceção é o sinal do parâmetro linear  $a_2$ , relacionado com  $T_F$ . Uma possível causa para a divergência do sinal de  $a_2$  em relação ao esperado é a pequena amplitude de variação da temperatura de alimentação no conjunto de dados experimentais. Desta forma, a maior oscilação das demais variáveis pode suprimir o efeito de  $T_F$  sobre  $Y$ .

Mesmo utilizando um modelo estatístico complexo como o quadrático, o coeficiente de determinação de apenas 0,67 do mesmo indica uma forte não linearidade do processo. Este comportamento justifica o uso da metodologia de redes neurais, o qual é indicado para a modelagem de fenômenos não lineares.

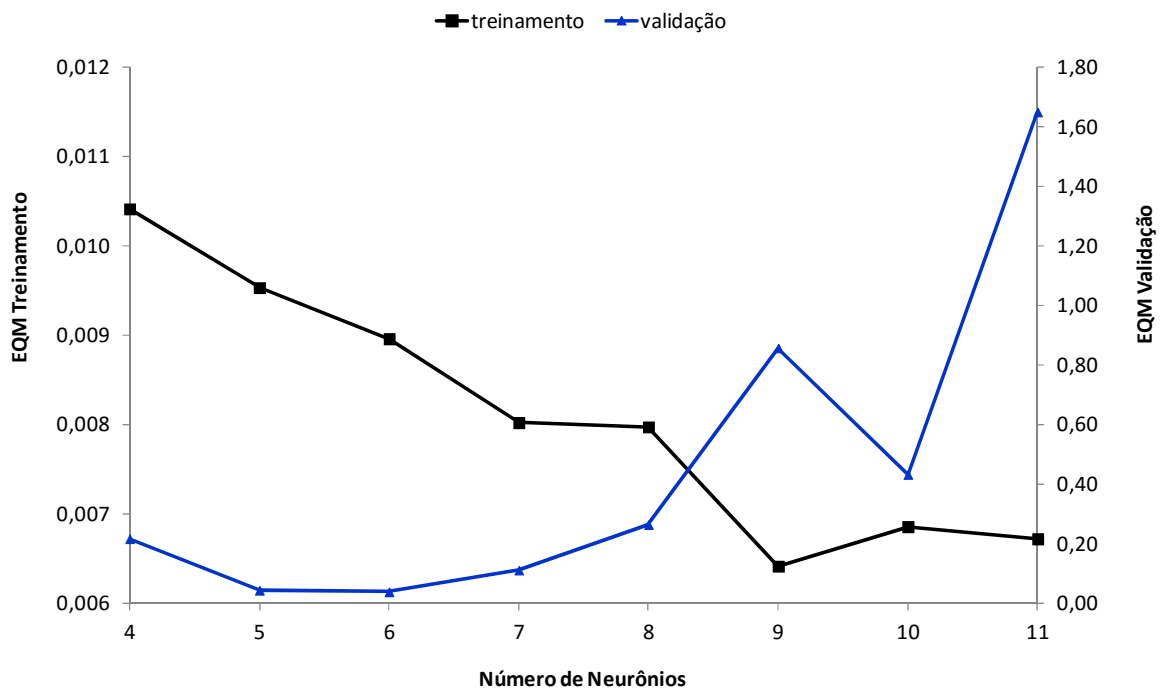
#### 4.3.2 Redes Neurais

A construção das redes neurais foi efetuada através da arquitetura do tipo “*feedforward*”, utilizando a metodologia de redes MLP com uma única camada intermediária. O algoritmo de otimização utilizado para treinamento das redes foi o BFGS. A função objetivo de otimização consistiu na minimização da soma dos quadrados dos erros entre o valor predito e o valor observado ou erro quadrático médio. O EQM foi determinado considerando valores adimensionais de  $Y$  com escala entre 0 e 1. O treinamento foi realizado utilizando as variáveis codificadas  $X_1$  a  $X_5$ , determinadas conforme equações (30) a (34).

Para definição do número de neurônios da camada intermediária, foram elaboradas 1000 redes variando o número de neurônios de 3 a 11. Nota-se na uma sistemática melhora na performance dos modelos para os dados de treinamento a medida que o número de neurônios é aumentado, conforme tendência do EQM observada na Figura 23. Este comportamento é esperado, uma vez que o número de parâmetros aumenta linearmente com o número de neurônios, conforme a Equação (28). De forma análoga ao verificado para os modelos estatísticos e em similaridade aos casos reportados na literatura (GONZAGA, 2003; JOUCOWSKI, 2011; SILVA, 2014), a melhora de performance ocorre devido a excessiva especialização da rede nos dados de treinamento, chamada de “*over-training*”. Nestes casos a rede passa a modelar ruídos e erros inerentes às medidas, reduzindo a sua capacidade de generalização.

Diferente do que acontece nos modelos de treinamento, o conjunto de dados de validação não apresenta redução assintótica do erro com o aumento do número de neurônios.

Conforme apresentado na Figura 23, até 6 neurônios há tendência de redução do erro quadrático médio com o aumento do número de neurônios. A partir de 6 neurônios, o erro aumenta com o aumento do número de neurônios, o que indica o início da ocorrência de “over-training”. Portanto, o número definido para os neurônios da camada oculta é igual a 6.



**Figura 23:** Erro quadrático Médio Em Função do Número de Neurônios

Foi efetuado treinamento de 1000 redes com 6 neurônios na camada intermediária. Para estas redes foram testadas as seguintes funções de ativação das camadas de saída e intermediária: tangente hiperbólica, exponencial, logística e identidade. A rede que apresentou melhor desempenho foi selecionada para a representação da eficiência de esgotamento de H<sub>2</sub>S da Unidade de Tratamento de Água Ácida investigada. A configuração da rede neural selecionada e os principais resultados de desempenho são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Resumo das principais informações da rede neural selecionada

Arquitetura	Função de Ativação		EQM	
	Oculto	Saída	Treino	Validação
MLP 5-6-1	Tangente Hiperbólica	Logística	0,005271	0,01511

A Tabela 12 e Tabela 13 reportam os valores dos pesos sinápticos e biases ajustados para o modelo.

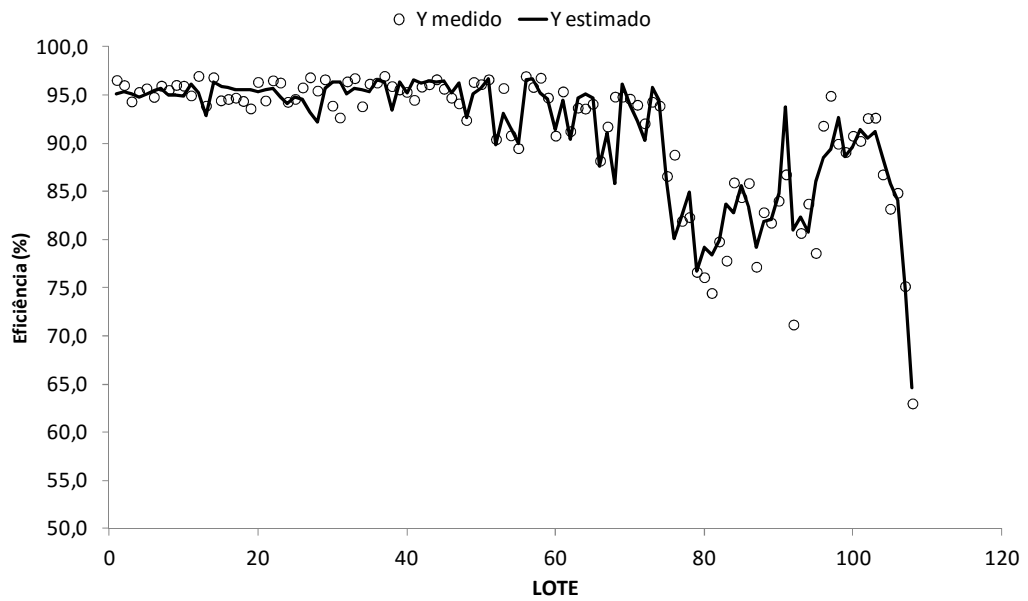
**Tabela 12:** Pesos sinápticos das conexões entre camada de entrada e camada oculta

Entradas	Neurônios					
	1	2	3	4	5	6
$x_1$	-1,58580	2,37193	-3,74135	0,70727	-1,63651	-2,56264
$x_2$	-7,72707	-1,52086	1,63564	1,26507	2,27002	-5,20499
$x_3$	7,09055	3,37714	5,15822	8,27467	-5,67161	2,73604
$x_4$	0,54448	1,47791	1,05671	2,23100	-6,77425	2,42299
$x_5$	1,80232	-5,61126	3,93087	-0,01913	1,01316	1,82365
<b>bias</b>	1,42553	6,99313	-5,70799	-5,07294	2,55063	1,40007

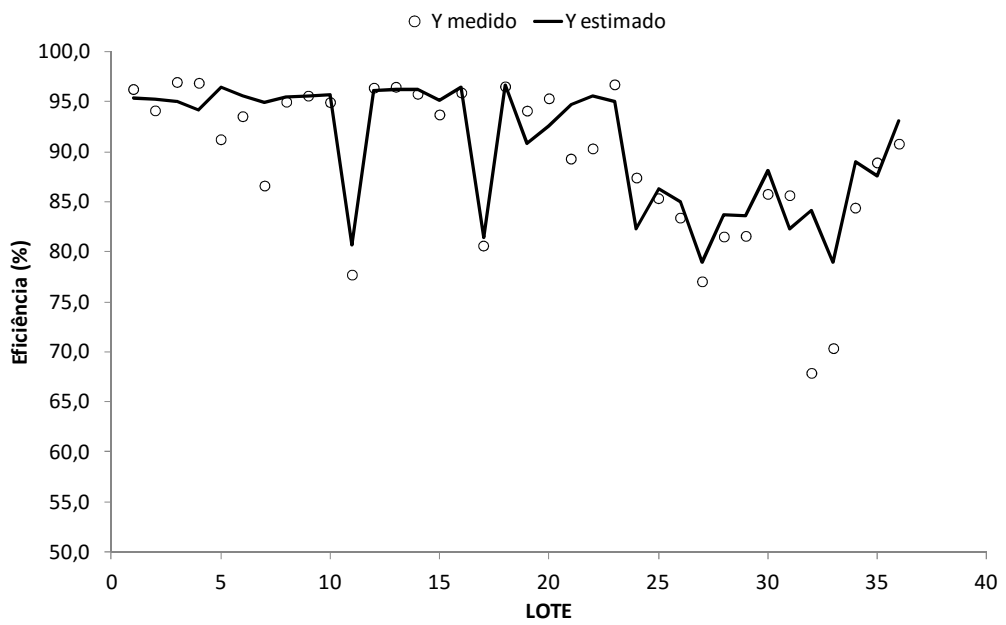
**Tabela 13:** Pesos sinápticos das conexões entre camada oculta e camada saída

neurônio	peso
1	-2,99738
2	1,75930
3	-5,94499
4	5,37982
5	-3,47432
6	4,76908
Bias	0,39189

As figuras 24, 25 e 26 apresentam a aderência do modelo de redes neurais aos dados medidos de eficiência de remoção de  $H_2S$  da unidade investigada.

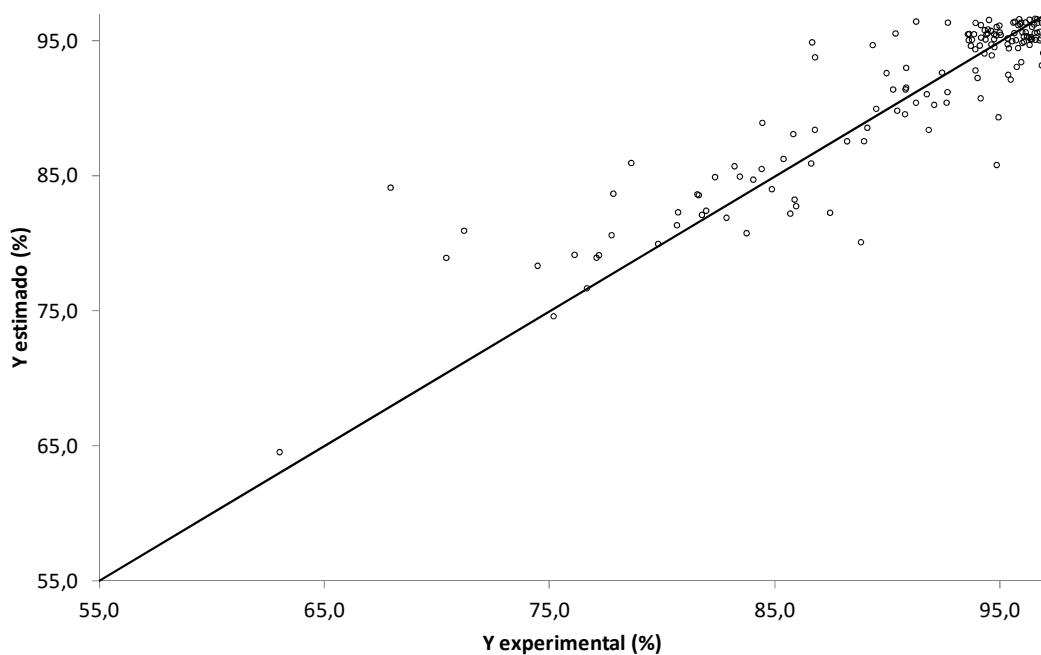


**Figura 24:** Predição de Y pelo Modelo de Rede Neural – Etapa de Treinamento



**Figura 25:** Predição de Y pelo Modelo de Rede Neural – Etapa de Validação





**Figura 26:** Comparação entre Y Estimado e Calculado – Conjunto Total

Os valores preditos acompanham a tendência de variação dos valores medidos. Contudo, observa-se que as estimativas estão distribuídas uniformemente abaixo e acima dos valores de eficiência de remoção de  $H_2S$  medidos na planta. Este comportamento, o qual é similar ao modelo gerado por Lima et al. (2009) para predição de Y, indica a existência de erros randômicos que podem ser atribuídos às incertezas de medidas ou ainda a efeitos de variáveis não consideradas na modelagem.

#### 4.3.3 Seleção do Modelo Empírico

Para a seleção do modelo empírico que melhor representa o problema examinado, o desempenho de predição do modelo de rede neural foi avaliado comparativamente ao modelo estatístico selecionado. Esta avaliação, inicialmente foi realizada através da quantificação de 3 parâmetros estatísticos determinados para o conjunto de ajuste dos modelos: coeficiente de determinação, erro quadrático médio e desvio relativo médio. O desvio relativo médio (d) é expresso em termos percentuais e determinado conforme a Equação (38). Os valores dos parâmetros para cada modelo são apresentados na Tabela 14.

$$d = \left( \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{|Y_i^{medido} - Y_i^{estimado}|}{Y_i^{medido}} \right) * 100 \quad (38)$$

**Tabela 14:** Parâmetros comparativos entre modelo de rede neural e estatístico.

	<b>Estatístico</b>	<b>Rede Neural</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,67	0,87
<b>EQM</b>	0,01270	0,005271
<b>d</b>	2,88%	1,87%

A partir das informações da Tabela 14 é evidente o melhor desempenho de predição do modelo de rede neural, que apresenta maior R<sup>2</sup> e menores EQM e d. A literatura cita outro parâmetro estatístico que pode ser utilizado na avaliação de modelos preditivos, o desvio quadrático médio ( $x^2$ ) (ZANOELLO et al., 2007). O diferencial desta grandeza é que o mesmo pondera a influência do número de parâmetros ajustados (p), pois quanto maior o número de parâmetros maior é a incerteza associada. O cálculo de  $x^2$  é efetuado conforme Equação (39). A Tabela 15 mostra os valores calculados para cada modelo.

$$x^2 = \frac{1}{N - p} \cdot \left[ \sum_{i=1}^N (Y_i^{medido} - Y_i^{estimado})^2 \right] \quad (39)$$

**Tabela 15:** Número de Parâmetros e Desvio Quadrático Médio dos Modelos

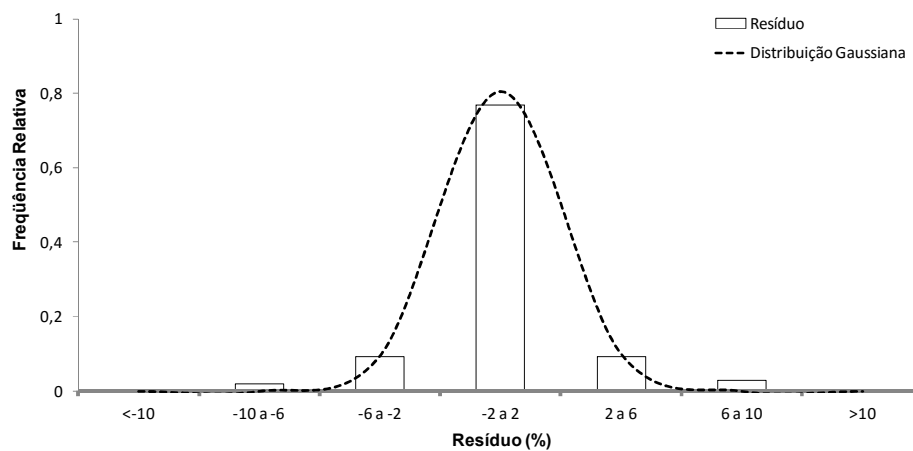
	<b>Estatístico</b>	<b>Rede Neural</b>
p	11	43
$x^2$	24,4	10,1

Quanto menor o  $x^2$ , melhor é a qualidade de representação do modelo proposto. Observa-se que, apesar do modelo de rede neural apresentar número de parâmetros cerca de quatro vezes maior que o modelo estatístico, o  $x^2$  da rede neural ainda é significativamente menor. Isto corrobora com o comportamento observado nas etapas de validação, onde o modelo de rede neural obteve performance superior ao do modelo estatístico. A maior

capacidade de predição da técnica de rede neural frente ao modelo estatístico é observada na literatura como nos trabalhos de Marlet et al. (1994) e de Silva et al. (2015). Portanto, o modelo empírico selecionado para o presente trabalho é o de redes neurais.

Uma importante análise sobre a qualidade do modelo selecionado é a distribuição de frequência de resíduos, reportada na Figura 27. Observa-se que não há resíduos com módulos maiores que 10%. A maior parcela dos dados, em torno de 75%, situa-se com resíduos entre -1 e 1%. A média dos resíduos, calculada em 0,05%, é muito próxima a zero o que reforça a validade do modelo. O comportamento das barras dos valores de resíduos demonstra que não há tendências na distribuição dos erros, ou seja, a distribuição ocorre de forma simétrica entre valores negativos e positivos. Este comportamento é corroborado quando se compara à distribuição de probabilidade normal, também chamada de distribuição gaussiana, dada pela Equação (40). Mantendo-se o valor médio dos resíduos ( $\epsilon_m=0,05\%$ ) e ajustando o desvio padrão pelo método de gradiente reduzido generalizado, obtém-se a curva de distribuição normal indicada na Figura 27. A distribuição normal explica, aproximadamente, 99% da distribuição de resíduos.

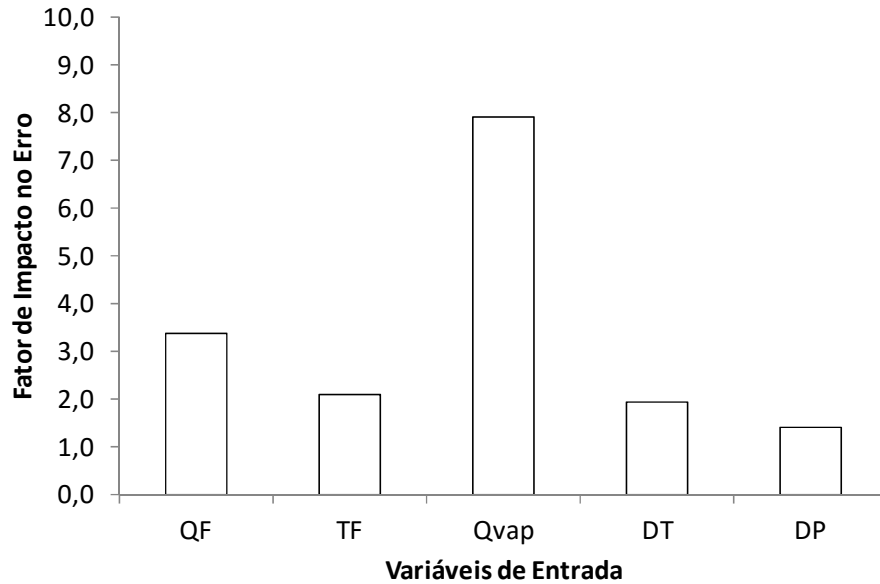
$$P(\epsilon) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\left(\frac{-(\epsilon-\epsilon_m)}{2\sigma^2}\right)} \quad (40)$$



**Figura 27:** Distribuição de Resíduos do Modelo de Rede Neural

Para a rede neural especificada, foi efetuada análise de sensibilidade para as variáveis de entrada, no intuito de determinar o grau de impacto de cada variável na resposta. Esta

análise foi realizada ao avaliar o fator de aumento do erro do modelo ao expurgar as variáveis de entrada. O resultado é apresentado na Figura 28.



**Figura 28:** Sensibilidade da Resposta da Rede Neural em Relação às Variáveis de Entrada

Quanto maior o fator de impacto, maior é a relação entre a resposta e a variável de entrada. Quanto mais próximo de 1 o valor do fator, mais insignificante é a influência da variável de entrada no sinal de resposta. Conforme Figura 28, a variável de maior influência na eficiência de remoção de  $H_2S$  é a carga térmica do refeedor, expressa pela vazão de vapor de aquecimento. A variável de menor efeito é o diferencial de pressão da coluna.

## 5. CONCLUSÕES

O estudo conduzido por simulação do sistema de esgotamento de águas ácidas elucidou os efeitos das principais variáveis de processo na operação da primeira torre de uma planta industrial de duas seções de esgotamento. A simulação indicou que ocorrências relevantes de contaminação do gás ácido do topo da coluna com amônia podem ser mitigadas quando se limita a eficiência de remoção de  $H_2S$  em valores em torno de 95,3%. Este limite máximo de eficiência também possibilita a prevenção contra eventos de sobrecarga do sistema de condensação de topo da coluna.

Dois tipos distintos de abordagens de modelagem foram adotados no esforço de prever a eficiência de remoção de  $H_2S$ : fenomenológica e empírica.

A abordagem de modelagem fenomenológica não apresentou confiabilidade nos resultados de predição da eficiência de remoção de  $H_2S$  da unidade industrial investigada. Este problema na representação fenomenológica é comumente reportado na literatura e atribuído à incerteza associada na especificação da eficiência global de esgotamento da coluna de águas ácidas em relação à condição de equilíbrio líquido-vapor. Como sugestão de aperfeiçoamento do presente trabalho, com o objetivo de aprimorar o modelo fenomenológico, é possível incluir nos cálculos os efeitos hidráulicos dos internos da coluna e os efeitos de transferência de massa. Este tratamento permite estimar a eficiência de cada estágio real. O modelo termodinâmico pode ainda ser calibrado, através de ajuste de parâmetros, para maior aderência aos dados experimentais.

Com base nos resultados indicados pela simulação de processo e na experiência operacional, as seguintes variáveis de entrada foram selecionadas para a construção dos modelos empíricos: vazão de alimentação, temperatura de alimentação, vazão de vapor do refulvedor, diferencial de temperatura do refulvedor e diferencial de pressão da coluna. Duas técnicas de modelagem empírica foram empregadas e comparadas em termos de desempenho, a saber: modelos estatísticos e redes neurais. A performance do modelo de redes neurais foi superior à do modelo estatístico. O desvio relativo médio da rede neural foi de 1,9% frente 2,9% do modelo estatístico. O melhor desempenho da rede neural é ratificado, a despeito do maior número de parâmetros ajustados nesta técnica, de acordo com a análise dos valores dos desvios quadráticos médios: 24,4 para o modelo estatístico e 10,1 para a rede neural. Assim, o modelo empírico selecionado no trabalho foi o de rede neural.

Não foram observadas tendências na distribuição de resíduos do modelo empírico proposto, fato confirmado pelo ajuste da curva gaussiana. Ainda, o valor da média dos

resíduos é muito próximo a zero (0,05%). Logo, estatisticamente, este modelo traduz com qualidade satisfatória os dados experimentais obtidos na planta industrial examinada. Portanto, a utilização do mesmo na concepção de um sensor virtual para monitoramento e controle da eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S na primeira seção de esgotamento da planta em questão é tecnicamente viável. O emprego deste sensor não depende do uso de analisadores em linha, o que reduz investimentos e custos de manutenção. Ainda, por não requerer análises de laboratório, o sensor virtual reduz consideravelmente o tempo de resposta para ajuste da unidade a partir de perturbações do processo.

A aplicação de sensor virtual para controle de eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S em uma UTAA de duas torres não é explorada de forma consistente na literatura. Esta proposta se mostra atrativa por apresentar elevado potencial de ganhos para o processo de esgotamento de águas ácidas em refinarias de petróleo. Estes ganhos são particularmente interessantes para as refinarias brasileiras que, devido ao elevado teor de nitrogênio do petróleo processado, demandam de projeto e operação de unidades de duas torres. A implementação do sensor virtual contribuirá para a garantia do atendimento da exigência legal de eficiência mínima de 90,0% e, por consequência, reduzirá as emissões de precursores de chuva ácida (SO<sub>2</sub>) para a atmosfera. O controle mais rigoroso da eficiência possibilitará mitigar eventos de sobrecarga do sistema de condensação de topo e de contaminação do gás ácido com amônia, aumentando a disponibilidade e confiabilidade operacional das unidades do bloco de enxofre, especificamente as unidades UTAA e URE. Sob a ótica econômica, a otimização do recurso energético, relacionada ao consumo de vapor aplicado no refulvedor, indica uma economia anual em torno de 205 mil dólares.

A aplicação sugerida pode ser aprimorada através do treinamento e atualização contínua da rede neural, a qual disporá de maior banco de dados ao longo do tempo de operação da unidade industrial.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDINGTON. L.; FITZ. C.; LUNSFORD. K.; LYDDON. L.; SIWEK. M.; Sour Water: Where it comes from and how to handle it, 2013, Disponível em <https://www.bre.com/PDF/Sour-Water-Where-It-Comes-from-and-How-to-Handle-It.pdf>, consultado em 22/05/2016.
- ANDERSON. J.A. Rosenfeld, E. Neurocomputing: Foundation of Research. MIT press, 1988.
- ANP. Resolução 65 de 2011. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0). Acesso em 30/11/2015.
- ANP. Resolução 45 de 2012. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/dezembro/ranp%2045%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/dezembro/ranp%2045%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0). Acesso em 30/11/2015.
- ANP. Resolução 40 de 2013. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0). Acesso em 30/11/2015.
- ARMSTRONG. T.; SCOTT. B.; TAYLOR. K.; GARDNER. A. Sour Water Stripping, Today's Refinery, Refining Detail's Notebook, 1996.
- ARMSTRONG. T. Optimize Sour Water Treatment, Hydrocarbon Processing, 82, 2003, p. 77-79.
- ASPENTECH INC. ASPEN ONE<sup>®</sup>. Simulador de processos, Versão 8.4, Licença: UFPR (Departamento de Engenharia Química), 2016.
- BARROS NETO. B.; SCARMINO. I. S.; BRUNS. R.E.; Como Fazer Experimentos, Editora Unicamp, Campinas, 2007.
- BEUTLER. D.; RENON. H. Representation of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Vapor-Liquid Equilibria, Ind. Eng. Chem. Process Des, Vol 17, No 3, 1978.
- BEYCHOK. M.R.; Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants, Edição 1, John Wiley, 1967.
- BOLF. N.; MOHLER. I.; GOLOB. M.; GALINEC. G.; IVANDIC. M.; Software Sensor for Sulphur Recovery Unit Control, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Croatia, 2009.
- BRITO. C. O.; ROSA. C.; MICHELETTO. S. R.; KNUST. C. M.; CARVALHO. H. P. Curso de Tratamento de Águas Ácidas, Universidade Petrobras, 2011.
- CHEVRON, WWT Process. disponível em: [http://files.engineering.com/download.aspx?folder=19ca821a-5c8e-48f5-a105-63cdb8dccc54&file=chevron\\_wwt.pdf](http://files.engineering.com/download.aspx?folder=19ca821a-5c8e-48f5-a105-63cdb8dccc54&file=chevron_wwt.pdf), acessado em 22/05/2016.

- CONAMA. Resolução 373 de 2006a. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=499>. Acesso em 30/11/2015.
- CONAMA. Resolução 436 de 2006b. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660>. Acesso em 30/11/2015.
- CONAMA. Resolução 403 de 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=591>. Acesso em 30/11/2015.
- DARTON. R.C.; VAN GRINSVEN. P.F.A. Development in Stream Stripping of Sour Water, The Chemical Engineer, December, 1978.
- EDWARDS. T.J.; NEWMAN. J.; PRAUSNITZ. J.M. Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes, AIChE Journal, Vol 21, No 2, 1975, p 248-259.
- EDWARDS. T. J.; MAURER. G.; NEWMAN. J.; PRAUSNITZ. J.M. Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes, AIChE Journal, Vol 24, No 6, 1978, p. 966-976.
- EPA. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>. Acesso em 02/11/2016 às 20h10.
- FORTUNA. L, RIZZO. A, XIBILIA. M.G, SINATRA. M, Soft Analyzers for a Sulfur Recovery Unit, Control Engineering Practice, 2003.
- FORTUNA. L.; RIZZO. A.; GRAZIANI. S.; XIBILIA. M.G. Soft Sensors for Monitoring and Control of Industrial Processes. 1st Edition London: Springer, 2006.
- GANDHI. S.; CHUNG. W.; NANGIA. K. Designing for Sulphur Removal and Storage: part 1, Petroleum Technology Quarterly, 2010.
- GARMROODI. A. A.; SHAHSAVAND. A. Reliable estimation of optimal sulfinol concentration in gas treatment unit via novel stabilized MLP and regularization network, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 21, 2014.
- GONZAGA. J.C. B. Integração de Processos em Tempo Real para Monitoramento e Controle: Aplicação para Planta de PET. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, SP, 2003.
- GUIVER. J. Applying Neural Networks Hydrocarbon Processing Houston, January, 1998.
- HAYKIN. S. Redes Neurais: Princípios e Prática, 2ª Edição, Artmed Editora, 1999.
- HENRY HUB NATURAL GAS SPOT PRICE. Disponível em: <http://www.eia.gov/dnav/ng/hist/rngwhhdm.htm>. Acesso em 31/10/2016 às 19h30.
- HOLMAN. J.P. Experimental Methods for Engineers, 5<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, 1989.
- HOOGENDOORN. G.C.; ABELLON. R.D.; ESSENS. P.J.M.; WESSELINGH. J.A. Desorption of Volatile Electrolytes in a Tray Column (Sour Water Stripping), Chemical Engineering Research & Design, Vol 86, 1988.



IAP. Indicadores da Qualidade do Ar. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=59>. Acesso em: 01/12/2015.

JOUCOWSKI. J. Inferência de Propriedades de Correntes para Caracterização da Carga de uma Unidade de Hidrotratamento de Diesel, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2011.

KENSELL. W.M.; QUINLAN. M.P.; The M.W. Kellogg Company Refinery Sulfur Management, Part 11 Sulfur Compound Extraction and Sweetening, Handbook of Petroleum Refining Processes, 2nd edition, 1996.

KNUST. C.M.; Análise de Superfícies de Respostas para Projeto de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, 2013.

KNUST. C. M.; MEDEIROS. J. L.; ARAÚJO. O.Q.F. Response Surface Analysis for the Design of Sour Water Treatment Units, Rio Oil and Gas Conference, Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2014.

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, Volume 80, Capítulo 2, Parte A, 2002, p. 167-177.

LIMA. D. F. B.; ZANELLA. F.A.; TEIXEIRA. A.C.; LUZ JR. L.F.L.; GONTARSKI. C.A.U.; GOMES. E.M.; CHIQUITO. S.H.; LENZI. M.K. Development of Multivariate Statistical-Based Tools for Monitoring of Sour Water Unit, 10th International Symposium on Process Systems Engineering, Elsevier B.V, 2009.

MARLET. J.M.; LOPES. D.F.; NASCIMENTO. C.A. Comparação das Abordagens de Modelagem Via Redes Neurais e Estatística na Análise de Dados de Processo de Polimerização de Acrilonitrila. 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v.1, 1994.

MARTINS, C.A; FERREIRA, M.A. Considerações Sobre a Formação de NOx na Combustão, VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.

MATERIALS PERFORMANCE. Use of Stripped Water, 2008. Disponível em: <http://mp.epubxp.com/i/80693-feb-2008/57>. Acessado em 24/05/16.

MELIN. G.A.; NIEDZWIECKI. J.L.; GOLDSTEIN. A.M. Optimum Design of Sour Water Strippers, Chemical Engineering Process, Vol 71, N° 6, 1975.

MICHELETO S.R. Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, Universidade Petrobras, 2010.

MOHALLEM. D.F.; TAVARES. M.; SILVA. P.L.; GUIMARÃES. E.C.; FREITAS. R.F. Avaliação do Coeficiente de Variação como Medida da Precisão em Experimentos com Frangos de Corte. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec, v.60, 2008.

NAGPAL. S. Fine Tune the Design of Sou-Water Strippers Using Rated-Based Simulation, Chemical Engineering, June, 2014.

NEWMAN. S.A. Sour Water Design by Charts, Hydrocarbon Processing, September, 1991.

PASKALL. H.G.; SAMES. J.A. Sulphur Recovery, 8th Edition, Sulphur Experts Inc, Canada, 2003.

PONTING. J.; KISTER. H. Z.; Troubleshooting and Solving a Sour-Water Stripper Problem, Chemical Engineering, November, 2013.

PRAKASH. G. L.; SAMSON. S.; SNEHIL. M.; VEDANT. S. Optimal Decision Support System Using Multilayer Neural Networks for Incinerator Control, International Journal of Computer Science and Information Technologies, Vol. 5, 2014.

QUEK. C.J; BALASUBRAMANIAN. R; RANGAIAH. G.P. Consider Using Soft Analysers to Improve SRU Control, Hydrocarbon Processing, 2000.

QUINLAN. M.; HATI. A. Processing NH<sub>3</sub> acid gas in sulphur recovery unit, Gas, 2010, p 45-55.

ROCHELE. G.T.; AUSTEN. D.M.; PENG. X.; CHEN. C. Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation, Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 28, 1989.

SANDLER. S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley, 1999.

SHEILAN. M.H.; SPOONER. B.H.; VAN HOORN. E. Amine Treating and Sour Water Stripping, 7<sup>th</sup> Edition, Sulphur Experts Inc, Canada, 2010.

SILVA. M.B. Investigação do Efeito de Variáveis de Processo Sobre o Rendimento de Isolado Proteico de Soja em Uma Planta Industrial, Dissertação de Mestrado apresentado ao programa de pós-graduação em engenharia química, UFPR, 2014.

SILVA. M.B; MELEIRO. L.A.C; BENINCÁ. C.; ZANOELO. E.F.; Yield of Soybean Protein Isolate from Defatted Soybean Flakes Treated in an Industrial Plant and in Laboratory: Experiments and Modeling, Journal of Food Process Engineering, 2015.

VANKREVELEN. D.W.; HOFTIJZER. P.J.; HUNTJENS. F.J. Composition and Vapour Pressures of Aqueous Solutions of Ammonia, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide, Journal of The Royal Netherlands Chemical Society, Volume 68, Edição 3, p. 191-216, 1949.

ZANOELO. E. F.; CELSO. G. M.; KASKANTZIS. G. Drying kinetics of mate leaves in a packed bed dryer. Biosystems Engineering, 96, 4, 487-494, 2007.

WEILAND. R.H.; HATCHER. N.A. Sour Water Strippers Exposed, Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, 2012a.

WEILAND. R.H.; HATCHER. N.A. Reliable design of Sour Water Strippers, Petroleum Technology Quarterly, 2012b, p. 83-91.

WEILAND. R.H.; HATCHER N.A.; JONES C.E. Stripping Phenolic Water, Sulphur 344, 2013.

WILD. N.H. Calculator Program for Sour Water Stripper Design, Chemical Engineering, February, 1979.

WILSON. G.M. A New correlation of NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S Volatility Data From aqueous sour Water Systems, API PUBLICATION 955, 1978.

WOODWARD. J.L. Analyzing Hazards of Sour Water Spills, Wiley InterScience, 2007.

## 7. ANEXOS

ANEXO A: Dados coletados em unidade industrial

Lote	[H <sub>2</sub> S] carga	[NH <sub>3</sub> ] carga	W carga	T carga	W vapor	ΔT refervedor	ΔP coluna	[H <sub>2</sub> S] fundo	T condensador	P topo
1	0,261	0,290	0,555	0,042	0,601	0,065	0,112	0,025	0,896	0,308
2	0,089	0,331	0,558	0,051	0,627	0,053	0,228	0,000	0,882	0,297
3	0,046	0,197	0,556	0,032	0,601	0,046	0,134	0,037	0,858	0,227
4	0,203	0,315	0,553	0,076	0,627	0,057	0,140	0,025	0,860	0,229
5	0,101	0,197	0,555	0,066	0,603	0,072	0,131	0,047	0,924	0,292
6	0,299	0,362	0,488	0,069	0,540	0,074	0,130	0,054	0,880	0,306
7	0,219	0,132	0,553	0,044	0,611	0,046	0,219	0,004	0,882	0,300
8	0,466	0,270	0,522	0,047	0,589	0,075	0,148	0,059	0,855	0,306
9	0,532	0,376	0,624	0,066	0,703	0,073	0,187	0,091	0,875	0,367
10	0,431	0,345	0,781	0,074	0,895	0,069	0,245	0,048	0,863	0,350
11	0,389	0,296	0,484	0,065	0,569	0,071	0,163	0,057	0,879	0,581
12	0,343	0,433	0,286	0,061	0,383	0,069	0,111	0,039	0,860	0,489
13	0,380	0,318	0,366	0,085	0,451	0,063	0,137	0,044	0,981	0,307
14	0,616	0,527	0,148	0,038	0,258	0,095	0,072	0,093	0,847	0,316
15	0,831	0,353	0,027	0,037	0,113	0,097	0,116	0,037	0,831	0,254
16	1,000	0,326	0,029	0,054	0,095	0,113	0,049	0,158	0,855	0,212
17	0,445	0,224	0,042	0,028	0,112	0,071	0,056	0,022	0,819	0,205
18	0,401	0,351	0,111	0,063	0,211	0,078	0,088	0,021	0,873	0,247
19	0,343	0,394	0,110	0,057	0,200	0,087	0,053	0,082	0,891	0,254
20	0,537	0,370	0,151	0,036	0,241	0,089	0,078	0,098	0,863	0,255
21	0,150	0,218	0,338	0,055	0,396	0,109	0,055	0,125	0,815	0,277
22	0,103	0,265	0,615	0,063	0,684	0,073	0,106	0,063	0,812	0,349
23	0,024	0,134	0,410	0,059	0,457	0,125	0,076	0,159	0,826	0,350
24	0,273	0,118	0,588	0,064	0,656	0,069	0,093	0,066	0,914	0,335

**Continuação do ANEXO A**

<b>Lote</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] carga</b>	<b>[NH<sub>3</sub>] carga</b>	<b>W carga</b>	<b>T carga</b>	<b>W vapor</b>	<b>ΔT refervedor</b>	<b>ΔP coluna</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] fundo</b>	<b>T condensador</b>	<b>P topo</b>
25	0,300	0,243	0,556	0,040	0,619	0,065	0,094	0,062	0,827	0,340
26	0,316	0,329	0,588	0,065	0,656	0,069	0,097	0,081	0,876	0,330
27	0,360	0,412	0,590	0,032	0,656	0,066	0,089	0,107	0,888	0,298
28	0,350	0,182	0,590	0,064	0,656	0,055	0,190	0,031	0,798	0,329
29	0,470	0,370	0,590	0,019	0,664	0,067	0,074	0,061	0,820	0,349
30	0,128	0,262	0,702	0,074	0,785	0,057	0,200	0,051	0,844	0,345
31	0,569	0,278	0,740	0,045	0,796	0,071	0,091	0,089	0,809	0,377
32	0,530	0,340	0,724	0,086	0,808	0,071	0,175	0,038	0,745	0,422
33	0,380	0,471	0,169	0,030	0,235	0,073	0,138	0,035	0,901	0,461
34	0,751	0,426	0,170	0,056	0,248	0,109	0,001	0,126	0,843	0,551
35	0,249	0,426	0,131	0,000	0,147	0,288	0,000	0,488	1,000	0,309
36	0,042	0,282	0,518	0,069	0,609	0,067	0,320	0,028	0,551	0,571
37	0,388	0,365	0,521	0,030	0,606	0,074	0,353	0,050	0,549	0,609
38	0,417	0,353	0,487	0,240	0,532	0,068	0,346	0,022	0,491	0,232
39	0,033	0,170	0,194	0,207	0,219	0,047	0,432	0,011	0,244	0,205
40	0,155	0,201	0,110	0,235	0,148	0,067	0,183	0,006	0,123	0,244
41	0,040	0,243	0,110	0,226	0,146	0,066	0,374	0,040	0,249	0,281
42	0,666	0,342	0,212	0,364	0,240	0,120	0,192	0,172	0,446	0,302
43	0,478	0,305	0,700	0,347	0,756	0,066	0,508	0,038	0,480	0,404
44	0,444	0,251	0,557	0,352	0,576	0,058	0,659	0,026	0,513	0,205
45	0,267	0,448	0,493	0,349	0,517	0,060	0,647	0,023	0,509	0,290
46	0,221	0,155	0,339	0,348	0,346	0,113	0,233	0,081	0,405	0,335
47	0,264	0,238	0,699	0,371	0,757	0,047	0,433	0,028	0,664	0,310
48	0,553	0,000	0,625	0,357	0,744	0,060	0,669	0,046	0,493	1,000
49	0,492	0,177	0,628	0,361	0,702	0,055	0,729	0,022	0,518	0,707
50	0,145	0,209	0,340	0,221	0,366	0,035	0,682	0,021	0,347	0,246
51	0,085	0,091	0,191	0,361	0,194	0,020	0,260	0,019	0,529	0,251

**Continuação do ANEXO A**

<b>Lote</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] carga</b>	<b>[NH<sub>3</sub>] carga</b>	<b>W carga</b>	<b>T carga</b>	<b>W vapor</b>	<b>ΔT refervedor</b>	<b>ΔP coluna</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] fundo</b>	<b>T condensador</b>	<b>P topo</b>
52	0,404	0,468	0,588	0,343	0,643	0,067	0,378	0,064	0,501	0,401
53	0,546	0,337	0,532	0,369	0,590	0,062	0,565	0,040	0,502	0,365
54	0,513	0,265	0,549	0,365	0,633	0,070	0,670	0,099	0,500	0,605
55	0,485	0,225	0,540	0,368	0,591	0,067	0,626	0,055	0,492	0,473
56	0,602	0,477	0,556	0,343	0,633	0,069	0,661	0,055	0,514	0,418
57	0,539	0,238	0,587	0,368	0,662	0,068	0,626	0,035	0,515	0,446
58	0,611	0,289	0,562	0,357	0,629	0,073	0,718	0,071	0,476	0,463
59	0,831	0,267	0,577	0,351	0,632	0,083	0,362	0,116	0,510	0,437
60	0,289	0,188	0,551	0,353	0,588	0,066	0,714	0,084	0,498	0,370
61	0,557	0,284	0,629	0,359	0,639	0,109	0,329	0,168	0,501	0,432
62	0,715	0,284	0,607	0,355	0,678	0,089	0,688	0,072	0,483	0,479
63	0,371	0,180	0,698	0,358	0,752	0,069	0,391	0,105	0,503	0,478
64	0,421	0,227	0,581	0,232	0,658	0,056	0,659	0,036	0,503	0,349
65	0,274	0,157	0,311	0,364	0,331	0,052	0,268	0,036	0,517	0,338
66	0,507	0,484	0,311	0,291	0,311	0,096	0,223	0,049	0,428	0,355
67	0,473	0,342	0,550	0,472	0,596	0,069	0,774	0,031	0,294	0,405
68	0,411	0,337	0,863	0,531	0,888	0,142	0,417	0,205	0,364	0,856
69	0,487	0,180	0,588	0,385	0,350	0,577	0,275	0,512	0,150	0,284
70	0,501	0,277	0,608	1,000	0,517	0,068	0,362	0,060	0,409	0,356
71	0,929	0,394	0,607	0,899	0,485	0,167	0,327	0,265	0,366	0,369
72	0,457	0,223	0,552	0,960	0,478	0,178	0,286	0,241	0,420	0,331
73	0,880	0,294	0,552	0,356	0,641	0,087	0,730	0,040	0,421	0,557
74	0,681	0,282	0,549	0,349	0,646	0,084	0,729	0,069	0,433	0,691
75	0,217	0,232	0,644	0,500	0,689	0,051	0,855	0,015	0,435	0,295
76	0,275	0,232	0,886	0,492	0,942	0,050	0,834	0,013	0,423	0,338
77	0,288	0,201	0,909	0,518	0,925	0,047	1,000	0,068	0,421	0,361
78	0,327	0,139	0,910	0,511	0,956	0,063	0,485	0,178	0,429	0,383

**Continuação do ANEXO A**

<b>Lote</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] carga</b>	<b>[NH<sub>3</sub>] carga</b>	<b>W carga</b>	<b>T carga</b>	<b>W vapor</b>	<b>ΔT refervedor</b>	<b>ΔP coluna</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] fundo</b>	<b>T condensador</b>	<b>P topo</b>
79	0,277	0,198	0,864	0,535	0,924	0,051	0,677	0,050	0,440	0,369
80	0,156	0,127	0,864	0,541	0,888	0,046	0,482	0,063	0,432	0,300
81	0,169	0,205	0,865	0,507	0,872	0,084	0,423	0,130	0,424	0,285
82	0,228	0,165	0,859	0,543	0,888	0,041	0,587	0,045	0,425	0,307
83	0,115	0,436	0,845	0,376	0,865	0,039	0,454	0,064	0,446	0,224
84	0,153	0,100	0,866	0,303	0,886	0,040	0,455	0,074	0,429	0,250
85	0,186	0,323	0,914	0,367	0,931	0,048	0,539	0,069	0,426	0,268
86	0,453	0,113	1,000	0,344	1,000	0,127	0,424	0,244	0,430	0,289
87	0,486	0,294	0,950	0,480	0,905	0,157	0,416	0,285	0,442	0,273
88	0,974	0,294	0,484	0,536	0,553	0,114	0,302	0,236	0,408	0,807
89	0,540	0,195	0,396	0,491	0,444	0,062	0,392	0,091	0,389	0,670
90	0,445	0,153	0,663	0,353	0,765	0,058	0,457	0,082	0,389	0,697
91	0,350	0,342	0,824	0,351	0,937	0,084	0,454	0,195	0,394	0,727
92	0,372	0,159	0,821	0,672	0,868	0,052	0,562	0,081	0,418	0,271
93	0,397	0,098	0,816	0,708	0,843	0,050	0,415	0,101	0,399	0,275
94	0,282	0,198	0,824	0,700	0,832	0,084	0,438	0,136	0,420	0,317
95	0,404	0,156	0,425	0,687	0,445	0,064	0,310	0,093	0,401	0,242
96	0,547	0,224	0,424	0,624	0,459	0,086	0,331	0,032	0,410	0,328
97	0,394	0,132	0,824	0,662	0,890	0,058	0,550	0,104	0,404	0,326
98	0,544	0,175	0,526	0,685	0,510	0,152	0,320	0,346	0,407	0,296
99	0,235	0,220	0,866	0,663	0,845	0,134	0,397	0,241	0,401	0,288
100	0,173	0,239	0,826	0,681	0,801	0,268	0,333	0,187	0,400	0,643
101	0,255	0,288	0,624	0,658	0,611	0,297	0,320	0,386	0,397	0,756
102	0,598	0,276	0,516	0,672	0,467	0,265	0,283	0,397	0,414	0,326
103	0,853	0,259	0,825	0,699	0,801	0,131	0,378	0,518	0,399	0,251
104	0,706	0,299	0,868	0,652	0,864	0,109	0,409	0,522	0,417	0,338
105	0,224	0,299	0,868	0,670	0,819	0,233	0,385	0,500	0,405	0,280

**Continuação do ANEXO A**

<b>Lote</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] carga</b>	<b>[NH<sub>3</sub>] carga</b>	<b>W carga</b>	<b>T carga</b>	<b>W vapor</b>	<b>ΔT refervedor</b>	<b>ΔP coluna</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] fundo</b>	<b>T condensador</b>	<b>P topo</b>
106	0,266	0,118	0,871	0,695	0,820	0,176	0,409	0,539	0,413	0,309
107	0,219	0,094	0,823	0,658	0,782	0,336	0,339	0,550	0,404	0,630
108	0,577	0,161	0,819	0,683	0,782	0,266	0,345	0,567	0,378	0,579
109	0,443	0,236	0,801	0,661	0,739	0,246	0,360	0,600	0,389	0,264
110	0,603	0,177	0,803	0,698	0,760	0,143	0,389	0,520	0,408	0,293
111	0,698	0,215	0,804	0,690	0,761	0,133	0,398	0,670	0,412	0,325
112	0,577	0,155	0,800	0,699	0,757	0,169	0,366	0,374	0,371	0,370
113	0,641	0,211	0,742	0,653	0,702	0,155	0,375	0,438	0,106	0,316
114	0,235	0,110	0,747	0,699	0,694	0,191	0,357	0,280	0,108	0,213
115	0,594	0,146	0,587	0,699	0,613	0,060	0,392	0,656	0,060	0,323
116	0,765	0,109	0,784	0,602	0,739	0,180	0,358	0,519	0,041	0,330
117	0,526	0,245	0,741	0,631	0,652	0,297	0,332	0,491	0,073	0,319
118	0,342	0,217	0,665	0,361	0,638	0,304	0,327	0,431	0,102	0,296
119	0,692	0,307	0,660	0,362	0,639	0,305	0,340	0,462	0,113	0,342
120	0,512	0,195	0,621	0,326	0,625	0,236	0,339	0,363	0,086	0,298
121	0,676	0,089	0,418	0,318	0,412	0,329	0,280	0,404	0,038	0,218
122	0,000	0,321	0,522	0,282	0,572	0,101	0,334	0,138	0,090	0,278
123	0,644	0,231	0,339	0,394	0,389	0,072	0,396	0,869	0,088	0,279
124	0,595	0,007	0,527	0,343	0,467	0,319	0,283	0,951	0,039	0,245
125	0,205	0,172	0,579	0,333	0,502	0,427	0,274	0,637	0,023	0,244
126	0,177	0,120	0,554	0,353	0,478	0,356	0,278	0,376	0,021	0,156
127	0,583	0,167	0,557	0,340	0,478	0,415	0,267	0,445	0,006	0,204
128	0,240	0,159	0,516	0,437	0,466	0,283	0,296	0,317	0,001	0,249
129	0,126	0,162	0,518	0,360	0,468	0,288	0,281	0,389	0,000	0,185
130	0,142	0,105	0,513	0,374	0,469	0,206	0,304	0,110	0,035	0,236
131	0,409	0,151	0,520	0,403	0,472	0,238	0,312	0,076	0,036	0,260
132	0,130	0,123	0,120	0,392	0,106	0,004	0,163	0,148	0,309	0,000



**Continuação do ANEXO A**

<b>Lote</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] carga</b>	<b>[NH<sub>3</sub>] carga</b>	<b>W carga</b>	<b>T carga</b>	<b>W vapor</b>	<b>ΔT refervedor</b>	<b>ΔP coluna</b>	<b>[H<sub>2</sub>S] fundo</b>	<b>T condensador</b>	<b>P topo</b>
133	0,046	0,031	0,001	0,253	0,000	0,000	0,059	0,129	0,363	0,170
134	0,045	0,087	0,000	0,674	0,007	0,037	0,046	0,131	0,247	0,162
135	0,256	1,000	0,743	0,694	0,724	0,062	0,321	0,164	0,527	0,354
136	0,154	0,151	0,736	0,703	0,738	0,082	0,276	0,149	0,491	0,366
137	0,287	0,170	0,741	0,666	0,739	0,070	0,274	0,123	0,451	0,350
138	0,188	0,148	0,737	0,676	0,738	0,063	0,280	0,103	0,516	0,366
139	0,082	0,274	0,740	0,661	0,724	0,116	0,240	0,193	0,483	0,374
140	0,252	0,158	0,668	0,699	0,654	0,094	0,254	0,162	0,470	0,340
141	0,107	0,206	0,701	0,665	0,654	0,199	0,226	0,279	0,574	0,376
142	0,062	0,271	0,665	0,691	0,576	0,312	0,204	0,218	0,454	0,326
143	0,193	0,254	0,647	0,647	0,436	0,713	0,165	0,515	0,378	0,266
144	0,427	0,262	0,586	0,576	0,287	1,000	0,152	1,000	0,346	0,259