UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA PROJETO DE UNIDADES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS

Carolina Moura Knust

Carolina Moura Knust

ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA PROJETO DE UNIDADES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

K748 Knust, Carolina Moura

Análise de Superfícies de Resposta para Projeto de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013. XX, 165 p., il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2013.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia Queiroz Fernandes de Araújo

1. Tratamento de águas ácidas. 2. Retificação a vapor. 3. Superfícies de resposta - Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes de. (Orient.). II. Medeiros, José Luiz de (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, IV. Título

ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA PROJETO DE UNIDADES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS ÁCIDAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial á obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada por.
Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc Orientador
glaughtly/
Profa. Office Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D Orientadora
Jeandro Chagas Barbosa, D. Sc.
Litualibrary
Profa: Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D. Sc
al Chin
Profa, Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D. Sc.



Meus sinceros agradecimentos:

A minha família pelo amor e cuidados constantes;

Ao meu amor Ricardo, pelo apoio que me permitiu me dedicar a esse árduo trabalho;

Aos meus orientadores José Luiz e Ofélia, pela dedicação e suporte nos momentos em que mais precisei;

Aos meus colegas de trabalho do CENPES pela enorme paciência e por compartilharem comigo conhecimentos tão importantes;

À Marcinha e Andréa que me incentivaram a continuar e à Giane, que primeiro como amiga me incentivou a entrar nessa saga, e depois como chefe me permitiu dedicar tempo a este trabalho;

Ao corpo docente e funcionários da Escola de Química da UFRJ pelo suporte;

À Petrobras, pelo incentivo;

E principalmente a Deus, que me permitiu conhecer todas essas pessoas maravilhosas e chegar até aqui.

RESUMO

KNUST, Carolina Moura. **Análise de superfícies de resposta para projeto de unidades de tratamento de água ácidas.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A ampliação do processamento de petróleos pesados associada às crescentes restrições ambientais tem aumentado o inventário de H₂S e NH₃ que devem ser destinados de forma ambientalmente correta durante o refino de petróleo. Estes gases são absorvidos pela fase aquosa criando a corrente de água ácida, que é o principal rejeito aquoso da refinaria. Se necessário, a Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) usada no processamento deste rejeito pode ter duas torres em sequência. Enquanto H₂S é separado no gás ácido de topo da Coluna 1, o NH₃ é retirado no topo da Coluna 2. Já a água tratada, apropriada para reuso ou descarte, é recolhida no fundo da Coluna 2. A Coluna 1 deve operar em uma faixa estreita cumprindo duas metas conflitantes das três metas da UTAA: alta recuperação % de H₂S e baixo teor de NH₃ no gás ácido. A terceira meta, fácil de atingir, corresponde a baixo teor de NH₃ na água de fundo da Coluna 2. O projeto de UTAA é, por estas razões, particularmente delicado, pois se a Coluna 1 recuperar H₂S com teor alto de NH₃, a operação da Unidade de Recuperação de Enxofre, para onde o gás ácido é enviado, ficará comprometida, resultando em emissão de SOx ou redução da carga processada na refinaria. Neste trabalho, Superfícies de Resposta (SR) foram criadas sobre massa de dados de desempenho de duas configurações de UTAA de duas torres, visando desenvolver preditores aptos a gerar estimativas confiáveis da recuperação % de H₂S e do teor de NH₃ no gás ácido a partir de quatro fatores de entrada independentes: razão molar H₂S/NH₃ na água ácida, % molar de NH₃ na água ácida, pressão da Coluna 1 e carga térmica do refervedor da Coluna 1 por mol de água ácida. Modelos de SR produzidos foram analisados estatisticamente para remover parâmetros não significantes e descartar preditores de qualidade inferior.

Palavras-chave: Água Ácida, Torre Esgotadora de H₂S, Retificação a vapor, Superfície de Resposta, H₂S, NH₃

ABSTRACT

KNUST, Carolina Moura. Surface Response analysis for the design of sour water treatment plants. Rio de Janeiro, 2013. Dissertation (MSc in Chemical and Biochemical Processes Technology) – Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The continuous expansion of heavy oil refining associated with more stringent environmental constraints have lead to increases in the inventories of H₂S and NH₃ that shall be correctly processed in refineries. These gases are absorbed into water giving rise to the sour water stream, which is the main aqueous waste of oil refineries. If necessary the Sour Water Treatment Unit (SWTU) can process sour water with two sequential stripper towers: H₂S is separated in the acid gas leaving the top of Column 1, while NH₃ is collected from the top of Column 2; and water, adequate for reuse or disposal, is recovered from the bottom of Column 2. Column 1 has to perform in a narrow range of conditions accomplishing two conflicting targets: high recovery of H₂S and low NH₃ content in the acid gas. The SWTU design is, for this reason, particularly difficult, because if Column 1 recovers H2S with a high content of NH₃, the operation of Sulfur Recovery Unit, which receives the acid gas, will be compromised entailing environmental issues due to SOx emissions or reduction of refinery capacity. In this work, Response Surfaces (RS) were created over a set of data of performance of two SWTU configurations, aiming to develop predictors able to generate reliable estimates of % recovery of H₂S and NH₃ content in acid gas from four independent input factors: sour water H₂S/NH₃ ratio, sour water NH₃ %mol, pressure of Column 1 and reboiler heat duty of Column 1 per mole of sour water. The RS models were statistically analyzed in order to remove non significant terms and to discard predictors of inferior grade.

Keywords: Sour water, H_2S Stripper, Steam rectification, Response surface, H_2S , NH_3

NOMENCLATURAS

NOTAÇÃO MATEMÁTICA

Carga de Água Ácida da UTAA F_{AA} \boldsymbol{F} Fator de entrada em modelo SR

Fator 1: % mol NH₃ em F_{AA} F_1 , y_{NH3}

 F_2 , $R_{H2S/NH3}$ Fator 2: Razão molar H_2S/NH_3 em F_{AA}

Fator 3: Carga térmica do refervedor da Coluna 1 por F_3 , $Q_{REF[1]}$

mol de F_{AA} [kJ/mol] da UTAA

Fator 4: Pressão de topo da Coluna 1 [bar] da UTAA F_4 , $P_{Topo[1]}$

FNúmero de fatores de entrada no modelo SR GEntidade de resposta relacionada a Y via Y=Y(G)

GLGraus de liberdade

k-ésima função contribuinte da SR calculada com o vetor $H_k(x)$

de termos de influência dos fatores de entrada

 $\underline{K} = \left[\underline{X}^{t} \underline{W} \underline{X} \right]^{-1}$ Matriz NP x NP para Análise de Variância de SR

 $K_{i+1,i+1}$ Posição (i+1,i+1) da matriz K acima

N Ordem do modelo SR

N Número de experimentos na malha experimental PDF Normal com expectância μ e variância σ^2 $N(\mu, \sigma^2)$

NPNúmero de parâmetros da SR

O(n)De ordem n

Número de níveis em PLEX fatorial

q=NP-1Escalar relacionado a NP

QCOND Carga Térmica do Condensador Carga Térmica do Refervedor Q_{RFB}

SoS Soma dos quadrados dos resíduos da SR

 S_R^2 Soma dos quadrados ponderados dos resíduos da SR Termo de influência do Fator i na resposta da SR $(x_i(F_i))$ χ_i XMatriz N x NP de termos fatoriais na malha experimental

 Y, \hat{Y} Resposta experimental e predita por modelo SR

 Y_i, \hat{Y}_i Resposta experimental e predita no ponto experimental i Vetores N x 1 de respostas experimentais e preditas

 Y, \hat{Y} sobre a malha experimental

Resposta Recuperação de H₂S [%] no gás ácido da $\hat{Y}_{I} = REC\%_{H2S[I]}$

Coluna 1

Resposta 10³*fração molar de NH₃ no gás ácido da $\hat{Y}_2 = 1000 * y_{DNH3[1]}$

Coluna 1

Fração molar de amônia y_{NH_2}

WMatriz conhecida *N x N* de pesos de experimentos

SÍMBOLOS GREGOS

(1-α)*100%	Nível de confiança em inferência estatística (α =0.1, 0.05, 0.01, etc)	
$oldsymbol{eta}_i$	Parâmetros dos termos de O(1) da SR	
$\boldsymbol{\beta}_{f+i}$	Parâmetros dos termos de O(2) individuais da SR	
eta_{ij}	Parâmetros dos termos de O(2) cruzados da SR	
eta_k	k-ésimo parâmetro da lista de todos os parâmetros da SR	
<u>B</u>	Vetor NP x 1 com todos os parâmetros da SR	
$\delta_{eta_i\%}$	Desvio % de parâmetro i correto relativo ao valor estimado $100*(\beta_i - \hat{\beta}_i)/ \hat{\beta}_i $	
$\delta_{\eta_i\%}$	Desvio % de resposta i correta relativa ao valor estimado $100*(\eta_i - \hat{Y}_i)/\left \hat{Y}_i\right $	
ε	Erro experimental	
χ_{ν}^2	Variável qui-quadrado com $ u$ graus de liberdade	
$\eta_{_i}$	Resposta correta no ponto experimental i	
$\underline{\eta}$	Vetor $Nx\ I$ de respostas corretas sobre a malha experimental	
$\sigma_{arepsilon}^2$	Variância fundamental das respostas dos experimentos	
$\sigma^2_{arepsilon_i}$	Variância da resposta do experimento i	
$\theta \to PDF(\tau)$	Variável θ "segue" distribuição associada à $PDF(\tau)$	
$t_{I-\alpha/2}$	Abscissa t (Student) com $GL=(N-NP)$ e probabilidade $1-\alpha/2$	
$arPhi_{l-lpha}$	Abscissa F (Fisher) com GL =(NP , N - NP) e probabilidade $1-\alpha$	
$\underline{\underline{arxieup}}_{i}^{t}$	Linha $i (1 \times NP)$ da matriz $\underline{\underline{X}}$	

SIGLAS

AA Água Ácida

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

EF Esquema Frio no topo da Coluna 1 de UTAA de duas torres

ELV Equilíbrio Líquido-Vapor

ELV-AA Modelos de ELV para Águas Ácidas

EOS Equação de Estado

EQ Esquema Quente no topo da Coluna 1 de UTAA de duas torres

ETDI Unidade de Tratamento de Efluentes Industriais

FCC Craqueamento Catalítico Fluido

GA Gás Ácido da Coluna 1 de UTAA de duas torres

GAM Gás Amoniacal da Coluna 2 de UTAA de duas torres

GPA Gas Processors Association

HCC Hidrocraqueamento

HDN Hidrodesnitrogenação

HDS Hidrodessulfurização

HDT Hidrotratamento

HETP Altura Equivalente de Estágio Teórico

IC Intervalo de Confiança para valor correto

MDEA Metil-Dietanolamina

MEA Monoetanolamina

MSR Método de Superfície de Resposta

N Nitrogênio

PDF Função Densidade de Probabilidade (probability density function)

PLEX Planejamento de Experimentos

PR EOS Peng-Robinson

RAR Redução/Absorção/Reciclo

RC Região de Confiança de vetor de valores corretos

RSM Response Surface Methodology

S Enxofre

SR Superfície de Resposta

SRK EOS Soave-Redlich-Kwong

UCR Unidade de Coqueamento Retardado

URE Unidade de Recuperação de Enxofre

UTAA Unidade de Tratamento de Águas Ácidas

UTGR Unidade de Tratamento de Gás Residual

1D, 2D, 3D Unidimensional, Bidimensional e Tridimensional

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1 - Comparação entre dois óleos típicos	4
Tabela 2-1 - Contaminantes típicos encontrados nas correntes de água ácida de refinarias o	de
petróleo	9
Tabela 2-2 - Estudos de sistemas de água ácida realizados pelo GPA	15
Tabela 2-3 - Teor de água no gás ácido como função da temperatura do gás	26
Tabela 2-4 - Comparação do custo de investimento no bloco de enxofre	33
Tabela 2-5 - Comparação do custo de investimento no bloco de enxofre considerando o	
impacto da recuperação de enxofre	34
Tabela 3-1 - Condição da corrente de carga	50
Tabela 3-2 - Correntes materiais - esquema duas torres	50
Tabela 3-3 - Correntes de energia - esquema duas torres	50
Tabela 3-4 - Razões de refluxo e vaporização	50
Tabela 3-5 - Perfis de temperatura, pressão e vazão de vapor e líquido da Coluna 1	52
Tabela 3-6 - Perfis de temperatura, pressão e vazão de vapor e líquido da Segunda Torre	52
Tabela 3-7- Tabela comparativa entre a primeira e a segunda torre	53
Tabela 3-8 - Comparação entre os diversos esquemas de topo da esgotadora de H_2S	61
Tabela 4-1 - Teor de NH₃ na carga - níveis selecionados	67
Tabela 4-2 - Relação H ₂ S/ NH ₃ - níveis selecionados	68
Tabela 4-3 - Carga térmica do refervedor / vazão molar da unidade - níveis selecionados	70
Tabela 4-4- Pressão - níveis selecionados	70
Tabela 5-1- Estimativa preliminar de perda de carga para permutadores	75
Tabela 5-2 - Propriedades da água esgotada reciclada	77
Tabela 5-3 - Respostas obtidas nas simulações - Configuração 1	83
Tabela 5-4 - Respostas obtidas nas simulações - Configuração 2	84
Tabela 6-1 - Parâmetros de ajuste das SR O(1) da Resposta Y1 com e sem logaritmo nos	
fatores de entrada	91
Tabela 6-2 - Dados estatísticos das SR O(1) da Resposta Y1 com e sem logaritmo nos fato	res
de entrada	91
Tabela 6-3 - Parâmetros de ajuste das SRs da resposta Y2 com e sem logaritmo nos fatores	s de
entrada	94
Tabela 6-4 - Dados estatísticos dos modelos Lineares da resposta Y2 com e sem logaritmo	nos
fatores de entrada	94
Tabela 6-5 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) para a resposta Y1 - configuração 1	96
Tabela 6-6 – Valores dos parâmetros e teste de significância da SR O(2) completo para a	
Resposta Y1 - Configuração 1	98
Tabela 6-7 - Parâmetros de ajuste e teste de significância da SR O(2) reduzida para a	
Resposta Y1 - Configuração 1	99
Tabela 6-8 - Dados estatísticos dos modelos linear, quadrático completo e quadrático reduz	
da Resposta Y1 - Configuração 1	
Tabela 6-9 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) - Resposta Y2 da Configuração 1	

Tabela 6-10 – Valores dos parâmetros e teste de significância da SR O(2) completa para a	
Resposta Y2 - Configuração 1	. 115
Tabela 6-11 - Dados estatísticos dos modelos linear e quadrático completo da Resposta Y2	<u>'</u> -
Configuração 1	. 116
Tabela 6-12 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) - Resposta Y1 - Configuração 2	. 131
Tabela 6-13 –Parâmetros de ajuste e teste de significância da O(2) completa para a respos	sta
Y1 - Configuração 2	. 132
Tabela 6-14 - Parâmetros de ajuste e teste de significância da SR O(2) reduzida para a	
resposta Y1 - Configuração 2	. 133
Tabela 6-15 - Dados estatísticos dos modelos linear, quadrático completo e quadrático redu	ızido
da resposta Y1 - Configuração 2	. 134
Tabela 6-16 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) linear - resposta Y2 - configuração 2	. 148
Tabela 6-17 – Valores dos parâmetros e teste de significância da SR O(2) completa para a	
Resposta Y2 - Configuração 2	. 149
Tabela 6-18 - Dados estatísticos dos modelos linear e quadrático da Resposta Y2 -	
Configuração 2	. 150

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Inserção das unidades do bloco de enxofre no esquema de refino	8
Figura 2-2 – Valores previstos para a constante de Henry de diferentes contaminantes usano	ob
a equação de estado Peng-Robinson	. 15
Figura 2-3 - Constante de Henry para 0,01% H ₂ S para diferentes teores de NH ₃ usando o	
modelo eletrolítico	. 16
Figura 2-4- Influência da pressão na composição da corrente de gás de topo da torre	
esgotadora de água ácida	. 19
Figura 2-5 - Esquema de Tratamento de Águas Ácidas com uma torre	. 20
Figura 2-6- Esquema de Tratamento de Águas Ácidas com duas torres	. 22
Figura 2-7 - Esquema típico da unidade de recuperação de enxofre com três estágios	
catalíticos	. 27
Figura 2-8 - Exemplo de esquema de Tratamento de Gás Residual (RAR)	. 29
Figura 2-9 - Exemplo de superfície de resposta	. 35
Figura 2-10 - Metodologia para desenvolvimento do modelo usando MSR	. 38
Figura 3-1 - Esquema de processo simplificado com duas torres retificadoras	. 49
Figura 3-2 - Esquema de simulação de duas torres simplificado	. 51
Figura 3-3 - Efeito da variação da carga térmica do refervedor na carga térmica do	
condensador para a torre retificadora de H2S	. 54
Figura 3-4 - Efeito da carga térmica do refervedor sobre a recuperação de H_2S e a razão de	
reciclo considerando temperatura do gás ácido constante	. 55
Figura 3-5 - Efeito da carga térmica do refervedor sobre a recuperação de H2S e a fração de)
amônia no gás ácido para carga térmica do condensador limitada	. 57
Figura 3-6 - Torre Esgotadora de H ₂ S - Esquema A	. 58
Figura 3-7 – Torre Esgotadora de H ₂ S - Esquema B	. 59
Figura 3-8 - Torre Esgotadora de H ₂ S - Esquema C	. 59
Figura 3-9 - Torre Esgotadora de H ₂ S - Esquema D	. 60
Figura 3-10 - Torre Esgotadora de H ₂ S - Esquema E	. 60
Figura 3-11 - Torre Esgotadora de H ₂ S - Configuração 1	. 63
Figura 3-12 - Torre Esgotadora de H_2S - Configuração 2	. 64
Figura 4-1 - Efeito da carga térmica do refervedor na recuperação de H2S	. 69
Figura 5-1 - Esquema de simulação - Configuração 1	. 73
Figura 5-2 - Esquema de simulação - Configuração 2	. 74
Figura 5-3- Efeito da temperatura de topo da torre no teor de NH3 no GA	. 78
Figura 5-4 - Efeito da temperatura de topo da torre na vazão de reciclo de água esgotada e r	าล
carga térmica do refervedor	. 79
Figura 5-5 - Configuração 1 - Efeito do número de estágios sobre a carga térmica: para	
diferentes: (a) pressões; (b) relações molares H_2S/NH_3 ; (c) % molar de NH_3 na carga	. 81
Figura 5-6 - Efeito do número de estágios sobre a carga térmica para diferentes teores de	
amônia na carga (Configuração 2)	. 82

Figura 5-7 - Efeito dos fatores de entrada sobre as respostas para a Configuração 1: (a)
concentração de NH_3 na carga; (b) relação molar H_2S/NH_3 ; (c) carga térmica; (d) pressão 88
Figura 5-8 - Efeito dos fatores de entrada sobre as respostas para a Configuração 2: (a)
concentração de NH ₃ na carga; (b) relação molar H ₂ S/NH ₃ ; (c) carga térmica; (d) pressão 89
Figura 6-1 - (a) Valor Predito x Observado SR pura; (b) Valor Predito x Observado SR com
logaritmo;92
Figura 6-2: (a) Histograma de resíduos SR pura; (b) Histograma de resíduos SR com logaritmo-
93
Figura 6-3 - (a) Valor Predito x Observado SR pura; (b) Valor Predito x Observado SR com
logaritmo94
Figura 6-4 - (a) Histograma de resíduos SR pura; (b) Histograma de resíduos SR com logaritmo
Figura 6-5 - Comparação resposta estimada x resposta observada - Resposta Y1 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido
Figura 6-6 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y1 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido
Figura 6-7 - Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos - Resposta Y1 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido
Figura 6-8 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas - Resposta Y1 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido
Figura 6-9 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas - Resposta Y1 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido
Figura 6-10 - Histograma de resíduos - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2)
completo; (c) SR O(2) reduzido
Figura 6-11 - Resposta Y1 - Configuração 1 - Matriz variância-covariância dos parâmetros
estimados do modelo quadrático reduzido108
Figura 6-12 - Resposta Y1 – Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valores
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4 109
Figura 6-13 - Resposta Y1 – Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valores
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4 110
Figura 6-14 - Resposta Y1 – Configuração 1: Superfície de resposta multinível e superfícies de
confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F2 e
F4
Figura 6-15 - Região 3D de Confiança 95 % dos parâmetros corretos do modelo selecionado
para a resposta Y1 da Configuração 1: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_2 , β_3 e β_4 ; (c) β_5 , β_6 e β_7 113
Figura 6-16 - Comparação resposta prevista x resposta observada - Resposta Y2 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo
Figura 6-17 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y2 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo
Figura 6-18 - Limite relativo de confiança 95% dos parâmetros corretos - Resposta Y2 -
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

Figura 6-19 - Limite absoluto de confiança 95% dos parâmetros corretos - Resposta Y2 -	
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo	121
Figura 6-20 - Limite relativo de confiança 95% das respostas corretas - Resposta Y2 -	
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo	122
Figura 6-21 - Limite absoluto de confiança 95% das respostas corretas - Resposta Y2 -	
Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo	123
Figura 6-22 — Histograma de resíduos - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR	
O(2) completo	124
Figura 6-23 - Resposta Y2 - Configuração 1 - Matriz variância-covariância dos parâmetros	
estimados para o modelo quadrático completo	125
Figura 6-24 - Resposta Y2 – Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valor	res
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4	127
Figura 6-25 - Resposta Y2 – Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valor	res
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4	128
Figura 6-26 - Resposta Y2 - Configuração 1: Superfície de resposta multinível e superfícies	de
confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F	
F4	129
Figura 6-27 - Resposta Y2 – Configuração 1: Região 3D de confiança 95 % dos parâmetros	i
corretos: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_3 , β_4 e β_5 ; (c) β_4 , β_5 e β_6	130
Figura 6-28 - Comparação resposta estimada x resposta observada - Resposta Y1 -	
Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida	135
Figura 6-29 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y1 -	
Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida	137
Figura 6-30 - Limite relativo de confiança 95% dos parâmetros - Resposta Y1 - Configuração	o 2:
(a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida	138
Figura 6-31 – Limite relativo de confiança 95% das respostas - Resposta Y1 - Configuração	2:
(a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida	139
Figura 6-32 – Limite absoluto de confiança 95% das respostas - Resposta Y1 - Configuraçã	
(a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida	140
Figura 6-33 – Histograma de resíduos - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR	
O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida	141
Figura 6-34 Resposta Y1 - Configuração 2: Matriz variância-covariância dos parâmetros	
estimados para o modelo quadrático reduzido	
Figura 6-35 - Resposta Y1 – Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valor	res
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4	144
Figura 6-36 - Resposta Y1 – Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valor	res
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4	145
Figura 6-37 - Resposta Y1 – Configuração 2: Superfície de resposta multinível e superfícies	de
confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F	⁻ 2 e
F3.	146

Figura 6-38 - Resposta Y1 – Configuração 2: Região 3D de Confiança 95 % dos parâmetros
corretos do modelo: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_4 , β_5 e β_6 (c) β_5 , β_6 e β_7
Figura 6-39 - Comparação resposta prevista x resposta observada - Resposta Y2 -
Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa
Figura 6-40 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y2 -
Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa
Figura 6-41 - Limite relativo de confiança 95% dos parâmetros corretos - Resposta Y2 -
Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa
Figura 6-42 - Limite relativo de confiança 95% das respostas - Resposta Y2 - Configuração 2:
(a) linear; (b) quadrático completo
Figura 6-43 - Limite absoluto de confiança 95% das respostas corretas - Resposta Y2 -
Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa
Figura 6-44 – Histograma de resíduos - Resposta Y2 - Configuração 2: SR O(1); (b) SR O(2)
completa
Figura 6-45 - Resposta Y2 - Configuração 2: Matriz variância-covariância dos parâmetros
estimados para o modelo quadrático completo
Figura 6-46 - Resposta Y2 – Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valores
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4 159
Figura 6-47 - Resposta Y2 – Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valores
experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4 160
Figura 6-48 - Resposta Y2 – Configuração 2: Superfície de resposta multinível e superfícies de
confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F4; (b) F3 e
F2
Figura 6-49 - Resposta Y2 – Configuração 2: Região 3D de Confiança 95 % dos parâmetros
corretos: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_3 , β_4 e β_5 ; (c) β_4 , β_5 e β_6

<u>1 II</u>	NTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização e motivação	3
1.2	Estrutura da dissertação	5
<u>2</u> R	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas	8
2.1.1	Processo de Retificação a Vapor	12
2.1.2	Modelagem de Processo	14
2.1.3	Simulador de Processos	18
2.1.4	Esquemas de Tratamento de Águas Ácidas	18
2.1.5	Qualidade dos produtos gerados	23
2.2	Bloco de Enxofre	26
2.2.1	Recuperação de H₂S	26
2.2.2	Processamento da amônia segregada	30
2.2.3	Aspectos Econômicos	30
2.3	Superfícies de Resposta	34
2.3.1	Modelos Matemáticos	39
2.3.2	Análise estatística da adequabilidade do modelo	44
<u>3</u> <u>N</u>	METODOLOGIA	47
3.1	Análise do Esquema de Tratamento de Águas Ácidas com Duas Tor	rres 48
3.2	Análise da Torre Esgotadora de H ₂ S: Seleção de Configurações par	
•	posição de Superfície de Resposta	54
3.2.1	Configurações da torre esgotadora de H₂S	57
3.2.2	Configurações selecionadas	62
3.3 supe	Metodologia para a realização dos experimentos e proposição de erfície de resposta para projeto de torre esgotadora de H ₂ S	64
4 S	SELEÇÃO DAS RESPOSTAS E DOS FATORES DE ENTRADA E SI	EUS
NÍVE		66
4.1	Fatores de Entrada	67
4.1.1	Concentração de NH₃ na carga (F₁)	67
4.1.2	Relação H₂S/NH₃ na carga (<i>F₂</i>)	68

4.1.3	Carga térmica do refervedor (F ₃)	68
4.1.4	Pressão (F ₄)	70
4.1.5	Número de estágios teóricos	71
4.2	Respostas	71
4.2.1	Recuperação de H ₂ S (Y ₁)	71
4.2.2	Teor de Amônia no Gás Ácido (Y ₂)	71
<u>5</u> B	ATERIAS DE SIMULAÇÃO PARA CALIBRAÇÃO DOS PREDITO	RES
<u>DAS</u>	SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	72
5.1	Premissas adotadas na elaboração dos esquemas de simulação	75
5.1.1	Perda de carga em torres e permutadores	75
5.1.2	Temperatura da corrente de carga da Coluna 1	76
5.1.3	Água esgotada reciclada	76
5.1.4	Temperatura do gás ácido	77
5.1.5	Temperatura do gás de topo da torre	77
5.1.6	Número de estágios teóricos	79
5.2	Resultados das baterias de simulação	83
5.2.1	Configuração 1	83
5.2.2	Configuração 2	84
5.3	Análise dos resultados	86
<u>6</u> P	ROPOSIÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS E COMPARAÇÃO	
EST.	ATÍSTICA DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA GERADAS	90
6.1	Avaliação do uso da função logarítmica no fator de entrada	90
6.1.1	Resposta Y1: Recuperação de H2S	91
6.1.2	Resposta Y2: Teor de NH3 no gás ácido	93
6.2	Determinação dos parâmetros e comparação das SRs	96
6.2.1	Configuração 1 (EF)	96
6.2.2	Configuração 2 (EQ)	131
<u>7</u> <u>C</u>	ONCLUSÃO	163
<u>REF</u>	ERÊNCIAS	166

1 INTRODUÇÃO

Correntes de Águas Ácidas (AA) são correntes aquosas geradas em diversas etapas do refino de petróleo. Durante o processamento, essas correntes absorvem H₂S e NH₃, além de outros contaminantes solúveis na fase aquosa. Essas correntes constituem o principal rejeito aquoso das refinarias, sendo tratadas nas Unidades de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) para recuperação de H₂S, NH₃ e água passível de ser reutilizada ou descartada de acordo com padrões ambientais (WEILAND; HATCHER, 2012b).

As UTAAs podem ser configuradas com uma ou duas torres esgotadoras em série. No caso de UTAA com duas torres, a Coluna 1, denominada torre esgotadora de H₂S, é usada para remover a maior parte do H₂S da água ácida; enquanto a Coluna 2, chamada de torre esgotadora de NH₃, é responsável pela remoção do H₂S residual e do NH₃, recuperando água de fundo atendendo a padrões de descarte e/ou reuso (BRITO et al, 2011)..

O produto de topo da Coluna 1 é o Gás Ácido (GA), rico em H₂S, que é enviado a uma Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) para conversão do H₂S a enxofre elementar. Caso essa corrente contenha altos teores de amônia e seja enviada para uma URE sem capacidade de processar amônia, ou ainda para um ponto de uma URE com processamento de NH₃ mas onde não seja possível destruir esse contaminante, o NH₃ não convertido irá se depositar na forma de sais de amônio nos pontos frios da unidade, intensificando o processo corrosivo e aumentando a perda de carga na unidade, o que pode acarretar em parada da URE.

A Coluna 1 é o ponto crítico da UTAA, sendo responsável pelo cumprimento de duas metas conflitantes das três metas que devem ser atingidas pela UTAA: alta recuperação % de H_2S ($REC\%_{H2S[I]}$) e baixo teor de NH_3 ($y_{DNH3[I]}$) no gás ácido da Coluna 1. A terceira meta corresponde a um baixo teor de NH_3 na água de fundo da Coluna 2.

A faixa de condições que garantem a separação bem sucedida na Coluna 1 é estreita; ou seja, existe uma faixa de carga térmica do refervedor limitada onde é possível manter a recuperação de H₂S sem arraste significativo de amônia no gás ácido. O NH₃ deve ser majoritariamente separado do H₂S na

Coluna 1, deixando a coluna pela água amoniacal de fundo. Assim, dado um certo número de estágios na Coluna 1, há uma faixa de valores combinados de pressão de topo $(P_{Topo[1]})$ e a relação carga térmica do refervedor/vazão de carga $(Q_{REF[1]} = \dot{Q}_{REF[1]} / F_{AA})$ da Coluna 1 onde é possível manter alta recuperação % de H₂S sem arraste significativo de NH₃ no GA. A forma e a extensão do domínio de viabilidade de $(P_{Topo[1]}, Q_{REF[1]})$ para a UTAA depende razoavelmente de outros dois números que traduzem a condição composicional da água ácida: a Razão Molar H₂S/NH₃ em F_{AA} $(R_{H2S/NH3})$ e a % Molar de NH₃ em F_{AA} (y_{NH3}) .

Há, portanto, quatro fatores independentes que regulam as respostas – $REC\%_{H2S[1]}$ e $y_{DNH3[1]}$ – de separação da Coluna 1 da UTAA. A compreensão acerca da manipulação dos fatores independentes $(R_{H2S/NH3}, y_{NH3}, Q_{REF[1]}, P_{Topo[1]})$ para enquadrar essas respostas é muitas vezes difícil, ficando o projeto destas unidades dependente de haver conhecimento empírico adquirido por operadores experientes da unidade.

O objetivo dessa dissertação consistiu em propor um modelo empírico capaz de reproduzir o padrão de resposta de $REC\%_{H2S[1]}, y_{DNH3[1]}$ a partir dos quatro fatores de entrada eleitos (sob números fixos de estágios), considerados as variáveis independentes mais significativas no desempenho da Coluna 1 de UTAA, a saber: razão molar H_2S/NH_3 na água ácida, %mol de NH $_3$ na água ácida, carga térmica do refervedor de fundo por mol de carga da Coluna 1 e pressão de topo da Coluna 1 ($R_{H2S/NH3}, y_{NH3}, Q_{REF[1]}, P_{Topo[1]}$).

Neste cenário, o Método de Superfícies de Resposta (MSR) foi utilizado nesta dissertação para obter funções lineares ou quadráticas que possam expressar a dependência entre as respostas e os quatro fatores independentes. Foram propostos vários modelos de Superfície de Resposta (SR) lineares e quadráticos, que foram testados e analisados estatisticamente, de forma a se obter um modelo que melhor representa as respostas $REC\%_{H2SIII}, y_{DNH3III}$.

1.1 Contextualização e motivação

O aumento da utilização de petróleos pesados tem levado ao processamento de quantidades cada vez maiores de enxofre e nitrogênio, já que quanto mais pesado o petróleo, maior tende a ser o teor de compostos sulfurados e nitrogenados (SANTOS, 2006).

Durante o processamento do petróleo, parte dos compostos sulfurados é convertida em gás sulfídrico, enquanto parte dos nitrogenados é convertida em amônia. Esses compostos são separados dos derivados seja por migrarem para a fase aquosa do processo, gerando a corrente conhecida como água ácida (AA), ou seja por captura com aminas, gerando gás ácido (GA) rico em H₂S, ou ainda por conversão química com soda cáustica.

Simultaneamente, o aumento das restrições ambientais resultou na exigência de combustíveis com menores teores de enxofre, sendo que as especificações dos combustíveis no Brasil vêm seguindo a tendência mundial de expressiva redução do teor desse contaminante.

O hidrotratamento (HDT) é atualmente o principal processo utilizado para dessulfurizar combustíveis, permitindo sua adequação às exigências governamentais. Este processo consiste no tratamento de frações de petróleo por reações com H₂ a altas pressões e temperaturas. Além da remoção de enxofre, o hidrotratamento também permite adequar outras propriedades dos derivados, como teor de cetano no diesel, tendo por isso, grande uso em um momento em que processos de conversão são usados para aumentar o rendimento em frações nobres do petróleo pesado processado.

Os processos de hidrodessulfurização (HDS) geralmente demandam condições de pressão е temperatura menores do de que os hidrodesnitrogenação (HDN). No entanto, à medida que as exigências de remoção de enxofre tornam necessário o uso de condições mais severas para obtenção da eficiência de remoção requerida, também torna-se mais intenso o processo de HDN, aumentando a geração de NH₃ concomitantemente com a de H₂S. Outra contribuição para o aumento da geração de NH₃ reside no fato de que muitos dos petróleos descobertos recentemente possuem teores de nitrogênio superiores aos de óleos tradicionalmente processados, estando os nitrogenados compostos concentrados principalmente nos cortes correspondentes ao querosene e diesel (PERISSÉ, 2007).

O gás ácido gerado nas unidades de tratamento de gases de processo e nas UTAAs é encaminhado para conversão do H₂S existente em compostos que possam ser dispostos ou comercializados, como enxofre elementar. Essas unidades podem ser capazes de processar também toda ou parte do NH₃ presente nessa corrente.

O petróleo brasileiro apresenta uma particularidade quando comparado aos petróleos mais comumente utilizados no mundo: o teor de N no óleo nacional tende a ser superior ao da média mundial. Na Tabela 1-1, comparamse dois petróleos típicos, um nacional (Marlim) e outro importado (Árabe Leve), sendo observado que o teor de N no óleo nacional chega a cinco vezes o do óleo importado, enquanto o teor de S de Marlim não passa de 46% do correspondente importado.

Tabela 1-1 - Comparação entre dois óleos típicos (Fonte:adaptado de SANTOS, 2006)

Óleo	Nacional	Importado
Características	Marlim	Árabe Leve
S (% peso)	0,75	1,63
N (% peso)	0,45	0,09
Relação S/N (molar)	0,73	7,95

Essa particularidade faz com que os gases ácidos gerados a partir do processamento de petróleo nacional possam ter até 55% de NH₃ em sua composição (RAMESHNI, 2012a).

A amônia se concentra principalmente na corrente de água ácida, sendo observados apenas pequenos teores de NH₃ no gás ácido esgotado na seção de regeneração de unidades de tratamento com aminas.

Caso seja necessário processar o NH₃ e o H₂S separadamente, a UTAA deve ser projetada com duas torres esgotadoras em série. O gás de topo da Coluna 1 será composto basicamente de H₂S, enquanto que o gás de topo da Coluna 2 será composto principalmente por amônia (CHEVRON, 2012).

O processo de esgotamento da água ácida usando duas torres foi originalmente desenvolvido pela Chevron, com o nome de Processo WWT, estando disponível comercialmente desde 1966. O processo já foi utilizado para tratar correntes de água ácida com teores de H₂S entre 0,3 e 6,0% p/p e de NH₃ entre 0,3 e 10,4% p/p (CHEVRON, 2012). O alto teor de N nos crus

refinados no Brasil fez com que UTAAs de duas torres sejam bastante disseminadas no país.

As principais especificações da UTAA são: (i) recuperação % de H₂S; (ii) teor de NH₃ no gás ácido e (iii) teor de NH₃ na água tratada. A primeira especificação visa reduzir as emissões de SOx, já que o H₂S não recuperado na Coluna 1 será removido no topo da Coluna 2, de onde poderá seguir para o Conversor de Amônia, que é o equipamento responsável por converter o NH₃ em N₂. O H₂S presente na corrente enviada para o Conversor será convertido a SOx. Já a segunda especificação visa garantir a confiabilidade da URE, evitando a deposição de sais de amônio ao longo da URE. Por último, a terceira especificação garante a confiabilidade do tratamento biológico usado na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI), responsável pelo tratamento final da água, permitindo seu descarte no meio ambiente.

A principal dificuldade na UTAA de duas torres é garantir altas remoções de H₂S sem resultar em altos teores de NH₃ no gás ácido, o que poderia causar problemas operacionais sérios na URE. A alta recuperação de H₂S concomitante com baixa recuperação de NH₃ no topo da Coluna 1 da UTAA constitui um par de metas conflitantes, fazendo com que a faixa operacional da Coluna 1 seja consideravelmente estreita, e, portanto, sem muitas margens para acomodar manobras de processo ou modificações das bases de projeto.

1.2 Estrutura da dissertação

Essa dissertação foi estruturada da seguinte forma: a revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2 foi dividida em três partes. A primeira parte aborda a geração, composição e tratamento da corrente de água ácida, assim como a modelagem geralmente empregada para esse sistema. Para contextualizar a UTAA na refinaria, a segunda parte do Capítulo 2 traz informações sobre o Bloco de Enxofre, que é o conjunto de unidades onde a UTAA se insere e que tem influência direta no esquema de tratamento adotado. Nessa seção também são abordados os aspectos econômicos que podem influenciar na escolha do esquema do Bloco de Enxofre. A última parte deste capítulo apresenta uma revisão sobre o Método de Superfície de Resposta,

que será usado no tratamento dos dados e na proposta de modelos empíricos para as duas principais respostas da Coluna 1 da UTAA de duas torres.

O Capítulo 3 apresenta um comparativo entre as duas colunas que compõem a UTAA de 2 torres e os esquemas de processamento da Coluna 1 que serão tratados e avaliados com o MSR, juntamente com a metodologia de levantamento de dados para ajuste dos modelos de SR.

No Capítulo 4 são apresentados os fatores independentes de entrada (*input*) e as respostas de saída (*output*) para construção de SRs. São apresentados ainda os níveis de intensidade adotados para programação da malha de fatores de entrada.

O Capítulo 5 traz o planejamento de pseudo-experimentos, as premissas adotadas na elaboração do esquema de simulação e os resultados da bateria de simulações conduzidas com este planejamento.

No Capítulo 6 são avaliados estatisticamente os modelos lineares e quadráticos para as respostas selecionadas, visando a determinar qual deles é o melhor em termos de desempenho no sistema estudado.

Por fim, o Capítulo 7 apresenta as conclusões e propostas para futuros trabalhos, seguindo-se a seção com a lista de referências bibliográficas citadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A tendência mundial é de aumento do processamento de petróleos pesados e também da conversão das frações mais pesadas em produtos nobres, como GLP, gasolina, diesel e querosene. Independentemente da tecnologia aplicada durante o refino, compostos de enxofre serão convertidos a H₂S e compostos nitrogenados a NH₃, compostos estes que devem ser removidos do processamento (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010; QUINLAN; HATI, 2010).

Devido a restrições ambientais, o H₂S gerado durante as etapas de refino do petróleo não pode ser queimado, já que isso geraria SOx, que é um poluente regulado. Dessa forma, utilizam-se processos que permitam a conversão do H₂S em produtos comercializáveis posteriormente. A rota comumente utilizada pelas refinarias consiste na conversão do H₂S a enxofre elementar através do processo Claus (RAMESHNI, 2013).

O conjunto de unidades responsáveis pelo processamento de NH₃ e de H₂S nas refinarias recebe o nome de Bloco de Enxofre. Tipicamente ele pode incluir unidades de tratamento com aminas para remoção de H₂S, UTAAs, UREs e unidades de tratamento de gás residual (UTGR) além de sistemas de desgaseificação e de estocagem de enxofre (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010).

Como mostrado na Figura 2-1, a UTAA remove o H₂S e o NH₃ da água ácida, permitindo seu reuso ou descarte via ETDI. A UTAA pode produzir uma única corrente com NH₃ e H₂S, ou duas correntes independentes, a primeira rica em H₂S e com traços de NH₃ e outra rica em NH₃ com H₂S residual, dependendo da configuração adotada (QUINLAN; HATI, 2010).

A UTAA tem forte contexto ambiental, o que faz com que à medida que as exigências ambientais se intensifiquem, sua importância no parque de refino aumente. Em outras palavras, a UTAA é fundamental para garantir os níveis de abatimento necessários, tanto nos efluentes hídricos quanto nos gasosos. Isso faz com que seja fundamental entender, projetar, controlar e otimizar corretamente o processo de tratamento de águas ácidas, garantindo-se a observância das legislações ambientais (LEE et al, 2002).

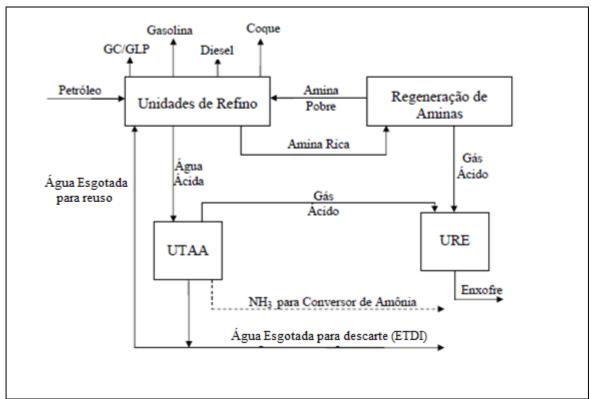


Figura 2-1 - Inserção das unidades do bloco de enxofre no esquema de refino (Fonte: QUINLAN; HATI, 2010)

Quando o gás ácido da Coluna 1 da UTAA apresenta altos teores de NH₃, podem existir razões técnicas e econômicas para não enviar este gás à URE, tais como dificuldades para destruição da NH₃, aumento da formação de sais de amônio e perda de eficiência na conversão do H₂S a S. Entre as razões econômicas, podem ser listadas o aumento do tamanho dos equipamentos, além de equipamentos adicionais que possam ser necessários para garantir a recuperação de H₂S na URE (QUINLAN; HATI, 2010).

2.1 <u>Unidade de Tratamento de Águas Ácidas</u>

Água ácida (em inglês sour water) é a denominação comumente dada a correntes aquosas que tiveram contato íntimo com correntes de processamento do petróleo. Essas correntes são geradas pela injeção direta de água ou ainda pela condensação de vapor d'água injetado durante as etapas de refino (BRITO et al, 2011). Esta corrente é o principal efluente aquoso gerado nas refinarias de petróleo (ESTADOS UNIDOS, 2004).

Devido ao íntimo contato com as correntes de processo, essas correntes se apresentam com espécies solúveis na fase aquosa, em especial H₂S e NH₃, que constituem seus principais contaminantes, juntamente com CO₂, cloretos,

cianetos, oxigênio, fenóis e ácidos orgânicos. Correntes de água ácida tendem ainda a apresentar arraste de hidrocarbonetos, já que são separadas do processo através do uso de controladores de interface água-óleo (BRITO et al, 2011).

Quase todas as etapas do refino de petróleo geram correntes de águas ácidas, sendo os principais contribuintes: (i) destilação atmosférica; (ii) destilação a vácuo; (iii) craqueamento catalítico fluido (FCC); (iv) coqueamento retardado (UCR); (v) hidrocraqueamento (HCC); e (vi) hidrotratamento (HDT) (WEILAND; HATCHER, 2012b; ADDINGTON et al, 2013). Outras fontes de água ácida são correntes aquosas drenadas de: (i) tanques de armazenamento de derivados; (ii) vaso de *blowdown* do sistema de tocha; (iii) topo de regeneradoras de unidades de aminas; e (iv) seções de resfriamento por contato direto da UTGR (WEILAND; HATCHER, 2012b). A Tabela 2-1 apresenta os contaminantes típicos para as principais correntes de água ácida de refinarias de petróleo.

Tabela 2-1 - Contaminantes típicos encontrados nas correntes de água ácida de refinarias de petróleo

Processo	Contaminantes
Destilação	H ₂ S, NH ₃ , sólidos, cloretos, mercaptans e fenóis
FCC	H ₂ S, NH ₃ , sólidos, cloretos, mercaptans e fenóis
Reforma Catalítica	H ₂ S, NH ₃ , sólidos e mercaptans
Dessalgação	H ₂ S, NH ₃ , sais, metais e fenóis
HCC	H ₂ S, NH ₃ e sólidos
Coqueamento Retardado	H₂S, NH₃ e sólidos
HDT	H ₂ S, NH ₃ e sólidos

O aumento da demanda por hidrotratamento de derivados de petróleo para atender a especificações ambientais cada vez mais restritivas vem elevando a geração de água ácida a partir dessas unidades. À medida que se eleva a remoção de enxofre para atender às especificações, maior se torna a remoção de nitrogênio, aumentando a geração de NH₃, resultando em aumento da concentração desse composto na água ácida gerada na refinaria (ARMSTRONG, 1996).

A água ácida pode ser classificada em fenólica ou não fenólica, dependendo de sua origem. A água não fenólica é produzida em unidades de HDT/Hidrocraqueamento (HCC), contendo basicamente NH₃, H₂S e traços de CO₂. Após a remoção dos contaminantes, ela pode ser reutilizada como água de lavagem nas próprias unidades de HDT/HCC, ou enviada para a lavagem de gases das áreas frias da Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) ou da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) ou ainda para a seção de dessalgação de petróleo (WEILAND; HATCHER, 2012b).

Já a água fenólica é gerada nas demais unidades e além de H₂S, CO₂ e NH₃, podem conter outros contaminantes que podem causar problemas caso sejam reutilizados em outras unidades, tais como fenóis, cloretos, cianeto e sódio, entre outros (WEILAND; HATCHER, 2012b; GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010). Ou seja, a reutilização desse tipo de água deve ser avaliada cuidadosamente, uma vez que o objetivo da UTAA é basicamente remover H₂S e NH₃, além de CO₂, permanecendo os demais contaminantes na água tratada. A água tratada fenólica geralmente é totalmente reutilizada, sendo encaminhada principalmente para a dessalgadora, onde o contato com o cru permite que os compostos fenólicos migrem para o petróleo, reduzindo o teor de fenóis que seriam enviados para a ETDI, que apresenta limitação a esse composto (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010; ADDINGTON et al, 2013).

A composição da água ácida varia muito em função tanto do processo gerador quanto do petróleo processado. Quanto maior o teor de compostos de S e N presentes no petróleo, maior será a concentração de H₂S e NH₃ nas correntes de água ácida geradas nos diferentes processos. Comparando os processos existentes nas refinarias, o que gera a corrente de água ácida com maiores teores de H₂S e NH₃ é o HDT/HCC, justamente por sua característica de hidrogenar compostos sulfurados e nitrogenados produzindo H₂S e NH₃, que migram em grande parte para a fase aquosa (BRITO et al, 2011).

Os teores de H₂S e de NH₃ na água ácida podem variar de traços até acima de 1%p/p. A solubilidade do H₂S na água está diretamente relacionada à presença de NH₃, de forma que a % molar de H₂S em geral é inferior à de NH₃, exceto em águas ácidas muito diluídas, onde o teor de H₂S pode ser ligeiramente superior (WEILAND; HATCHER, 2012b; WEILAND; HATCHER, 2012a). Tipicamente, observa-se uma razão molar H₂S/NH₃ entre 0,6 e 1,0 na corrente de água ácida combinada (WEILAND; HATCHER, 2012b).

A amônia é uma base fraca capaz de ser monoprotonada. Em soluções aquosas, ela formará íons amônio por protonação em equilíbrio $NH_3 + H_3O^+ \leftrightarrow NH_4^+ + H_2O$. As reações químicas envolvendo NH_3 e H_2S em água sempre produzem espécies iônicas. Na análise de reações em equilíbrio em água, não devem ser considerados sais como bissulfeto de amônio, pois enquanto em solução, as espécies existem como íons e não como sais (WEILAND; HATCHER, 2012b).

As reações que ocorrem quando H_2S se dissolve em água são as mesmas que ocorrem em qualquer sistema aquoso de aminas primárias ou secundárias. A diferença do NH_3 para as aminas é que a primeira é muito mais volátil (WEILAND; HATCHER, 2012b). As seguintes reações na Eq. (2-1) podem ser descritas quando H_2S e NH_3 estão presentes simultaneamente em água (LEE et al, 2002):

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \tag{2-1a}$$

$$H_2S + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HS^- \tag{2-1b}$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-}$$
 (2-1c)

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \tag{2-1d}$$

A presença de NH₃ desloca as reações de dissolução do H₂S para a direita, já que o NH₃ funciona como um reservatório de prótons. A NH₃, que é o componente reativo do solvente, é volátil, mas na presença de uma fase gasosa com H₂S, será continuamente absorvida enquanto houver protonação decorrente da absorção simultânea de H₂S. Esse comportamento explica o fato de que a solubilidade dos dois componentes juntos é muitas vezes maior do que a solubilidade dos mesmos isoladamente, praticamente não existindo limite para a solubilidade conjunta do H₂S e da NH₃ na água (WEILAND; HATCHER, 2012a).

O teor de NH₃ na água ácida é determinada pelas condições de processo das unidades geradoras e pode ser muito dependente do licenciador da unidade e do petróleo sendo processado (WEILAND; HATCHER, 2012a).

2.1.1 Processo de Retificação a Vapor

A principal tecnologia usada em refinarias para o tratamento de água ácida consiste na UTAA com retificação a vapor. Nesse processo, é usado injeção de vapor ou vapor gerado através de um refervedor para deslocar o equilíbrio nas reações (2-1) no sentido da fase vapor (para a esquerda), através do aumento de temperatura e abaixamento da pressão parcial dos contaminantes voláteis. Isto volatilizará o H₂S e a amônia da fase aquosa (WEILAND; HATCHER, 2012b). A água tratada, denominada água esgotada, é tradicionalmente chamada nas refinarias de água retificada (BRITO et al, 2011).

O vapor de retificação funciona como um solvente gasoso usado para remover e carrear o NH₃ e o H₂S presentes na água. O fornecimento de calor à torre tem como função aquecer a carga de água ácida até a vaporização, gerando assim vapor de retificação que irá deslocar as reações químicas e diminuir a pressão parcial do H₂S e do NH₃ na fase gasosa, levando à vaporização dos mesmos (WEILAND; HATCHER, 2012b).

Esse processo é muito parecido com o esgotamento de gás ácido na regeneração de aminas. As principais diferenças são que no esgotamento da água ácida não existe necessidade de manter-se o inventário de água constante, já que não se trata de um sistema fechado como no tratamento com aminas. Analogamente, não há risco de degradação do solvente provocada por temperatura excessiva no refervedor, já que o NH₃ não é passível de degradação como as aminas o são. Como não existe preocupação em manter o inventário de água, pode ser usado vapor vivo no esgotamento, isto é, vapor injetado diretamente no fundo da torre. Esse vapor contribuirá para o aumento do volume de água esgotada efluente da UTAA e cujo excedente será encaminhado para a ETDI, sendo por isso seu uso recomendado somente quanto o refervedor estiver fora de operação (WEILAND; HATCHER, 2012b).

O processo tem efeito sobre os eletrólitos fracos e voláteis, tipicamente H₂S, NH₃ e CO₂. Os teores de NH₃ e H₂S na água esgotada variam muito do local onde a unidade está instalada e também do destino que será dado a esta corrente. Os teores de NH₃ costumam variar entre 30 e 80 ppm, enquanto os de H₂S, que é mais facilmente removido, geralmente estão abaixo de 10 ppm (WEILAND; HATCHER, 2012a).

Na água ácida fenólica existem compostos ácidos orgânicos e inorgânicos não voláteis que funcionam como precursores de sais termicamente estáveis. A amônia é convertida à forma protonada na presença de tais ácidos, não sendo possível esgotá-la porque o sal termicamente estável, resultante da protonação, é totalmente não volátil e não pode ser removido pelo vapor. Nesses casos, deve ser usada uma base forte para deslocar o pH à uma faixa onde o íon amônio possa retornar à condição de NH₃, permitindo seu esgotamento. A base comumente utilizada é NaOH, que desloca o equilíbrio formando sais estáveis com os ácidos orgânicos. A soda cáustica deve ser injetada em um ponto da torre em que o H₂S já tenha sido esgotado e o NH₃ seja o único contaminante remanescente volátil no líquido, do contrário, o H₂S será fixado à água (WEILAND; HATCHER, 2012a). Nas UTAAs onde é previsto reciclo de água tratada da Coluna 2 para a Coluna 1, a injeção de soda não é recomendada, já que ela pode ocasionar a fixação do H₂S na água, impedindo sua remoção.

A especificação do teor de NH₃ na água tratada afeta a altura da Coluna da UTAA usada para esgotar esse contaminante, já que devido a sua grande afinidade por água, é necessário um grande número de estágios de equilíbrio para atingir determinadas especificações (QUINLAN; HATI, 2010).

O fato do H₂S possuir menor afinidade pela água do que o NH₃ significa que para uma certa pressão, é possível que seja usada uma carga térmica no refervedor da coluna 1 da UTAA que permita esgotar seletivamente o H₂S, sem resultar em grande teor de NH₃ no gás produzido. Dada uma determinada carga térmica, o aumento da pressão da coluna resultará em menores teores de NH₃ no gás de topo. Isso permite que seja adotada uma configuração utilizando duas torres que possibilita separar H₂S e NH₃ em correntes gasosas distintas quando for necessário processá-los separadamente (BRITO et al, 2011).

A opção por gerar uma ou duas correntes gasosas na UTAA está relacionada ao processo ao qual se dirigem essas correntes. Quando o processo seguinte possui limitações no teor de NH₃, a solução é utilizar unidades com duas torres, encaminhando a corrente de gás ácido da Coluna 1 para UREs, enquanto que a corrente de gás amoniacal de topo da Coluna 2 é encaminhada para unidades de purificação de NH₃ ou conversão desta a N₂ para descarte atmosférico (BRITO et al, 2011; QUINLAN; HATI, 2010).

A qualidade da água esgotada produzida na UTAA não é impactada pelo esquema de esgotamento adotado, o qual é selecionado apenas em função do destino dado ao gás ácido produzido. Para instalações em terra, como refinarias, existem três destinos típicos para a água tratada: (i) envio a ETDI; (ii) descarte em lagoas de evaporação; ou ainda (iii) reuso nas unidades de processo (ADDINGTON et al, 2013).

2.1.2 Modelagem de Processo

Águas ácidas são sistemas termodinâmicos complexos formados por bases fracas, ácidos fracos e eletrólitos fracos que interagem entre si e com a água (ADDINGTON et al, 2013). Como a água ácida contém eletrólitos fracos, é necessário um modelo que leve em conta tais espécies e as injunções de Equilíbrio Químico e Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) (LEE et al, 2002). Para esses sistemas, foram propostos por diversos pesquisadores modelos de ELV-AA para determinar as propriedades das fases vapor e líquido desses sistemas. Para sistemas com água e somente uma base fraca ou um ácido fraco, EOS moleculares como PR e SRK podem ser utilizados (ADDINGTON et al, 2013).

O GPA (Gas Processors Association) estudou sistemas de águas ácidas visando a desenvolver a modelagem ELV-AA adequada. Os estudos foram conduzidos por Grant Wilson e colaboradores, de forma que os modelos resultantes são chamados de Modelos de Wilson, ou GPSWAT (ADDINGTON et al, 2013). Os resultados desses estudos foram compilados em uma série de relatórios, cujos números e títulos são apresentados na Tabela 2-2.

Na Figura 2-2 é apresentado o valor da constante de Henry determinada usando-se EOS-PR para diferentes sistemas contendo água mais um dos contaminantes mais comuns presentes na água ácida (ADDINGTON et al, 2013). A Constante de Henry em água indica o grau de volatilidade de um soluto na água: espécies menos solúveis em água têm maiores Constantes de Henry e vice-versa. O efeito da temperatura pode ser maior ou menor para as diferentes espécies, mas em geral o seu aumento leva a aumentos em tais constantes, de modo que aquecimentos tornam os solutos mais voláteis, aumentando seu teor na fase gasosa (ADDINGTON et al, 2013).

Tabela 2-2 - Estudos de sistemas de água ácida realizados pelo GPA (Fonte: Adaptado de ADDINGTON et al)

Relatório	Título	Sistemas estudados	Ano
RR-41	Vapor-Liquid Equilibrium Data on Water Substitute Gas Components: N2-H2O, H2-H2O, CO-H2O, H2- CO-H2O and H2S-H2O	N2-H2O, H2-H2O, CO-H2O, H2-CO-H2O, H2S-H2O	1980
RR-48	Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water- Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-nPentane, Water- Methane-nPentane	H2S-H2O, CO2-H2O, C1- H2O, H2O-nC5, H2O-C1-nC5	1982
RR-52	Vapor-Liquid Equilibria for Sour Water Systems with Inert Gases Present	NH3-CO2-H2S-CO-N2-C1- H2-H2O	1982
RR-65	Vapor-Liquid Equilibria for Sour Water Systems at High Temperatures	NH3-H2S-H2O, NH3-CO2- H2O, NH3-H2S-CO2-H2O	1983
RR-78	Sulfur Compounds and Water V-L-E and Mutual Solubility MESH-H2O; ETSH-H2O; CS2-H2O); and COS- H2O	C1SH-H2O, C2SH-H2O, CS2-H2O, COS-H2O	1984
RR-90	Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on the Ammonia- Water System from 313K to 589K	NH3-H2O	1985
RR-118	GPSWAT: GPA Sour Water Equilibria Correlation & Computer Program	Modelo de equilíbrio para água ácida desenvolvido pelo GPA	1990

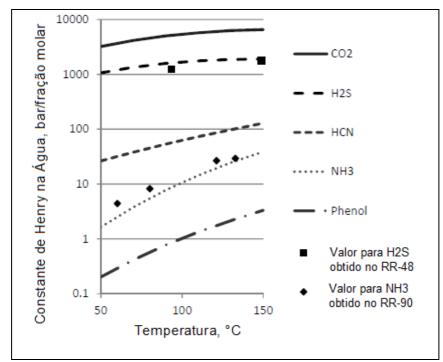


Figura 2-2 – Valores previstos para a constante de Henry de diferentes contaminantes usando a equação de estado Peng-Robinson (Fonte: ADDINGTON et al, 2013)

Comparando-se os valores na Figura 2-2, CO₂ e H₂S seriam os compostos mais voláteis do grupo. Já a Constante de Henry do fenol é cerca de 10 mil vezes menor que a de H₂S, indicando a sua grande tendência em

permanecer na fase aquosa durante o processo da UTAA (ADDINGTON et al, 2013).

No entanto, quando estão presentes no mesmo sistema ácidos fracos e bases fracas, os modelos EOS-PR e EOS-SRK não são suficientes. Isso aumenta a relevância do estudo da GPA, pois seus resultados puderam ser utilizados no desenvolvimento de modelos com eletrólitos, mais adequados para prever o comportamento de sistemas de água ácida. A interação entre bases e ácidos no sistema água ácida interfere diretamente no comportamento das espécies (ADDINGTON et al, 2013). Na Figura 2-3 é apresentado o impacto de diferentes razões NH₃/H₂S na Constante de Henry de H₂S em água sob teor fixo de H₂S.

Ou seja, o efeito da interação entre os diferentes solutos existentes deve ser considerado ao se modelar água ácida complexas, garantindo que os resultados obtidos sejam representativos do sistema real. Este ponto deve ser considerado ao se escolher o modelo termodinâmico para resoluções de ELV-AA.

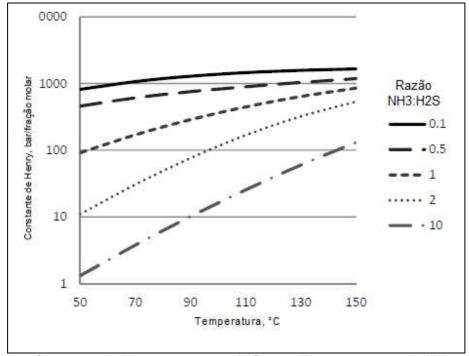


Figura 2-3 - Constante de Henry para 0,01% H₂S para diferentes teores de NH₃ usando o modelo eletrolítico (Fonte: ADDINGTON et al, 2013)

2.1.2.1 Métodos de Cálculo

Os simuladores utilizados no projeto e otimização das torres da UTAA, podem empregar diferentes abordagens para o cálculo das torres. Duas abordagens são mais utilizadas: (i) Colunas em Estágios de ELV; e (ii) Colunas com Estágios de Não Equilíbrio com taxas de transferência de massa (*ratebased models*) (SKOWLUND et al, 2013).

A abordagem de estágios ELV é a mais simples, sendo uma forma rápida e direta de resolução, que permite estabelecer os papéis do número de estágios usados e da carga térmica do refervedor na separação. Uma vez determinada o número de estágios e a carga térmica adequados a uma determinada especificação, é possível transformar esta resolução teórica em um projeto de coluna real com pratos ou recheio através da adoção de eficiências de estágio típicas e valores de HETPs (SKOWLUND et al, 2013; ADDINGTON et al, 2013). A eficiência dos pratos reais não é um consenso, sendo relatadas eficiências entre 15% e 50% (WEILAND; HATCHER, 2012b; ADDINGTON et al, 2013). Para torres recheadas, a altura equivalente de recheio de prato teórico (HETP) oscila entre 0,8 e 1,2 m (ADDINGTON et al, 2013).

A abordagem por taxas de transferência, por outro lado, adota taxas de transferência de massa e calor interfaciais nos estágios da coluna, aplicando ELV apenas entre as composições interfaciais e não entre as composições dos interiores das fases. Os coeficientes de transferência de massa e de calor e a área interfacial são baseados em diversas propriedades das fases vapor e líquida, tais como difusividade, viscosidade, densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica do líquido e do vapor. Para estimar os coeficientes de transferência de massa são necessárias informações detalhadas da torre e seus internos. Diferentes correlações para os coeficientes de transferência estão disponíveis tanto para torres de pratos quanto para torres recheadas (ADDINGTON et al, 2013). Essa abordagem exige quantidade muito maior de cálculos, sendo intensiva no uso dos recursos computacionais (SKOWLUND et al, 2013).

2.1.3 Simulador de Processos

Diversos simuladores de processo apresentam pacotes termodinâmicos específicos para sistemas de água ácida, a maioria deles baseados nas proposições de Wilson. Nesse trabalho, será utilizado o simulador Hysys (Aspentech Inc.) que apresenta dois pacotes termodinâmicos para sistemas de água ácida: Sour Peng-Robinson (Sour-PR) e Sour Soave-Redlich-Kwong (Sour-SRK), que combinam o método Wilson-API Sour com Equações de estado Peng-Robinson (EOS-PR) e Soave-Redlich-Kwong (EOS-SRK), respectivamente (ASPENTECH, 2006a, 2006b).

Nestes pacotes o modelo de Wilson é utilizado para tratar a ionização de H₂S e de NH₃ na fase aquosa, permitindo estimativa mais apurada da solubilidade destes componentes na água ácida, enquanto EOS-PR ou EOS-SRK são usadas para determinar fugacidades e entalpias nas três fases (líquida aquosa, líquido hidrocarboneto e vapor) das espécies moleculares hidrocarbonetos, água, H₂S e NH₃ (ASPENTECH, 2006a).

2.1.4 Esquemas de Tratamento de Águas Ácidas

O fato do H₂S possuir menor afinidade pela água do que a NH₃ significa que para uma dada pressão, é possível que seja usada uma carga térmica que permite esgotar a maior parte do H₂S, sem no entanto, resultar em grandes teores de NH₃ no gás ácido (BRITO el al, 2011).

Assim, quanto maior a pressão, menor será o teor de NH₃ no gás de topo, como visto na Figura 2-4, onde é apresentada a influência da pressão na composição do gás ácido produzido. Para elaboração deste gráfico, variou-se a pressão da Coluna 1 mantendo-se constantes o número de estágios, a vazão, a composição e a temperatura de carga e a recuperação % de H₂S no topo (estipulada em 90%). A temperatura e a composição da carga afetam a composição do gás ácido, sem afetar o perfil observado na figura.

O aumento da pressão de operação da torre – sob estágios, carga e recuperação % de H₂S fixos – resulta em menores teores de NH₃ no gás ácido. Isso permite que seja adotada uma configuração de UTAA com duas torres possibilitando separar H₂S e NH₃ em correntes gasosas distintas, quando for necessário processá-los separadamente.

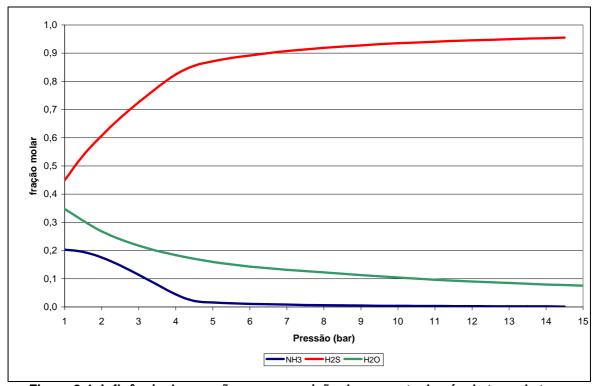


Figura 2-4- Influência da pressão na composição da corrente de gás de topo da torre esgotadora de água ácida

A Coluna 1 deverá operar em maior pressão sendo responsável por remover a maior parte do H₂S da água ácida no gás de topo da Coluna 1, chamado de gás ácido, enquanto NH₃ é removido no gás de topo da Coluna 2, denominado gás amoniacal. A Coluna 2 opera em pressão mais baixa de modo a favorecer a separação NH₃-H₂O. Para os casos em que seja possível esgotar H₂S e NH₃ juntos, é adotada a UTAA com uma única torre, sendo os contaminantes voláteis concentrados em um único gás de topo, chamado de gás ácido amoniacal. O efeito da pressão na composição do gás ácido é observado para diferentes composições e diferentes razões H₂S/NH₃, o que evidencia que a UTAA de duas torres pode ser adotada para tratar água ácida de diferentes origens (BRITO el al, 2011).

Comparativamente com a UTAA de uma torre, a UTAA de duas torres possui uma coluna, um refervedor e um trocador carga-fundo a mais, tendo por isso, um maior custo e maior área de instalação (QUINLAN; HATI, 2010). Dependendo ainda da configuração adotada para o sistema de topo da primeira torre, pode haver ainda um condensador e um vaso de topo adicionais.

Considerando uma relação equimolar de NH₃ e H₂S, a torre de H₂S possui um diâmetro 15% menor e pressão de projeto maior do que a coluna de uma UTAA de torre única. A torre de NH₃ possui diâmetro similar ao da torre única (QUINLAN; HATI, 2010).

A unidade de duas torres consome mais utilidades, pois a carga térmica somada de seus refervedores é aproximadamente 100% maior do que o refervedor da unidade de uma torre. O condensador da torre de NH₃ tem uma carga térmica maior do que o condensador da UTAA de torre única (QUINLAN; HATI, 2010).

2.1.4.1 Unidade com uma torre

Nesta configuração, apresentada simplificadamente na Figura 2-5, é utilizada uma única coluna, que opera a baixa pressão. A pressão de operação da torre será a menor possível que ainda permita o escoamento do gás de topo até a unidade a jusante responsável por seu processamento. Quanto menor a pressão de operação, menor será o consumo energético do refervedor, já que a temperatura de fundo da coluna será menor (BRITO et al, 2011).

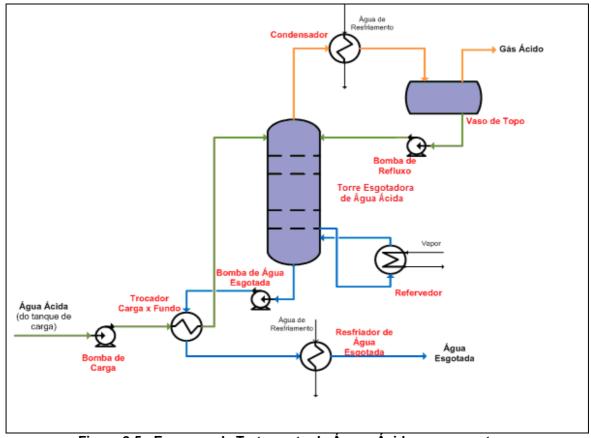


Figura 2-5 - Esquema de Tratamento de Águas Ácidas com uma torre (Fonte: adaptado de QUINLAN; HATI, 2010)

A carga da torre recupera calor da água tratada de fundo em um trocador carga-fundo, sendo então direcionada à parte superior da coluna única. Vapor de esgotamento é gerado no refervedor aquecido com vapor d'água de baixa ou média pressão. O refervedor pode ser também substituído por vapor vivo, injetado diretamente no fundo da torre (BRITO et al, 2011).

O vapor de topo da torre alimenta o condensador de topo, sendo o condensado bifásico separado no vaso de topo. O gás ácido amoniacal efluente, que contém todo o H₂S e NH₃ esgotados da água, sendo enviado para processamento na URE. O líquido coletado retorna para a coluna como refluxo (BRITO et al, 2011). Outras configurações podem ser adotadas no topo, como o uso de refluxo circulante (*pumparound*) (ARMSTRONG, 2003).

A água esgotada efluente do fundo da torre possui teores de H₂S e de NH₃ abaixo, respectivamente, de 10ppm e de 50ppm mássicos. Esta água poderá ser reutilizada nos processos da refinaria ou encaminhada para a ETDI, onde passará por processos de tratamento adicionais que permitem seu descarte para o meio ambiente (QUINLAN; HATI, 2010; ADDINGTON et al, 2013).

2.1.4.2 Unidade com duas torres

Nesta configuração, apresentada simplificadamente na Figura 2-6, a torre esgotadora de H_2S (Coluna 1), opera a média pressão, entre 6 e 12 bar. Já a torre esgotadora de NH_3 (Coluna 2) opera a menor pressão, entre 1,5 e 3 bar. Quanto maior a pressão da Coluna 1, mais facilmente o H_2S será recuperado no topo sem implicar em grandes teores de NH_3 no gás ácido (BRITO et al, 2011).

A Coluna 1 usualmente possui entre 30 e 48 pratos, enquanto a Coluna 2 opera com 40 a 44 pratos (QUINLAN; HATI, 2010). A carga da Coluna 1 recupera calor da água de fundo de ambas as colunas sendo pré-aquecida em trocadores carga-fundo, após o que é admitida na parte superior da Coluna 1. Na Coluna 1 é gerado vapor no refervedor, que utiliza como fluido quente vapor d'água de média pressão. Este refervedor pode ser também substituído por vapor vivo, injetado diretamente no fundo da Coluna 1 (CHEVRON, 2012).

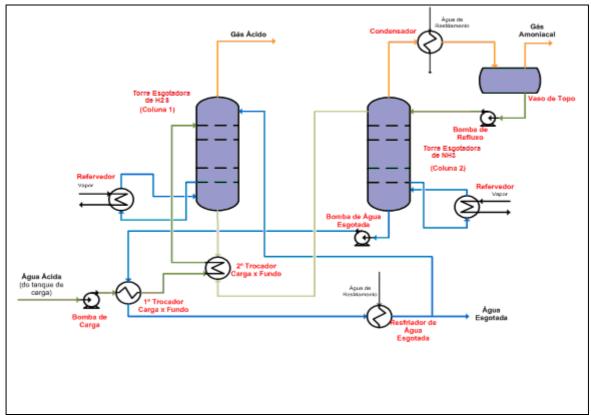


Figura 2-6- Esquema de Tratamento de Águas Ácidas com duas torres (Fonte: Adaptado de QUINLAN; HATI, 2010)

O sistema de topo da primeira torre pode variar, podendo ser usado, desde um condensador de topo externo até uma seção de resfriamento por contato direto com água esgotada fria no topo da torre, como visto na Figura 2-6. Essas variações foram sendo propostas para aumentar a confiabilidade, aumentando a faixa de operação da coluna (BRITO et al, 2011).

O gás ácido da Coluna 1 contém a maior parte do H_2S presente na água, todo o CO_2 que eventualmente esteja presente na água ácida, traços de NH_3 e ainda pequena quantidade de vapor d'água. O gás ácido é normalmente enviado para a URE (QUINLAN; HATI, 2010).

O líquido efluente da primeira torre, com baixo teor de H₂S, é então resfriado por troca de calor com a carga desta mesma torre, seguindo para a segunda torre, onde será esgotado a baixa pressão. O funcionamento da Coluna 2 é similar ao adotado para a UTAA de torre única na Figura 2-5. O gás de topo gerado, chamado de gás amoniacal, contém NH₃, vapor d'água e ainda o H₂S que não tenha sido removido na primeira torre (QUINLAN; HATI, 2010). O gás amoniacal pode ser encaminhado a um incinerador, caso não haja uso para a NH₃ recuperada (QUINLAN; HATI, 2010). Devido ao aumento das restrições ambientais, a simples queima da NH₃ não é mais permitida, sendo

necessário processar essa corrente em incineradores especiais com emissões controladas de NOx (RAMESHNI, 2013).

A água tratada efluente de fundo da Coluna 2 possui as mesmas características da água efluente da UTAA de uma torre, podendo ser reaproveitada ou enviada para a ETDI para tratamento e posterior descarte.

2.1.5 Qualidade dos produtos gerados

A UTAA tem como produtos a água esgotada e as correntes gasosas de topo. Para UTAA de torre única, a única especificação a atingir é o teor de NH₃ na água esgotada, não existindo especificações para o gás ácido amoniacal, ainda que exista a preocupação de otimizar a UTAA minimizando-se o teor de água na corrente de gás ácido. Isso é feito através do controle de temperatura do vaso de topo, uma vez que o teor de água no gás ácido amoniacal está relacionado à temperatura do mesmo (ARMSTRONG, 2003).

Já na UTAA de duas torres há três especificações a serem atendidas: (i) teor de NH₃ na água esgotada; (ii) recuperação % de H₂S no gás ácido da Coluna 1; e (iii) teor de NH₃ no gás ácido da Coluna 1. Para o gás amoniacal da Coluna 2 não há especificações, devendo ser minimizado o teor de água em ambos os gases de topo (ARMSTRONG, 2003).

2.1.5.1 Teor de amônia na água esgotada

Mesmo nos casos em que a água esgotada seja reutilizada em alguma etapa do refino do petróleo, deve ser previsto o seu envio para tratamento final na ETDI. Essa unidade possui limitações em relação ao teor de NH₃ recebido, já que o excesso de amônia pode afetar as bactérias usadas no biotratamento. Por isso, a especificação da água tratada deve ser definida com base no limite máximo de NH₃ aceito pela ETDI. Este teor de NH₃ varia entre 30 e 80 ppm peso (WEILAND; HATCHER, 2012b), mas alguns projetos adotam valores ainda mais restritivos, da ordem de 10 ppm.

O teor de H₂S na água esgotada não costuma ser uma preocupação pois o H₂S é facilmente esgotado na Coluna 1 da UTAA de duas torres ou pela UTAA de torre única. Frequentemente são observados teores de H₂S abaixo de 1 ppm mássico (WEILAND; HATCHER, 2012b).

2.1.5.2 Eficiência de recuperação de H₂S

De acordo com o Anexo VI da Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) número 382, emitida em 26 de dezembro de 2006, a recuperação % mínima de H_2S para novas UTAAs de duas torres deve ser de 90% (BRASIL, 2007).

Para as unidades cuja licença de instalação tenha sido requerida antes de 02 de janeiro de 2007, deve ser observada a Resolução CONAMA número 436, emitida em 22 de dezembro de 2011. De acordo com o Anexo VI desta resolução, 90% do H₂S deve ser enviado para a URE e as unidades têm dez anos a contar da data da publicação da resolução para se adaptarem (BRASIL, 2011).

Na Resolução CONAMA número 436 é indicado ainda que cabe ao órgão ambiental licenciador estipular os limites de emissão de SOx permitidos para o empreendimento, o que na prática pode acarretar na necessidade de obtenção de eficiências de recuperação de H₂S na primeira torre acima da estabelecida no CONAMA 436 (BRASIL, 2011). Em casos onde seja necessário reduzir ainda mais a emissão de SOx, pode ser necessário remover o H₂S do gás efluente da Coluna 2 de NH₃. Isso pode ser feito através da inclusão de uma terceira torre onde o gás amoniacal é lavado com água esgotada, reduzindo o teor de H₂S a teores mínimos. A água de fundo dessa torre é misturada a carga da UTAA, permitindo assim uma recuperação de H₂S superior a 99% (QUINLAN; HATI, 2010).

Para UTAAs de torre única, todo o H_2S é removido da água ácida (os teores de H_2S na água tratada são inferiores a 10ppm) não havendo sentido em se determinar uma recuperação % de H_2S , já que esta é de praticamente 100% (WEILAND; HATCHER, 2012a).

2.1.5.3 Teor de amônia no gás ácido

Além da recuperação % de H₂S, existe a preocupação com o teor de NH₃ no gás ácido da Coluna 1, já que, em geral, este gás é direcionado ao coletor (*header*) de gás ácido da refinaria e não pode apresentar grandes teores de NH₃ para não impactar o funcionamento da URE. O teor de NH₃ no gás ácido pode ser reduzido a menos de 0,01%mol dependendo da

configuração adotada para a Coluna 1 de H₂S (QUINLAN; HATI, 2010; CHEVRON, 2012) e da composição da carga água ácida a ser tratada.

O teor máximo de NH₃ no gás ácido resulta do balanço de S e N da refinaria, já que pode haver maior ou menor diluição da amônia dependendo da proporção entre os gases ácidos gerados nas unidades de tratamento com aminas e nas UTAAs.

2.1.5.4 Temperatura do gás ácido

Apesar da temperatura das correntes gasosas não ser uma especificação da unidade, é necessário observar alguns cuidados, já que as UTAAs são responsáveis por remover contaminantes que podem ser extremamente corrosivos dependendo da condição do processo. Caso as temperaturas atinjam níveis muito baixos, esses contaminantes podem reagir entre si, ocorrendo deposição de sais. Geralmente esses sais são formados a partir da reação de NH₃ com H₂S, HCl ou CO₂ (KOPPANY, 2012). Analisandose a UTAA, o maior risco é que isto venha a ocorrer nos condensadores de topo, já que nestes pontos, existe a maior concentração de contaminantes associada a temperaturas mais baixas (KOPPANY, 2012).

A possibilidade de ocorrência de deposição de sais deve ser considerada no projeto UTAA, em especial nos sistemas de topo. O projeto deve garantir que a temperatura seja superior à temperatura de início da deposição dos sais. Como a composição da carga da UTAA pode sofrer alterações impactando na composição das correntes de topo, é costume controlar-se a temperatura na saída do condensador em 82°C ou acima. Dessa forma, evita-se a precipitação de sais de amônio, que poderia ocasionar obstrução de linhas e instrumentos da UTAA, além de acelerar o processo corrosivo (ARMSTRONG, 2003). Essa preocupação deve estar presente tanto no sistema de topo da coluna única da UTAA de 1 torre quanto nas duas colunas da UTAA de 2 torres, já que em todas elas observa-se condições propícias à formação de sais de amônio.

Por outro lado, o aumento excessivo da temperatura do gás efluente do condensador irá contribuir para o aumento da quantidade de água presente no gás. Essa água pode trazer problemas na URE por reduzir a temperatura da câmara de combustão. Na Tabela 2-3 é apresentada o teor de H₂O no gás de

topo de uma UTAA de torre única operando a 1,1 bar em função da temperatura do gás (ARMSTRONG, 2003).

Tabela 2-3 - Teor de água no gás ácido como função da temperatura do gás (Fonte: adaptada de ARMSTRONG. 2003)

Temperatura	H2O
£.	% molar
77	20
82	25
88	31
93	39
99	47
104	58

2.2 Bloco de Enxofre

O bloco de enxofre é parte essencial de refinarias novas ou modernizadas e seu custo impacta significativamente o custo do projeto como um todo. A seleção da configuração ótima para esse conjunto de unidades depende das restrições ambientais aplicadas ao projeto, dos requisitos de projeto, determinados pelas correntes a serem processadas, a filosofia de operação, confiabilidade da planta e custos de investimento e operação (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010).

O bloco de enxofre é composto por unidades de controle ambiental, permitindo que as unidades à montante possam gerar receita atendendo às restrições ambientais. É fundamental que o esquema escolhido para o bloco de enxofre apresente alto grau de confiabilidade, já que a parada de qualquer uma de suas unidades pode impactar consideravelmente a operação da refinaria, podendo resultar em diminuição da carga de petróleo processada e conseqüentemente levando a uma situação de lucros cessantes (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010).

2.2.1 Recuperação de H₂S

A Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) utiliza o processo Claus Modificado para a produção de S elementar a partir de corrente gasosa rica em H₂S. A unidade é composta por um estágio térmico e dois ou três estágios

catalíticos. A eficiência de recuperação de enxofre varia entre 95% e 98% para uma unidade com 3 estágios catalíticos (RAMESHNI, 2012b). Parte do H₂S contido na carga é convertido a SO₂ na câmara de combustão. O H₂S residual reage então com o SO₂ formado produzindo enxofre elementar (RAMESHNI, 2012b). As reações envolvidas são:

$$H_2S + 1,5O_2 \to SO_2 + H_2O$$
 (2-2a)

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow \frac{3}{x}S_x + 2H_2O$$
 - Reação Claus (2-2b)

Como a reação Claus é termodinamicamente limitada, apenas parte do H_2S reage com o SO_2 na câmara de combustão (RAMESHNI, 2012b). Para que o restante do H_2S reaja, seguem-se estágios catalíticos sucessivos onde o enxofre formado vai sendo removido por condensação entre as etapas catalíticas, deslocando a reação no sentido da formação de mais enxofre elementar (ODDONE et al, 2011).

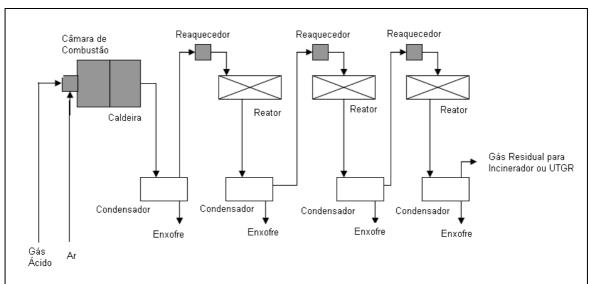


Figura 2-7 - Esquema típico da unidade de recuperação de enxofre com três estágios catalíticos (Fonte: adaptado de RAMESHNI, 2012b)

O gás ácido é admitido na câmara de combustão com ar suficiente para promover a queima de $\frac{1}{3}$ do H_2S . O SO_2 formado reage em seguida com o H_2S gerando Sx e água. Como essa reação é limitada termodinamicamente, apenas $70^{\circ}\%$ do H_2S é convertido. Por isso, é necessário remover o enxofre formado nessa etapa para que a reação possa ser retomada, aumentando a eficiência da unidade (ODDONE et al, 2011).

O gás efluente da câmara de combustão é parcialmente resfriado em uma caldeira geradora de vapor, onde pode ser produzido vapor com pressão

entre 3 e 45 bar. A corrente efluente da caldeira geradora de vapor segue para um condensador onde o enxofre produzido é condensado (RAMESHNI, 2012b). Para evitar condensação de enxofre no leito catalítico, o gás residual é reaquecido antes de ser enviado para o primeiro reator, onde a reação entre o H_2S e o SO_2 continua a ocorrer, sendo produzido mais enxofre elementar. A corrente efluente do reator contendo enxofre na forma de vapor é enviada para um condensador para remoção do enxofre formado. Dependendo da eficiência de recuperação de enxofre requerida, o gás residual é então encaminhado para mais uma ou duas etapas de aquecimento/reação/condensação (RAMESHNI, 2012b). O gás residual da URE é então enviado para incineração ou para uma Unidade de Tratamento de Gás Residual (UTGR) caso a eficiência de remoção de enxofre requerida seja superior a 98%.

A temperatura na câmara de combustão da URE pode variar entre 1000°C e 1300°C, dependendo do tipo de contaminante presente na carga. Para processamento de gases com NH₃ a temperatura na câmara deve ser de aproximadamente 1400°C, para garantir a oxidação de NH₃ a N₂ (ODDONE et al, 2011). Algumas formas de garantir altas temperaturas para garantir a destruição da amônia são: (i) uso de pré-câmara de combustão com o gás contendo NH₃ sendo injetado na primeira câmara onde a temperatura é maior devido a menor presença de gases diluentes; (ii) pré-aquecimento do ar e dos gases ácidos; (iii) enriquecimento com oxigênio do ar de combustão.

Como o processamento de NH₃ na URE demanda o uso de maiores temperaturas na câmara de combustão, o teor máximo de NH₃ que pode ser processado de maneira contínua e confiável é limitado. Atualmente o valor máximo que pode ser processado de forma contínua é de 25% molar (RAMESHNI, 2012a).

Caso seja necessário obter recuperações de enxofre superiores a 98%, pode ser necessário o uso de processos adicionais para a recuperação dos compostos de enxofre existente na corrente residual da URE. A responsável pela recuperação adicional é a UTGR, que pode ser baseada em diversas tecnologias. Como exemplos, podem ser citadas as unidades baseadas na tecnologia RAR (redução/absorção/reciclo) e as baseadas na tecnologia SuperClaus.

Na tecnologia SuperClaus, é incluído um reator que utiliza um catalisador de oxidação seletiva, capaz de converter o H₂S do gás residual da

URE em S. A recuperação % de H₂S do conjunto URE + SuperClaus é de 99%. Como essa tecnologia utiliza um número reduzido de equipamentos e utilidades, o custos de investimento e operação são inferiores aos do conjunto URE + UTGR RAR, justificando sua aplicação quando a recuperação exigida não exceder 99% (JACOBS, 2013).

Já na tecnologia RAR, o SO₂ não reagido e outros compostos de enxofre existentes na corrente de gás efluente da URE são reduzidos a H₂S em um reator de hidrogenação. O H₂S presente na corrente é então absorvido por uma amina seletiva. Após a regeneração da amina, o gás ácido é reciclado para a câmara de combustão da URE. O gás residual efluente da absorvedora é enviado para o incinerador da URE, tendo teores reduzidos de H₂S. Essa unidade permite elevar a recuperação de H₂S a acima de 99,9% (RAMESHNI, 2012b). Na Figura 2-8 é apresentado um desenho esquemático de uma das possíveis configurações que podem ser adotadas para uma UTGR baseada na tecnologia RAR.

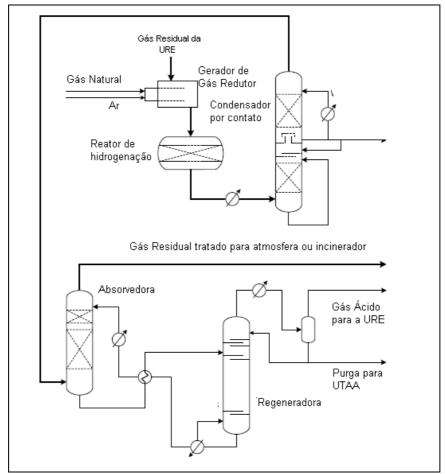


Figura 2-8 - Exemplo de esquema de Tratamento de Gás Residual (RAR) Fonte: adaptado de RAMESHNI, 2012b

2.2.2 Processamento da amônia segregada

Quando não é possível processar NH₃ na URE, é necessário separar o NH₃ do H₂S, produzindo uma corrente de gás amoniacal. Essa corrente deve ser então encaminhada para um processo de recuperação de NH₃ ou, quando isso não se mostrar atrativo, para um processo de conversão térmica a N₂ para descarte na atmosfera. Seja qual for o processo adotado, o teor de H₂S na corrente de gás amoniacal deve ser limitado, seja para minimizar as emissões de SOx caso a corrente de NH₃ seja incinerada, seja para limitar a geração de efluentes na purificação da corrente de amônia.

A amônia produzida em UTAA de duas torres pode ser destinada de maneiras distintas. Os principais destinos para a corrente de gás amoniacal nas refinarias são: (i) produção de amônia líquida; (ii) incineração da amônia (RAMESHNI, 2013, QUINLAN; HATI, 2010).

A produção de amônia líquida só costuma ser considerada quando a vazão de NH₃ é superior a 30 t/d e existe mercado para esse produto (QUINLAN; HATI, 2010). Quando essa for a destinação escolhida, é necessário fazer um polimento da corrente de gás amoniacal para remover o H₂S presente na corrente. Uma alternativa é utilizar duas torres de absorção para remover esse contaminante, a primeira usando água esgotada e a segunda usando solução cáustica, mas têm sido reportados problemas em especificar a amônia obtida por essa rota (RAMESHNI, 2013).

Em tempos passados, o gás amoniacal era enviado diretamente para queima na tocha, no entanto, isso não é mais aceito devido às restrições de emissão de NOx e também por essa via não permitir o aproveitamento do potencial calorífico presente nesta corrente. Atualmente, esse gás é enviado para um conversor de amônia, projetado para garantir baixas emissões de NOx e geração de vapor a partir da combustão do NH₃. A emissão final de NOx é inferior a 0,015% molar (QUINLAN; HATI, 2010).

2.2.3 Aspectos Econômicos

A URE e a UTGR contribuem significativamente para o custo total do bloco de enxofre, mas as unidades de tratamento com aminas e UTAAs têm

um papel relevante na integração dessas unidades com as unidades de processo à montante (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010).

Os seguintes fatores devem ser considerados nas fases iniciais de desenvolvimento do projeto do bloco de enxofre (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010):

- restrições ambientais específicas aplicadas ao projeto;
- configuração e capacidade;
- tecnologia utilizada para a URE e para a UTGR, que pode demandar licenciadores específicos;
- bases de projeto da URE e da UTGR;
- seleção do solvente utilizado na unidade de tratamento com aminas e outros critérios de projeto dessa unidade;
- opções de tratamento da água ácida;
- desgaseificação e estocagem do enxofre produzido.

Alguns dos crus processados possuem teores tão altos de nitrogênio que a água ácida resultante possuirá altos teores de NH₃. Isso faz com que a quantidade de NH₃ presente no gás ácido combinado da refinaria fique muito maior do que o observado normalmente, resultando em a aumento do teor de NH₃ que deveria ser processado na URE (QUINLAN; HATI, 2010)

A corrente de gás ácido amoniacal gerado na UTAA de uma torre geralmente é processada na URE em conjunto com o a corrente de gás ácido produzido nas unidades de tratamento com aminas. Para baixos teores de NH₃, a temperatura da câmara de combustão URE pode ser projetada alta o suficiente para garantir a destruição de todo o NH₃ presente, não havendo maiores impactos no tamanho dos equipamentos ou na eficiência da URE. Essa alternativa, apesar de ser mais econômica do que adotar uma UTAA de duas torres, só é possível quando o teor de amônia na carga não demanda modificações na URE (QUINLAN; HATI, 2010).

Para corrente com teores elevados de NH₃, deve-se avaliar se o seu processamento na URE continua a ser a melhor opção, já que o impacto no tamanho dos equipamentos da URE pode ser significativo (QUINLAN; HATI, 2010). Para 25% de NH₃ na carga URE, a produção de enxofre da unidade é reduzida em 50%, comparativamente ao processamento com mesma carga isenta de NH₃ (RAMESHNI, 2013). Grandes quantidades de amônia são comuns nas correntes de água ácida das refinarias brasileiras, devido ao

processamento de petróleos com altos teores de nitrogênio. Por isso, a solução empregando unidades com duas torres se tornou comum no país.

A experiência da indústria em processar cargas com altos teores de NH₃ na URE também é restrita, sendo citado que o teor máximo de NH₃ na carga variaria entre 25% e 30% (base úmida) (RAMESHNI, 2013). Embora alguns fornecedores de queimadores de URE indiquem que é possível processar teores de NH₃ acima de 25% mol com ar como oxidante, existem poucas aplicações comerciais corroborando isto, e apenas um licenciador garante desempenho da planta projetada para esse fim. Por isso, caso o custo de adotar UTAA de duas torres não supere consideravelmente o custo de UTAA de uma torre, a economia obtida pode não compensar o risco (QUINLAN; HATI, 2010).

A comparação econômica entre o uso da UTAA de uma torre e ou de duas torres não deve se limitar a essas unidades, devendo ser avaliados também os impactos da decisão nos custos da URE, da UTGR e do Incinerador de NH₃ (QUINLAN; HATI, 2010).

Quando a refinaria possui um tratamento integrado da água ácida, não segregando a água fenólica da não fenólica, o aumento do custo de capital da UTAA está associado basicamente ao custo de adição de uma torre e um refervedor extras, sendo o custo operacional aumentado pelo maior consumo de vapor (RAMESHNI, 2013).

Havendo na refinaria segregação dos dois tipos de água ácida, o melhor é manter a unidade que trata a água ácida fenólica com uma única torre, já que a maior parte da amônia está presente na água ácida não fenólica. Economicamente, é sempre melhor processar as duas águas em uma única unidade, ou quando a segregação for necessária, adotar a unidade de duas torres apenas para tratar a água ácida não fenólica (RAMESHNI, 2013; QUINLAN; HATI, 2010).

O uso de uma UTAA de duas torres permite desviar a amônia da URE, o que reduz consideravelmente a vazão de gás por essa unidade, impactando significativamente o tamanho dos equipamentos. Comparando duas UREs projetadas para a mesma produção de enxofre elementar e que processem 5% e 45% de amônia na carga, a segunda pode ter uma vazão de gás até duas vezes maior do que a unidade que processa menores teores de amônia. Na

prática, cada tonelada de amônia na URE corresponde a 2,5 toneladas de enxofre em termos de vazão mássica (QUINLAN; HATI, 2010).

A comparação econômica entre UTAA de uma torre + URE de maior tamanho e UTAA de duas torres + URE menor depende de vários fatores, como vazão de água ácida, quantidade de amônia, recuperação de enxofre e destino da amônia. O custo da alternativa UTAA de duas torres + URE menor pode ser menor do que o da opção UTAA de uma torre + URE de maior tamanho, mas em geral acaba sendo 5% a 25% maior. Quando o aumento de custo for de até 15%, pode ser melhor adotar a solução utilizando UTAA de 2 torres, já que ela elimina os problemas que podem ser causados pelo processamento de NH₃ na URE (QUINLAN; HATI, 2010).

A redução de custo na URE e na UTGR pela segregação do NH₃ pode ser maior que o aumento do investimento para adoção de duas torres ao invés da UTAA de torre única, como visto na Tabela 2-4, onde se tem comparação de custos operando-se sob recuperação de 99,9% de enxofre no conjunto URE-UTGR (RAMESHNI, 2013).

Tabela 2-4 - Comparação do custo de investimento no bloco de enxofre

,	UTAA	UTAA
	1 torre	2 torres
UTAA (base)	50	80
URE - 2 estágios	82	55
UTGR (RAR -	68	45
recuperação H ₂ S: 99,9%)	33	.0
Incinerador com recuperação de calor	20	24
Custo Total	220	204

Na Tabela 2-5 é apresentada a comparação dos custos da utilização de UTAA com uma ou duas torres, desta vez considerando o impacto da recuperação de enxofre nos custos. Para recuperação de 99,9% de S foi usada uma UTGR com tecnologia RAR, já para a 99% foi adotada a tecnologia SuperClaus. A avaliação foi feita considerando uma URE com capacidade para produzir 200 t/d de S e 45% molar de amônia na carga. Para 99,9% de recuperação de S, a adoção da UTAA com duas torres também apresentou menor custo. Quando considerada uma recuperação de 99%, adotar uma única torre é mais econômico. No entanto, considerando os riscos associados ao

processamento de altos teores de NH₃ na URE, pode ser mais vantajoso manter a solução com duas torres (QUINLAN; HATI, 2010).

Tabela 2-5 - Comparação do custo de investimento no bloco de enxofre considerando o impacto da recuperação de enxofre

(Fonte: adaptado de QUINLAN; HATI, 2010)

	UTAA	ÚTAA
	1 torre	2 torres
UTAA (base)	35	60
URE - 2 estágios	58	40
Adição de 3 estágio na URE	9	6
UTGR - Superclaus	11	8
UTGR - RAR	48	33
Incinerador	15	18
Custo Total (Rec. S 99%)	128	132
Custo Total (Rec. S 99,9%)	165	151

A recuperação de enxofre impacta a comparação porque a solução usada para aumentar a recuperação para 99,9% é muito mais cara do que a adotada para 99%. Isso potencializa o impacto no custo dessa unidade.

2.3 Superfícies de Resposta

Em muitos sistemas da engenharia, física e biologia, os modelos teóricos que relacionam as variáveis independentes de entrada (variáveis controladas ou *inputs*) às variáveis dependentes respostas (variáveis de saída ou *outputs*) são tão complexos, ou mesmo desconhecidos, que o uso de um modelo empírico, mais simples, é recomendável (SARABIA; ORTIZ, 2009).

Modelos são classificados em três grupos: (i) Modelos Fenomenológicos que se baseiam em princípios físico-químicos sobre um continuum temporal e um continuum espacial 1D, 2D ou 3D; (ii) Modelos de Balanço Populacional, baseados em populações complexas com muitos indivíduos ou elementos simples; e (iii) Modelos Empíricos, que fazem o ajuste de dados obtidos experimentalmente com preditores arbitrários (HIMMELBLAU, 1970).

O Método de Superfície de Resposta (MSR) ou *Response Surface Methodology (*RSM) emprega técnicas matemáticas e estatísticas para construção de modelos empíricos a partir de dados observados do fenômeno em questão (ALVAREZ, 2000). Box e outros desenvolveram o MSR na década

de 1950 e seu nome advém da representação 3D da resposta ajustada sob a forma de uma superfície de resposta (SR) após o ajuste do modelo empírico (BEZERRA et al, 2008; SARABIA; ORTIZ, 2009). A Figura 2-9 mostra uma SR quadrática para a resposta Y, sendo (x_1, x_2) as funções de influência dos fatores independentes de entrada $(x_1(F_1), x_2(F_2))$.

Experimentos são planejados de forma a estudar ou otimizar uma resposta, em um certo sistema, que é influenciada por uma ou mais variáveis independentes. Nos experimentos, as condições de entrada do sistema são modificadas e o impacto sobre a resposta é medido. Portanto a aplicação do MSR está diretamente ligada à exequibilidade do planejamento experimental, que permitirá a estimação dos parâmetros ou coeficientes do modelo empírico escolhido como SR (ALVAREZ, 2000). Após ajustado o modelo, o MSR também pode ser usado para explorar e conhecer o sistema físico, permitindo, por exemplo, a sua otimização ou o projeto de novas versões do sistema (BEZERRA et al, 2008). Os resultados podem ser apresentados em forma analítica ou gráfica (HIMMELBLAU, 1970).

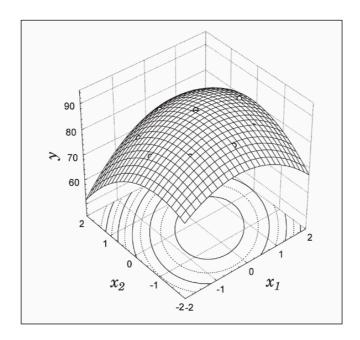


Figura 2-9 - Exemplo de superfície de resposta

O MSR foi desenvolvido para reproduzir respostas experimentais, tendo posteriormente evoluído para modelos com experimentos numéricos em computador (pseudo-experimentos). A diferença entre estas abordagens reside no tipo de erro associado às respostas coletadas. Enquanto no experimento prático, os erros são de natureza aleatória estando associados às condições do

experimento, do experimentador e aos sensores usados, no experimento computacional o erro de respostas pseudo-experimentais é determinístico (ou sistemático) tendo a ver apenas com imprecisões determinísticas (por exemplo, modelos sistematicamente aproximados usados nos cálculos) na geração das respostas calculadas. Na metodologia MSR o erro incidente nas respostas é considerado aleatório (ALVAREZ, 2000).

A utilização do MSR demanda a identificação das variáveis independentes controladas, também chamadas de Fatores de Entrada (F_i), que afetam os resultados do sistema estudado expressos em termos das variáveis de saída ou Respostas (Y) (BEZERRA et al, 2008). O número de fatores de entrada é f, não existindo limitação a f ou ao número de respostas envolvidas, sendo esta uma característica importante do MSR que permite que ele seja usado em variados tipos de sistemas (BRUNS; SCARMINIO; BARROS NETO, 2006).

Ao aplicar MSR a um sistema físico, define-se o Domínio de Coordenadas Experimentais *f-Dimensional* que é o espaço onde os fatores de entrada assumem valores. Todas as restrições, inclusive as relacionadas a custos dos experimentos, devem ser levadas em conta na definição e tamanho do Domínio Experimental (BEZERRA et al, 2008; SARABIA; ORTIZ, 2009).

O MSR pode ser usado com vários objetivos, conforme apontado por Sarabia e Ortiz (2009):

- gerar conhecimento sobre o domínio experimental de interesse;
- estimar de maneira confiável a variabilidade experimental;
- garantir a adequação entre o modelo empírico proposto e os dados experimentais;
- prever as respostas de pontos onde n\u00e3o foram feitos experimentos da forma mais precisa poss\u00edvel;
- propor diferentes estratégias de realização dos experimentos, permitindo variar as alternativas de acordo com os resultados obtidos;
- manter alta eficiência em relação ao custo, tempo e outras limitações práticas;
- identificar facilmente um ponto experimental que não esteja adequado;
- possibilitar a decisão em um ambiente de incertezas.

 obter um substituto analítico para um procedimento complexo de geração de respostas.

O MSR aqui apresentado está limitado à descrição de fenômenos com uma única variável dependente (Y), isto é, uma única resposta. Mas, havendo mais de uma resposta, simplesmente são construídas SRs independentes para cada resposta de interesse, a partir do mesmo conjunto de fatores ($\{F_i\}$), que em seguida podem ser estudadas em conjunto (HIMMELBLAU, 1970).

O processo de obtenção e sintonia da SR é iterativo: após proposta uma forma SR, faz-se avaliação de sua adequabilidade com os dados experimentais e, se necessário, são inseridas modificações (ALVAREZ, 2000). Os seguintes passos devem ser observados na construção de SRs (BEZERRA et al, 2008):

- Seleção de variável dependente (Resposta) e das variáveis independentes (Fatores) com maior efeito na Resposta e delimitação da região experimental, de acordo com o objetivo do estudo.
- 2. Proposição da estrutura de modelo SR.
- 3. Planejamento Experimental e execução de experimentos.
- Tratamento matemático-estatístico dos dados obtidos e estimação de parâmetros da forma SR, como um modelo algébrico, explícito, que se ajuste aos dados experimentais.
- Avaliação da adequação do modelo SR. Se insuficiente, voltar a 2 com nova SR, se necessário ampliando e reexecutando o Planejamento Experimental

A Figura 2-10 resume a metodologia para obtenção da SR:

Devem ser selecionados os fatores de entrada com maior influência independente sobre a resposta do sistema. Muitos fatores podem afetar a resposta do sistema sendo praticamente impossível determinar o efeito e o peso de cada um. Por isso, é necessário identificar e reter apenas os fatores principais capazes de maiores efeitos independentes sobre a resposta estudada. Experimentos e a experiência profissional podem ser utilizados para identificar os fatores pertinentes a um dado problema (BEZERRA et al, 2008; HIMMELBLAU, 1970).

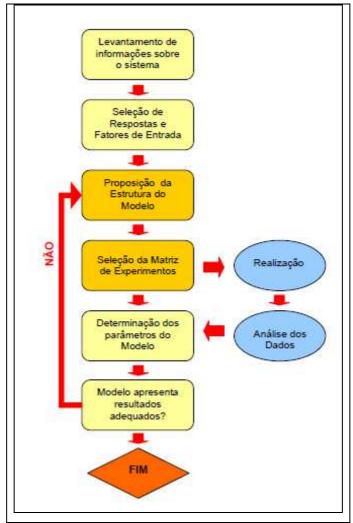


Figura 2-10 - Metodologia para desenvolvimento do modelo usando MSR (Adaptado de GALDÁMEZ, 2002)

Determinados os fatores de entrada ($\{F_i\}$) e a resposta de interesse (Y), são propostos formatos SR candidatos a reproduzir as respostas nos dados experimentais. Segue-se o planejamento experimental para a coleta de dados e estimação de parâmetros para sintonia da SR. Por fim, análise estatística deve ser conduzida para avaliar a adequabilidade da SR e também para avaliar a necessidade de modificações na SR e/ou nos experimentos (HIMMELBLAU, 1970).

Caso se deseje utilizar o modelo SR como ferramenta de otimização, devem ser previstos ainda os seguintes passos (BEZERRA et al, 2008):

- Avaliação da necessidade e possibilidade de aprimorar a afinidade do modelo com a região ótima em vista.
- Obtenção de valores ótimos de fatores e de resposta para o fenômeno estudado.

 Executar análise de sensibilidade da resposta e fatores com respeito ao ótimo obtido acima.

2.3.1 <u>Modelos Matemáticos</u>

Como a relação entre a resposta e fatores de entrada nem sempre é conhecida, o primeiro passo no MSR é propor uma forma explícita de SR que aproxime essa relação. Isso geralmente é feito através do uso de polinômios multivariáveis de ordem 1 (O(1)), ordem 2 (O(2)) ou ordem 3 (O(3)), com termos funcionais unidimensionais escalares $(x_i(F_i))$ calculados com os fatores de entrada (F_i) , onde várias opções são disponíveis tais como as seguintes $x_i(F_i) = F_i$, $ln(F_i)$, $sin(F_i)$, $l/(l + exp(-a.(F_i - b)))$, $F_i^2/(l + F_i^2)$, etc. O próprio termo de resposta (Y) pode também ser relacionado por funções unidimensionais escalares a outra entidade de saída (G), através de fórmulas semelhantes às usadas com os fatores: isto é. $Y(G) = G, \ln(G), \sin(G), 1/(1 + \exp(-a.(G - b))), G^2/(1 + G^2), etc$ (ALVAREZ, 2000).

A ordem da SR é dada pelo grau do polinômio usado na sua construção, enquanto a dimensionalidade da SR corresponde ao número de fatores independentes partícipes, f, que também corresponde ao número de coordenadas geométricas necessárias para varrer univocamente o espaço de fatores de entrada (HIMMELBLAU, 1970). O número de parâmetros (coeficientes) para construir a SR é NP, onde normalmente $NP \ge f$.

O modelo SR mais simples é a SR de O(1) representada na Eq. (2-3), onde β_i representa o parâmetro i da SR e ε é o erro implícito nas respostas experimentais (BEZERRA et al, 2008). A SR de O(1) apresenta bons resultados se o padrão de resposta (Y) não exibe curvatura nem efeito de interação entre os fatores de entrada (F_i), sendo ajustável por uma equação linear como a Eq. (2-3).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{f} \beta_i x_i + \varepsilon \quad , \quad x_i = x_i(F_i)$$
 (2-3)

Caso seja necessário permitir curvaturas, sem interação fatorial, a SR de O(2) apresentada na Eq. (2-4), pode ser usada (BEZERRA et al, 2008):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{f} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{f} \beta_{f+i} x_i^2 + \varepsilon \quad , \quad x_i = x_i (F_i)$$
 (2-4)

Quando a influência associada ao nível de um dado fator depende do nível em que se encontram alguns ou todos os outros fatores, há interação fatorial no padrão de resposta do sistema. Neste caso, devem ser propostas formas SR com parâmetros relacionados à interação entre dois ou mais fatores de entrada. A Eq. (2-5) apresenta SR de O(2) com interação cruzada entre fatores, onde βij representa o parâmetro de interação entre fatores Fi e Fj (BEZERRA et al, 2008):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{f} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{f} \beta_{f+i} x_i^2 + \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{i \le i}^{f} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad , \quad x_i = x_i(F_i)$$
 (2-5)

A SR na Eq. (2-5) incorpora três efeitos na construção da resposta (Y):

$$\sum_{i=l}^f \beta_i x_i \qquad \qquad \text{- efeito linear}$$

$$\sum_{i=l}^f \beta_{f+i} x_i^2 \qquad \qquad \text{- efeito quadrático individualizado}$$

$$\sum_{i=1}^{f-1} \sum_{i < j}^f oldsymbol{eta}_{ij} x_i x_j$$
 - efeito de interação fatorial (efeito cruzado)

O modelo da Eq. (2-5) é denominado SR de O(2) completa, tendo obviamente mais recursos que a SR de O(1) completa na Eq. (2-3), enquanto a Eq. (2-4) refere-se a uma SR de O(2) incompleta.

Um modelo SR adequado apresenta resíduos baixos nos pontos experimentais, distribuídos simétrica e normalmente; isto é, observam-se diferenças pequenas, simétrica e normalmente distribuídas, entre respostas experimentais e preditas (BEZERRA et al, 2008). Na metodologia SR, inicialmente constrói-se a SR de O(1) da Eq. (2-3). Em seguida, adicionam-se contribuições de O(2) expandindo a SR enquanto houver ganhos de qualidade preditiva e estatística no padrão de respostas (HIMMELBLAU, 1970).

2.3.1.1 Planejamento de Experimentos

Planejamento de experimentos (PLEX) é o nome dado à determinação analítica de coordenadas fatoriais ($\{F_i\}$) dos pontos pertencentes ao conjunto de testes realizados — seja em laboratório, em campo ou em pseudo-

experimentos computacionais – visando determinar como os fatores de entrada agem sobre a resposta do sistema.

Sendo N o número de experimentos do PLEX, este é geralmente expresso sob a forma de uma matriz N x f contendo arranjo colunar dos diferentes valores de fatores pertinentes ordenados em linha (BEZERRA et al, 2008). Os diferentes valores dos fatores de entrada são chamados de níveis, de modo que em um PLEX fatorial 3^f , por exemplo, cada um dos f fatores participa em três níveis de intensidade (mínimo, médio e máximo) havendo um total de 3^f pontos (ALVAREZ, 2000).

O PLEX deve garantir que as informações necessárias à identificação da melhor SR sejam obtidas, podendo ser mais importante analisar como os dados do PLEX são obtidos do que analisar os dados em si (VICENTINI et al, 2011). O PLEX é parte fundamental do MSR e está diretamente relacionado ao modelo SR proposto para o sistema. A definição do PLEX tem grande influência sobre a precisão e o custo da SR ajustada, especialmente se o sistema em avaliação demandar experimentos laboratoriais ou industriais (ALVAREZ, 2000).

Dependendo da estrutura usada, o PLEX pode ser classificado como planejamento em blocos, fatorial ou hierárquico. No PLEX fatorial são alocados pontos no espaço de fatores cujas coordenadas cobrem todas as combinações possíveis dos níveis de fatores. O PLEX fatorial pode ser usado para ajustar a SR de O(2) completa (ALVAREZ, 2000). Como exemplos há o PLEX fatorial em 2 níveis, fatorial 2^f , e o PLEX fatorial em 3 níveis, fatorial 3^f (BEZERRA et al, 2008). Caso não sejam adotados todos as combinações de níveis previstos no PLEX fatorial, mas apenas algumas delas, o PLEX é chamado fatorial incompleto (BOX; BEHNKEN, 1960).

O número de parâmetros necessários à construção de uma SR completa depende da ordem da mesma (n) e do número de fatores independentes (f). Para SRs completas de O(n) o número de parâmetros alocados (NP) é o número de combinações com repetição de f+1 itens tomados n a n, conforme obtido na Eq. (2-6) (BOX; BEHNKEN, 1960):

$$NP = \frac{(f+n)!}{f!\,n!} \tag{2-6}$$

Como um PLEX fatorial com p níveis contém p^f pontos, a ordem máxima de SR obtenível a partir de PLEX fatorial com p níveis é (p-1). Assim para

ajustar SR completa de O(2) é necessário um PLEX fatorial em p=3 níveis, ou seja, 3^f fatorial, que pode ser completo ou fracionado (BOX; BEHNKEN, 1960).

2.3.1.2 Determinação dos parâmetros do modelo

A realização dos experimentos tem como um dos seus objetivos permitir inferência sobre o padrão de resposta do sistema a partir de amostras de sua resposta. Há três tipos principais de inferências: estimação de parâmetros, estimação de intervalos e teste de hipóteses. Nesta Dissertação o ajuste de modelos SR ocorre via estimação de parâmetros (HIMMELBLAU, 1970), ao passo que algumas outras inferências acerca de valores corretos do modelo serão tratadas via estimação de intervalos e regiões de confiança.

O Princípio de Máxima Verossimilhança foi usado para estimação de parâmetros da SR (Himmelblau, 1970). São definidas abaixo símbolos utilizados (ver também seção de Nomenclatura) e as hipóteses adotadas:

i : ponto experimental: 1, 2, ..., N

j: réplica em $i:1,2,...,P_i$

 Y_{ij} : resposta experimental na réplica j do ponto i

 η_i : valor correto da resposta no ponto experimental i

 $arepsilon_{ij}$: erro de Y_{ij}

 \underline{x} : vetor $(fx \ I)$ de funções escalares dos f fatores

 x_i : vetor \underline{x} no ponto experimental i

 $H_0(\underset{\sim}{x}), H_1(\underset{\sim}{x}), ..., H_q(\underset{\sim}{x})$:funções de \underline{x} contribuintes na SR (q+1=NP)

 $\beta_0, \beta_1, ..., \beta_q$: parâmetros corretos da SR (q+1=NP)

 \hat{eta}_0 , \hat{eta}_1 , ... , \hat{eta}_q : valores estimados dos parâmetros da SR

 $\eta = \sum_{k=0}^{q} \beta_k H_k(\underset{\sim}{x})$: modelo SR correto

 $\eta_i = \sum_{k=0}^{q} \beta_k H_k(x_i)$: resposta correta da SR no ponto experimental i

 σ_{ε}^{2} : variância fundamental dos experimentos

 $\sigma_{arepsilon_i}^2$: variância das respostas experimentais

W: matriz conhecida $(N \times N)$ de pesos de experimentos

As seguintes hipóteses são admitidas para estimação de parâmetros:

- (1) Experimentos e réplicas são independentes entre si;
- (2) Respostas observadas seguem PDF normal em torno de valores corretos:

$$Y_{ij} \to N(\eta_i, \sigma_{\varepsilon_i}^2)$$
 , $\sigma_{\varepsilon_i}^2 = \Omega_i \sigma_{\varepsilon}^2$ (2-7)

(3) Modelo SR é correto.

Com as hipóteses (1), (2) e (3) acima, e com Eq. (2-7), têm-se as seguintes expressões relacionadas às médias de réplicas no ponto experimental i e de toda a massa de dados (\overline{Y}):

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{P_i} \sum_{j=1}^{P_i} Y_{ij}$$
 (2-8a)

$$\bar{Y_i} \to N(\eta_i, \frac{\sigma_{\varepsilon_i}^2}{P_i})$$
 , $\bar{Y_i} \to N(\eta_i, \frac{\Omega_i}{P_i} \sigma_{\varepsilon}^2)$, $\frac{\Omega_i}{P_i} = \frac{1}{W_{ii}}$ (2-8b)

$$VAR(Y_i^-) = \frac{1}{W_{ii}} \sigma_{\varepsilon}^2$$
 (2-8c)

$$COV(\bar{Y}) = W^{-1} \sigma_{\varepsilon}^{2} : \left[COV(\bar{Y}) \right]^{-1} = \frac{1}{\sigma_{\varepsilon}^{2}}$$
 (2-8d)

Com a Eq. (2-8b), a PDF das médias observadas é dada pela Eq. (2-8e):

$$PDF(\bar{Y}) = \frac{\sqrt{|W|}}{(2\pi\sigma_{\varepsilon}^{2})^{\frac{N}{2}}} exp\left[-\frac{1}{2\sigma_{\varepsilon}^{2}}(\bar{Y}-\eta)^{t}W(\bar{Y}-\eta)\right]$$
(2-8e)

A Função Verossimilhança, Eq. (2-8f), construída para as médias observadas é obtida de Eq. (2-8e) substituindo-se respostas corretas ($\underline{\eta}$) pelas respostas estimadas pela SR ($\underline{\hat{Y}}$), por sua vez dadas em função do vetor de parâmetros estimados da SR ($\underline{\hat{\beta}}$) e da matriz \underline{X} $N \times NP$ de termos fatoriais na malha experimental conforme na Eq. (2-8g):

$$L(\bar{Y}, \hat{\beta}) = \frac{\sqrt{\frac{W}{\kappa}}}{(2\pi\sigma_{\varepsilon}^{2})^{\frac{N}{2}}} exp\left[-\frac{1}{2\sigma_{\varepsilon}^{2}}(\hat{Y} - \bar{Y})^{t} W(\hat{Y} - \bar{Y})\right]$$
(2-8f)

$$\underline{\hat{Y}} = \underline{X}\,\hat{\beta} \tag{2-8g}$$

A estimação dos parâmetros $\hat{\underline{\beta}}$ é obtida pela maximização da função verossimilhança na Eq. (2-8f). Isto corresponde à minimizar o termo quadrático em (2-8h) para o vetor de parâmetros estimados da SR:

$$Min \frac{1}{2} (\hat{Y} - \overline{Y})^t W (\hat{Y} - \overline{Y}) \qquad , \quad \underline{\hat{Y}} = \underline{X} \underline{\hat{\beta}}$$

$$\{\hat{\beta}\} \qquad (2-8h)$$

Resultando, com a Eq. (2-8g), a condição de Ponto Estacionário para $\hat{\beta}$:

$$\hat{\beta} = \begin{bmatrix} X^t W X \\ z & z & z \end{bmatrix}^{-1} X^t W \bar{Y}$$

$$\approx z = z$$
(2-8i)

É possível provar, com as hipóteses básicas **(1)**, **(2)** e **(3)** acima, que o estimador na Eq. (2-8i) é não tendencioso $(E(\hat{\underline{\beta}}) = \beta)$, coerente $(N \to \infty \Rightarrow \underline{COV}(\hat{\underline{\beta}}) \to \underline{0})$, e que segue uma PDF Normal Multivariada. Além disto, tem-se também que o estimador SR de respostas na Eq. (2-8g) é não tendencioso $(E(\hat{\underline{Y}}) = \underline{\eta})$, coerente $(N \to \infty \Rightarrow \underline{COV}(\hat{\underline{Y}}) \to \underline{0})$, e que segue analogamente uma PDF Normal Multivariada.

2.3.2 Análise estatística da adequabilidade do modelo

Análise de variância, análise de intervalos e testes de significância de parâmetros são conduzidas paralelamente à estimação de parâmetros SR para avaliar a qualidade do modelo SR candidato. No procedimento adotado nesta Dissertação, a geração da massa de dados por pseudo-experimentos computacionais não terá replicação, já que só tem sentido para experimentos reais com incidência de erros aleatórios legítimos. Assim, com apenas uma observação por experimento, não é possível conduzir testes do modelo que exigem replicação como o Teste F (HIMMELBLAU, 1970).

Serão usados, portanto, apenas os recursos estatísticos para as análises acima, todos clássicos que podem ter justificativa e dedução encontrados facilmente, de forma que serão apresentadas apenas as fórmulas finais envolvidas. Na implementação da análise de variância e de intervalos são adotadas as hipóteses básicas (1), (2) e (3) introduzidas na subseção anterior. Têm-se assim as seguintes entidades (HIMMELBLAU, 1970):

Estimador para σ_{ε}^2 não correlacionado com estimadores em Eqs. (2-8g), (2-8i):

$$S_R^2 = \frac{1}{N - NP} (\hat{\underline{Y}} - \overline{\underline{Y}})^t W (\hat{\underline{Y}} - \overline{\underline{Y}})$$
 (2-9a)

$$\frac{(N-NP)S_R^2}{\sigma_{\varepsilon}^2} \to \chi_{\nu=N-NP}^2 \tag{2-9b}$$

Matriz de variâncias-covarâncias de parâmetros estimados e seu estimador:

$$COV(\hat{\beta}) = \sigma_{\varepsilon}^2 \underline{K} \Rightarrow C\hat{O}V(\hat{\beta}) = S_R^2 \underline{K}$$
, $\underline{K} = [\underline{X}^t \underline{W} \underline{X}]^{-1}$ (2-9c)

Matriz de variâncias-covarâncias de respostas estimadas e seu estimador:

$$COV(\hat{\underline{Y}}) = \sigma_{\varepsilon}^{2} X \underbrace{\underline{K}}_{z} X^{t} \Rightarrow C\hat{O}V(\hat{\underline{Y}}) = S_{R}^{2} X \underbrace{\underline{K}}_{z} X^{t} , \quad \underline{\underline{K}} = \left[\underline{\underline{X}}^{t} \underline{\underline{W}} \underline{X}\right]^{-1}$$
 (2-9d)

Intervalos de confiança (IC) com probabilidade $(1-\alpha)*100\%$ de parâmetros corretos (α =0.1, 0.05, 0.01, etc) em termos absolutos e relativos:

$$\hat{\beta}_{i} - t_{I-\alpha/2} \sqrt{S_{R}^{2}} \sqrt{K_{i+1,i+1}} \le \beta_{i} \le \hat{\beta}_{i} + t_{I-\alpha/2} \sqrt{S_{R}^{2}} \sqrt{K_{i+1,i+1}}$$
 (2-9e)

$$\frac{-t_{I-\alpha/2}\sqrt{S_{R}^{2}}\sqrt{K_{i+I,i+I}}}{\left|\hat{\beta}_{i}\right|} \leq \delta_{\beta_{i}\%} \leq \frac{+t_{I-\alpha/2}\sqrt{S_{R}^{2}}\sqrt{K_{i+I,i+I}}}{\left|\hat{\beta}_{i}\right|}$$
(2-9f)

Intervalos de confiança (IC) com probabilidade $(1-\alpha)*100\%$ de respostas corretas (α =0.1, 0.05, 0.01, etc) em termos absolutos e relativos:

$$\hat{Y}_{i} - t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_{R}^{2}} \sqrt{\underline{\mathcal{Z}}_{i}^{t} \underline{K} \underline{\mathcal{Z}}_{i}} \leq \eta_{i} \leq \hat{Y}_{i} + t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_{R}^{2}} \sqrt{\underline{\mathcal{Z}}_{i}^{t} \underline{K} \underline{\mathcal{Z}}_{i}}$$
(2-9g)

$$-\frac{t_{I-\alpha/2}\sqrt{S_R^2}\sqrt{\underline{\underline{z}}_i^t}\underline{\underline{K}}\underline{\underline{\underline{z}}_i}}{\left|\hat{Y}_i\right|} \le \delta_{\eta_i\%} \le \frac{t_{I-\alpha/2}\sqrt{S_R^2}\sqrt{\underline{\underline{z}}_i^t}\underline{\underline{K}}\underline{\underline{z}}_i}{\left|\hat{Y}_i\right|}$$
(2-9h)

Teste para aprovar significância de parâmetro: Parâmetro β_i é Significante com probabilidade $(1-\alpha)*100\%$ (α =0.1, 0.05, 0.01, etc) se vale a desigualdade (2-9i):

$$\frac{\hat{\beta}_{i}^{2}}{S_{R}^{2}K_{i+1,i+1}} > \Phi_{1-\alpha}$$
 (2-9i)

Teste derivado da Eq. (2-9i) para reprovar parâmetro: Parâmetro β_i é descartável se o lado esquerdo Eq. (2-9i) é inferior a 10% da abscissa à direita:

$$\frac{\hat{\beta}_{i}^{2}}{S_{R}^{2}K_{i+l,i+l}} < \frac{\Phi_{l-\alpha}}{10}$$
 (2-9j)

Caso o teste se enquadre na faixa limitada pela Eq. (2-9k), a significância do parâmetro deve ser analisada cuidadosamente.

$$\frac{\Phi_{1-\alpha}}{10} < \frac{\hat{\beta}_i^2}{S_R^2 K_{i+1,i+1}} < \Phi_{1-\alpha}$$
 (2-9k)

Região de confiança (RC) com probabilidade $(1-\alpha)*100\%$ de parâmetros corretos (α =0.1, 0.05, 0.01, etc) em termos absolutos:

$$(\underline{\beta} - \underline{\hat{\beta}})^{t} \left[\underline{\underline{X}}^{t} \underline{\underline{W}} \underline{\underline{X}} \right] \underline{\beta} - \underline{\hat{\beta}}) \le \Phi_{I-\alpha}(q+1) S_{R}^{2}$$
(2-9I)

A RC de parâmetros corretos na Eq. (2-9I) define um hipervolume NP-dimensional que é impossível de representar, de modo que são colocadas em visualização apenas suas projeções 3D para certos trios de parâmetros. As projeções 3D da RC são úteis para avaliar uma SR porque define o domínio onde residiriam, com probabilidade $(1-\alpha)*100\%$, os valores corretos dos parâmetros em torno dos respectivos valores estimados (i.e. o centroide da RC). Sendo assim, um modelo SR com bom desempenho deverá apresentar projeções da RC de pequenos portes e com formato equilibrado (i.e. próximo a elipsoides com eixos de comprimento similares). RCs elipsoidais grandes oblongas, com um dos eixos muito maior que os demais, indicam forte correlação em pelo menos um par de parâmetros, sugerindo que a SR ou os fatores escolhidos, abrigam deficiências intrínsecas ou os dados experimentais não foram corretamente interpretados (HIMMELBLAU, 1970).

3 METODOLOGIA

As unidades de tratamento de água ácida de uma torre são amplamente utilizadas no mundo, enquanto UTAAs de duas torres são geralmente restritas a locais com alto teor de N no petróleo processado, como no Brasil.

A Coluna 1 é o ponto mais sensível da unidade de duas torres, conforme pode ser observado na comparação entre a Coluna 1 e a Coluna 2 da UTAA de duas torres que será apresentada na seção 3.1. O desafio na operação da Coluna 1 é manter o compromisso de alta recuperação % de H₂S com baixo teor de NH₃ no GA.

O contexto operacional da Coluna 1 de UTAA de duas torres é, portanto, complexo, com muitas variáveis afetando a separação e o cumprimento de metas possivelmente conflitantes. Isso torna a Coluna 1 uma candidato natural ao uso do Método de Superfície de Resposta.

A SR que se pretende construir, a partir de uma base de pontos pseudoexperimentais gerados computacionalmente, tem como objetivo servir como um preditor preliminar para a engenharia da Coluna 1 da UTAA de duas torres. As principais respostas da Coluna 1 de H₂S são: (i) Recuperação % de H₂S no GA; e (ii) Fração Molar de NH₃ no GA.

A SR produzida, se certificada estatisticamente, poderá ser usada em etapas preliminares do projeto de UTAA de duas torres e também será útil para avaliar o impacto de eventuais modificações de fatores de entrada sobre as respostas do sistema.

Para geração da base de dados de calibração de SRs candidatas foram realizados pseudo-experimentos computacionais com simulador comercial com pacote termodinâmico *Sour Water* adequado. Para isto foi definido PLEX fatorial a três níveis com f=4 fatores de entrada, fatorial 3^f . Os quatro fatores de entrada foram selecionados com base na experiência operacional de UTAA de duas torres e também em pseudo-experimentos de simulação realizados para confirmar a influência dos fatores candidatos nas duas respostas Recuperação % de H_2S e fração molar de NH_3 no gás ácido (*10³).

Em cada um dos 3^4 =81 pontos do PLEX o processo UTAA de duas torres foi simulado adotando-se os valores de fatores de entrada pertinentes (100% de casos convergidos) e registrando-se as duas respostas de interesse obtidas. Foram avaliadas diferentes SRs afim de identificar o melhor preditor

para cada uma das respostas. Na avaliação de SRs usaram-se os recursos estatísticos do Capítulo 2 com nível de confiança estipulado a 95% (α =0.05), incluindo-se comparação de respostas preditas e observadas (experimentais), plotagem da SR contra respostas observadas e construção de histogramas de resíduos.

Considerando que várias configurações foram propostas para a torre esgotadora de H_2S , foram selecionadas as duas configurações mais robustas frente a distúrbios operacionais, sendo por isso, as mais adotadas atualmente nos novos projetos para refinarias brasileiras. Para cada uma destas duas configurações da Coluna 1 foi gerado o PLEX 3^f correspondente e selecionada a SR para cada uma das duas respostas.

Ressalta-se que esse trabalho focou apenas na Coluna 1 da UTAA de duas torres, operando com água ácida cujos contaminantes são apenas H_2S e NH_3 .

3.1 <u>Análise do Esquema de Tratamento de Águas Ácidas com Duas</u> Torres

O uso de duas torres esgotadoras operando a pressões diferentes é recomendado sempre que a unidade responsável pelo processamento do H₂S não é capaz de processar toda a amônia existente na corrente de água ácida.

Esse esquema se baseia no fato da volatilidade relativa da amônia e do H₂S ser fortemente afetada pela pressão. O aumento da pressão faz com que a volatilidade relativa do H₂S em relação à amônia aumente consideravelmente, permitindo que o primeiro seja removido da água por retificação, enquanto o segundo permanece majoritariamente na água.

No esquema mais simples, as duas colunas podem assumir a mesma configuração, isto é, torres com refervedores e condensadores de topo, conforme apresentado na Figura 3-1. Melhorias podem ser adotadas em cada um dos sistemas de forma a aumentar a estabilidade da torre, diminuir o teor de amônia no gás ácido e/ou aumentar a resistência dos sistemas à corrosão.

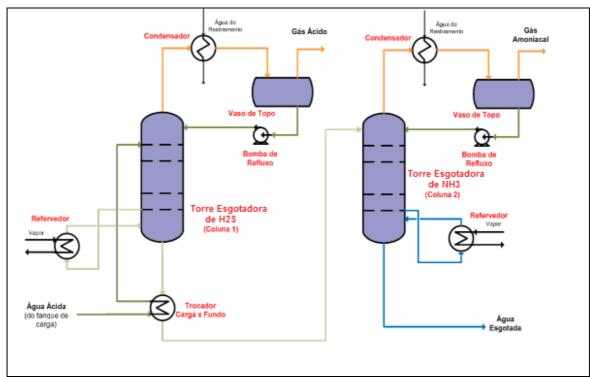


Figura 3-1 - Esquema de processo simplificado com duas torres retificadoras

Esse esquema foi usado para na comparação simplificada das colunas apresentada a seguir. Para levantar os dados das correntes e os perfis das torres, foi feita uma simulação de processos usando o HYSYS, conforme esquema apresentado na Figura 3-2. Apenas a seção de esgotamento da unidade foi simulada. Não foram incluídos na simulação o sistema de carga e o sistema de resfriamento de água esgotada, já que o objetivo da simulação era apenas comparar as duas torres esgotadoras.

As seguintes premissas foram utilizadas na elaboração desta simulação:

- Foi adotado um permutador carga x fundo para pré-aquecer a carga da primeira torre. Para temperatura da carga na saída do permutador foi adotado um delta de 30℃ em relação à temperatura d e fundo da torre;
- A recuperação de H₂S na primeira torre foi estabelecida em 90%;
- A temperatura do gás ácido na saída do condensador da primeira torre foi especificada em 90℃;
- A temperatura do gás amoniacal na saída do condensador da segunda torre foi especificada em 90℃;
- Teor de amônia na água retificada = 10 ppm mássico;
- Foram considerados 10 estágios teóricos para cada uma das torres
 A Tabela 3-1 apresenta as condições da corrente de carga usada no estudo.

Tabela 3-1 - Condição da corrente de carga

Propriedade	CARGA
Temperatura, ℃	50,00
Pressão, bar man	14,00
Vazão molar, mol/s	1,50
Vazão mássica, kg/s	27,20
Composição	
Fração molar H₂S	0,0080
Fração molar NH ₃	0,0100
Fração molar H₂O	0,9820

A Tabela 3-2 apresenta as propriedades e as composições das correntes materiais e a Tabela 3-3 as correntes de energia do esquema analisado. A Tabela 3-4 apresenta as razões de refluxo e de vaporização para ambas as torres.

Tabela 3-2 - Correntes materiais - esquema duas torres

	Correntes Materiais						
Propriedade	CARGA	AA01	GA1	ABE01	ABE02	Gam1	AES01
Temperatura, ℃	50,00	151,30	90,00	181,30	81,25	90,00	127,70
Pressão, bar man	14,00	13,30	9,86	10,37	9,67	1,00	1,51
Vazão molar, mol/s	1,500	1,500	0,012	1,488	1,488	0,023	1,465
Vazão mássica, kg/s	27,2	27,2	0,3816	26,82	26,82	0,4206	26,4
Composição							
Fração molar H₂S	0,0080	0,0080	0,9343	0,0008	0,0008	0,0519	0,0000
Fração molar NH₃	0,0100	0,0100	0,0064	0,0100	0,0100	0,6458	0,0000
Fração molar H₂O	0,9820	0,9820	0,0593	0,9892	0,9892	0,3023	1,0000

Tabela 3-3 - Correntes de energia - esquema duas torres

	Correntes de Energia						
Propriedade	QP01 Qreb1 Qcond1 Qreb2 Qcond2						
Carga térmica, kJ/s	12140	4082	397	14440	8297		

Tabela 3-4 - Razões de refluxo e vaporização

	1ª Torre	2ª Torre
Razão de Refluxo (condensador)	0,79	8,94
Razão de Vaporização (refervedor)	0,07	0,25

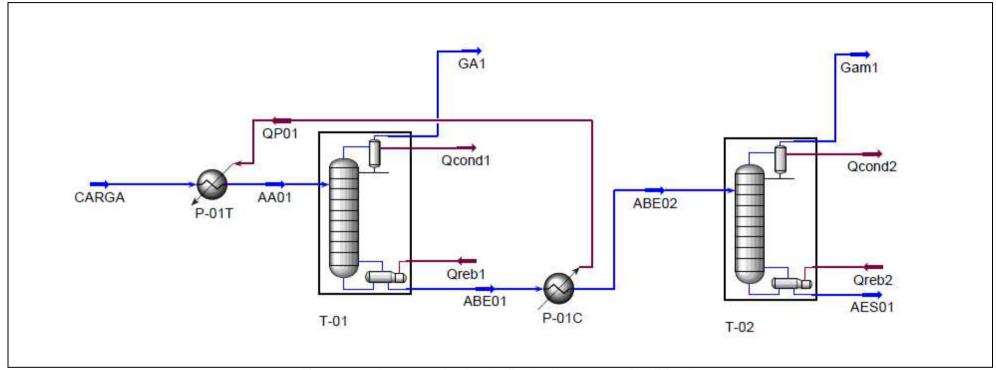


Figura 3-2 - Esquema de simulação de duas torres simplificado

Na Tabela 3-5são apresentados os perfis de pressão, temperatura e vazão de vapor e líquido ao longo da Coluna 1:

Tabela 3-5 - Perfis de temperatura, pressão e vazão de vapor e líquido da Coluna 1

	· citic ac temporatara,		o i ome de temperatura, procede e vazae de vaper			
Estágio	Temp. [℃]	Pressão [bar_man]	Saldo Liquido [kgmole/s]	Saldo Vapor [kgmole/s]	Carga [kgmole/s]	Retirada [kgmole/s]
Condensador	90,00	9,86	0,009			0,012
1°estágio	151,16	10,00	1,511	0,021	1,500	
2°estágio	151,15	10,03	1,511	0,022		
3°estágio	151,14	10,07	1,511	0,022		
4° estágio	151,13	10,10	1,511	0,022		
5° estágio	151,20	10,13	1,511	0,023		
6° estágio	151,64	10,17	1,513	0,023		
7° estágio	154,16	10,20	1,521	0,024		
8° estágio	162,73	10,23	1,548	0,032		
9°estágio	172,90	10,27	1,579	0,059		
10° estágio	177,96	10,30	1,593	0,091		
Refervedor	181,32	10,37		0,104	-	1,488

Na Tabela 3-6 são apresentados os perfis de pressão, temperatura e vazão de vapor e líquido ao longo da Coluna 2:

Tabela 3-6 - Perfis de temperatura, pressão e vazão de vapor e líquido da Segunda Torre

Estágio	Temp. [℃]	Pressão [bar_man]	Saldo Liquido [kgmole/s]	Saldo Vapor [kgmole/s]	Carga [kgmole/s]	Retirada [kgmole/s]
Condensador	90,00	1,00	0,206			0,023
1°estágio	116,59	1,14	1,805	0,229	1,488	
2° estágio	119,74	1,17	1,809	0,340		
3°estágio	121,81	1,21	1,813	0,344		
4° estágio	123,15	1,24	1,816	0,348		
5° estágio	124,06	1,27	1,818	0,350		
6° estágio	124,75	1,31	1,820	0,352		
7° estágio	125,32	1,34	1,821	0,354		
8° estágio	125,84	1,37	1,823	0,356		
9° estágio	126,31	1,41	1,825	0,358		
10° estágio	126,77	1,44	1,826	0,359		
Refervedor	127,71	1,51		0,361		1,465

Os dados apresentados permitem observar que existem diferenças significativas entre as torres, conforme resumido na Tabela 3-7.

Além da diferença mais óbvia que é a pressão de operação, as duas torres apresentam perfis muito diferentes, tanto na vazão de líquido e vapor ao longo da torre, quanto de gradiente de temperatura. Além disso, a carga térmica das duas torres é bastante diferente.

Tabela 3-7- Tabela comparativa entre a primeira e a segunda torre

Torre Retificadora de H₂S	Torre Retificadora de NH ₃
Opera a média pressão	Opera a baixa pressão
Baixa demanda térmica	Alta demanda térmica
Carga térmica do condensador comparada a do refervedor é reduzida	Carga térmica do condensador mais próxima à carga térmica do refervedor
Baixa vazão de refluxo	Alta razão de refluxo
Vazão de vapor ao longo da torre reduzida	Vazão de vapor ao longo da torre é uma ordem de grandeza superior a da primeira torre
Maior gradiente de temperatura entre o primeiro e o último estágio	Menor gradiente de temperatura entre o primeiro e o último estágio

A primeira torre opera a maior pressão, pois nessa condição a volatilidade do H_2S em relação à amônia aumenta, permitindo uma maior recuperação de H_2S sem aumento da recuperação de NH_3 . Já na segunda torre, o objetivo é reduzir ao máximo o teor de contaminantes da água, sendo interessante operar a menor pressão possível.

A carga térmica do condensador da primeira torre é uma ordem de grandeza menor do que a carga térmica do refervedor, o mesmo não se observa na segunda torre, onde a carga térmica do condensador é maior, chegando a mais de 50% da carga do refervedor para o caso em estudo.

Como conseqüência da Coluna 1 apresentar carga térmica do condensador tão reduzida quando comparada a carga térmica do refervedor, a torre se torna bastante instável e dependente do correto controle da carga térmica do refervedor. Pequenas variações percentuais no refervedor podem não ser compensadas pelo condensador, já que não é possível projetar um permutador de calor com uma faixa tão ampla de operação. Isso resulta em aumento da temperatura de topo e, consequentemente, no aumento do teor de amônia e água na corrente de gás ácido. Na Figura 3-3 é apresentado o efeito na carga térmica do condensador do aumento da carga térmica do refervedor considerando que a temperatura do gás de topo seria mantida em 90°C. É possível observar que para um aumento de 10% da carga térmica do refervedor, a carga térmica do condensador deveria dobrar para manter a temperatura de topo estável.

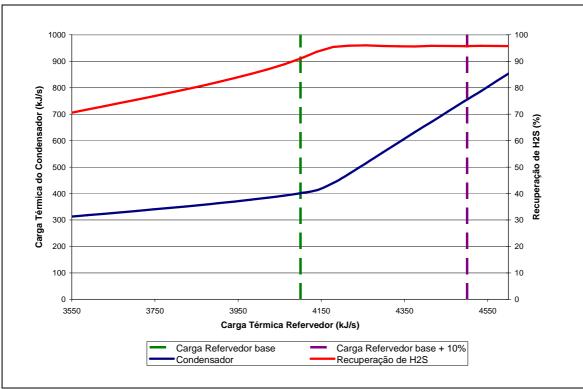


Figura 3-3 - Efeito da variação da carga térmica do refervedor na carga térmica do condensador para a torre retificadora de H2S

A Coluna 2 não apresenta esse problema, já que em geral o condensador é capaz de compensar eventuais desvios na carga térmica do refervedor. Além disso, caso isso não ocorra, a única consequência será o aumento do teor de água na corrente de gás amoniacal provocado pelo aumento da temperatura do gás de topo da Coluna 2.

Os dados apresentados indicam que a operação da torre esgotadora de H₂S é mais sensível do que a operação da torre retificadora de NH₃, sendo por isso, o foco das atenções na unidade e desta dissertação.

3.2 Análise da Torre Esgotadora de H₂S: Seleção de Configurações para Proposição de Superfície de Resposta

O H₂S que não for recuperado na coluna 1 será enviado para a coluna 2, onde será esgotado para o gás amoniacal, sendo enviado para o Conversor de Amônia, onde será queimado. Isto gerará SOx que impactará negativamente o balanço de emissões da refinaria. Além disso, problemas na recuperação de H₂S fazem com que o teor desse composto no sistema de topo da Coluna 2 seja muito maior do que o previsto, intensificando a corrosão nesse sistema e diminuindo a confiabilidade da planta.

Por outro lado, imperfeições no corte de NH₃ na Coluna 1, trarão excesso de NH₃ no gás ácido enviado para a URE, diminuindo a confiabilidade dessa unidade.

A carga térmica no refervedor da Coluna 1 por mol de água ácida $(Q_{REF[1]})$ tem impacto direto na Recuperação % de H_2S obtida. Independentemente da configuração adotada para o topo da Coluna 1, a curva da Recuperação % de H_2S como função de $Q_{REF[1]}$ apresenta duas regiões bem distintas, como pode ser visto na Figura 3-4 . No trecho inicial da curva há inclinação acentuada onde pequenas modificações de $Q_{REF[1]}$ têm grande efeito na Recuperação % de H_2S . Posteriormente ocorre o oposto: a curva aproximase da recuperação máxima alcançável de modo que grandes aumentos de $Q_{REF[1]}$ causam modificações irrelevantes na Recuperação % de H_2S .

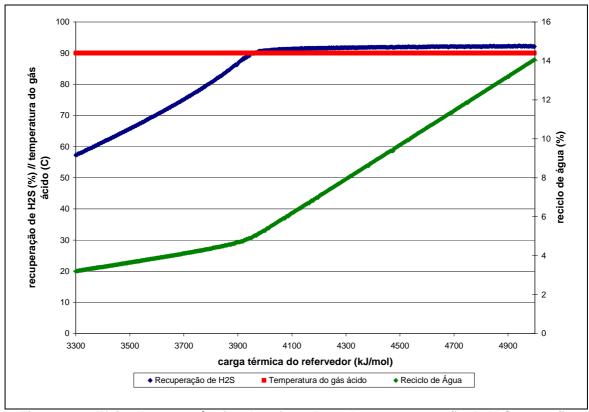


Figura 3-4 - Efeito da carga térmica do refervedor sobre a recuperação de H₂S e a razão de reciclo considerando temperatura do gás ácido constante

Na região intermediária, onde a curva sofre a inflexão, o aumento da carga térmica do refervedor resulta em aumento da vaporização de água e o gradiente de temperatura da torre é reduzido. Como consequência, a demanda no condensador para manter a temperatura de topo constante aumenta consideravelmente. O gráfico apresentado na Figura 3-4 foi construído para uma Coluna 1 com condensador por contato direto usando água esgotada fria

como fluido de resfriamento. É possível observar como na região intermediária a razão de reciclo de água esgotada sofre uma inflexão e começa a aumentar rapidamente para pequenas modificações na carga térmica do refervedor.

A composição da corrente de água ácida e a configuração adotada para a torre podem afetar o ponto de inflexão e o valor da recuperação que corresponde ao máximo que pode ser obtido na torre.

A curva apresentada na Figura 3-4 supõe carga térmica ilimitada no condensador, sendo observada uma temperatura constante no gás ácido efluente do condensador. Na prática, não é isso que ocorre, já que o condensador possui limitação de carga térmica. Além disso, a carga térmica do condensador é de aproximadamente 10 a 15% da carga térmica do refervedor, de modo que mesmo pequenas variações % no refervedor possam não ser compensadas pelo condensador. O aumento da vaporização de água provocada pelo aumento da carga térmica do refervedor provoca o disparo da temperatura do gás ácido.

No limite, a variação de temperatura ao longo da torre deixa de existir e a temperatura de topo se aproxima da temperatura do fundo. Isso significa grande vaporização de água que segue para o topo da coluna, arrastando o NH₃ para o gás ácido. Isso caracteriza o fenômeno conhecido como "ferver a torre", que deve ser evitado pois acarreta em aumento considerável do teor de amônia no gás ácido. A quantidade de água enviada na forma de vapor d'água para a URE também aumenta consideravelmente, o que pode causar diminuição da temperatura da câmara de combustão da URE, afetando sua eficiência.

Na Figura 3-5 mostra-se o que ocorre quando a carga térmica do condensador é limitada. Observa-se que a temperatura do gás ácido está fixa até que começa a aumentar rapidamente, acompanhada pelo teor de NH₃ no gás.

A faixa em que é possível garantir a Recuperação % de H₂S desejada sem resultar em teor de NH₃ acima do aceitável no gás ácido é chamada de janela operacional. Na Figura 3-5 a janela é dada pela faixa entre as linhas roxas tracejadas. Essa janela geralmente é dada em termos da carga térmica do refervedor, sendo restrita e dependente da temperatura e do teor de contaminantes da água ácida, além da pressão de operação.

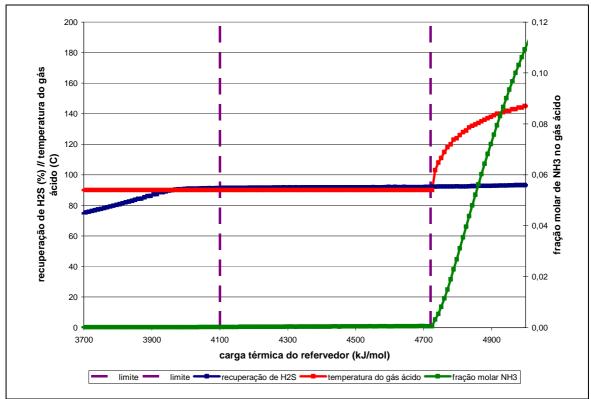


Figura 3-5 - Efeito da carga térmica do refervedor sobre a recuperação de H2S e a fração de amônia no gás ácido para carga térmica do condensador limitada

3.2.1 Configurações da torre esgotadora de H₂S

O aumento das restrições à emissão de SOx associado a blocos de enxofre com UREs sem capacidade de processar grandes teores de NH₃ fez com que diferentes esquemas de topo fossem propostos para a torre esgotadora de H₂S visando a minimizar o teor de NH₃ no gás ácido à medida que cresce a recuperação % de H₂S.

Cinco esquemas de topo principais foram propostos para a Coluna 1 de H_2S : (i) Esquema A (Figura 3-6) com condensador externo retornando o refluxo para o vaso de carga; (ii) Esquema B (Figura 3-7) com condensador de contato direto usando refluxo circulante como meio de resfriamento (pumparound); (iii) Esquema C (Figura 3-8) com condensador de contato direto usando parte da carga como meio de resfriamento; (iv) Esquema D (Figura 3-9) com condensador de contato direto usando água tratada fria como meio de resfriamento; (v) Esquema E (Figura 3-10) com condensador externo utilizando água esgotada quente para lavagem do gás ácido. Na Tabela 3-8 são apresentadas as vantagens e desvantagens de cada um dos esquemas.

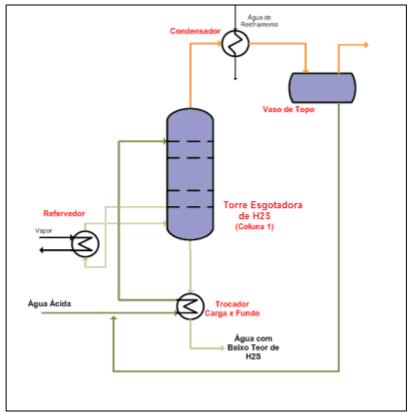


Figura 3-6 - Torre Esgotadora de H₂S - Esquema A

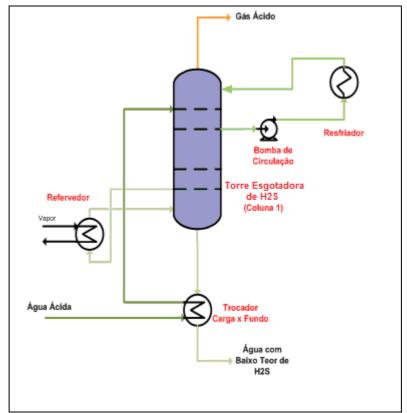


Figura 3-7 - Torre Esgotadora de H₂S - Esquema B

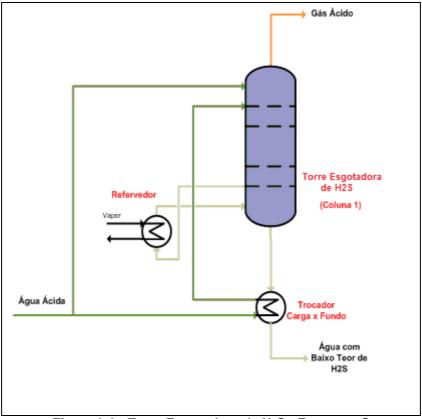


Figura 3-8 - Torre Esgotadora de H₂S - Esquema C

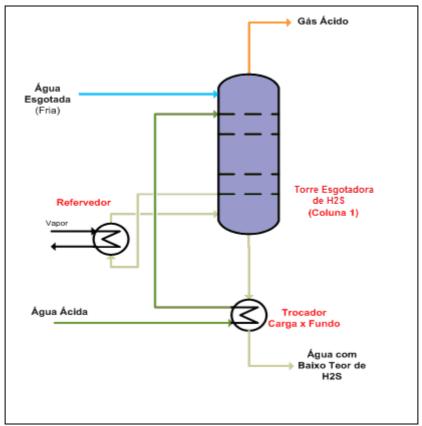


Figura 3-9 - Torre Esgotadora de H₂S - Esquema D

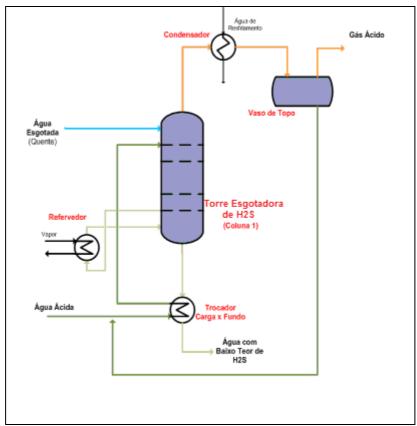


Figura 3-10 - Torre Esgotadora de H₂S - Esquema E

Tabela 3-8 - Comparação entre os diversos esquemas de topo da esgotadora de H_2S Fonte: Adaptada de BRITO et al, 2011

Esquema	Vantagens	Desvantagens
Esquema A	Partida simplificada	Corrosão acentuada no sistema de topo
Esquema B	Corrosão menos intensa no resfriador do refluxo circulante quando comparado ao condensador de topo.	Torre mais alta e com internos mais complexos. Uso de bomba de refluxo Início da operação é mais complicado. Como vazão de líquido condensada no topo é baixa, falta de estanqueidade nas bandejas afeta a eficiência do sistema.
Esquema C	Menores teores de amônia no gás ácido que os esquemas A e B. Elimina o condensador de topo.	Torre mais alta e com internos mais complexos. Pode provocar perturbações na carga.
Esquema D	Reduz ainda mais os teores de amônia no topo Elimina o condensador de topo. Concentração de NH ₃ no gás ácido é menos sensível a perturbações na torre.	Torre mais alta e com internos mais complexos Injeção de soda na esgotadora de NH ₃ pode prejudicar a extração de H ₂ S na coluna 1. Reprocessamento de parte da água aumenta consumo de utilidades e tamanho dos equipamentos.
Esquema E	Menores teores de amônia no gás ácido que os esquemas A e B Menor carga térmica do refervedor do que o esquema D. Menos eficiente na absorção de amônia do que o esquema D.	Torre mais alta e com internos mais complexos Injeção de soda na esgotadora de NH ₃ pode prejudicar a extração de H ₂ S na coluna 1. Reprocessamento de parte da água aumenta consumo de utilidades e tamanho dos equipamentos.

Na escolha da configuração a ser adotada, deve ser avaliada a capacidade da torre de garantir a recuperação de H_2S com baixo teor de NH_3 no gás ácido mantendo a estabilidade sob pequenas modificações nas variáveis de entrada.

A adoção de recuperações de H₂S elevadas pode inviabilizar alguns dos esquemas de topo descritos, já que a maior remoção de H₂S corresponde a uma maior recuperação de NH₃. Isso diminui bastante a janela operacional da torre, restringindo as condições para operação bem sucedida.

Para evitar isto, são adotadas proteções, como injeções de água esgotada no topo da torre, com o objetivo de absorver parte do NH₃ presente

no gás ácido. Os esquemas D e E apresentam essa lavagem, que permite aumentar a recuperação de H₂S mantendo o teor de amônia no gás ácido baixo, tendo sido adotados em projetos recentes de refinarias brasileiras.

3.2.2 Configurações selecionadas

Dos esquemas de topo da Coluna 1 apresentados, os que apresentam os menores teores de amônia no gás ácido e maior estabilidade frente a variações operacionais são os esquemas D e E.

Estes dois esquemas foram selecionados para servirem de base à aplicação do método de superfície de resposta para a elaboração de modelos empíricos que permitam prever as respostas do sistema dado um conjunto de variáveis de entrada. Estes esquemas servirão de base à construção de preditores SR para as respostas da UTAA de duas torres, dado um conjunto de variáveis de entrada.

3.2.2.1 Configuração 1

A configuração 1 (denominada de Esquema Frio, EF), baseia-se no Esquema D (Figura 3-11), onde o sistema de topo da torre é composto por condensador por contato direto usando água esgotada fria como fluido de resfriamento. A carga da torre proveniente do vaso de carga é aquecida em um trocador carga x fundo, permitindo assim um aproveitamento da carga térmica contida na corrente de fundo da torre. A integração energética permite a minimização do consumo de vapor no refervedor.

A carga aquecida entra no segundo estágio teórico da torre. Ao descer pela coluna, os contaminantes voláteis presentes na água vão sendo retificados, passando para a fase vapor.

O primeiro estágio da coluna funciona como um estágio de troca térmica, onde a corrente de água fria entra em contato com o vapor oriundo da seção de esgotamento. A vazão de água esgotada fria injetada é controlada para manter a temperatura desejada para o gás ácido. Como NH₃ é muito solúvel em H₂O, a água esgotada injetada além de resfriar o GA, minimizando o teor de água da corrente gasosa, serve para absorver parte do NH₃ presente no GA. Parte do H₂S também é absorvido, mas em quantidade muito menor.

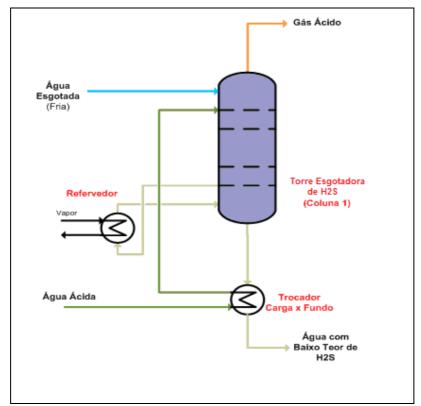


Figura 3-11 - Torre Esgotadora de H₂S - Configuração 1

A água efluente do fundo da coluna com baixo teor de H₂S segue para a torre esgotadora de NH₃, onde o H₂S residual e a amônia presentes na água serão esgotados.

3.2.2.2 Configuração 2

A configuração 2 (denominada Esquema Quente, EQ), baseia-se no esquema E (Figura 3-12) onde o topo da Coluna 1 inclui condensador externo e vaso de topo, com lavagem do gás ácido por água esgotada quente. Aqui também é adotada integração térmica do fundo da Coluna 1 com a carga para minimizar o consumo de vapor d'água no refervedor.

A carga pré-aquecida entra no segundo estágio teórico da Coluna 1 e ao descer pela coluna, o H₂S e o NH₃ são esgotados da água para a fase vapor. No primeiro estágio é admitida água esgotada quente para manter a temperatura em um valor determinado e ajudar a absorver NH₃ abatendo-o do gás de topo. O vapor efluente da torre segue para o condensador parcial. A mistura bifásica do condensador é separada no vaso de topo. O gás ácido é então enviado para o limite de bateria, enquanto o fundo líquido retorna para o vaso de carga da UTAA.

A água de fundo da torre apresenta baixo teor de H₂S, seguindo para a torre esgotadora de NH₃, onde o H₂S residual e a amônia presentes na água serão retificados.

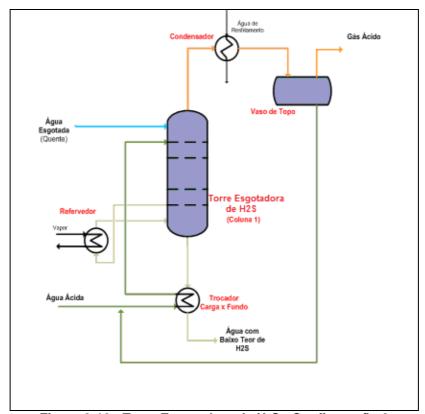


Figura 3-12 - Torre Esgotadora de H₂S - Configuração 2

3.3 <u>Metodologia para a realização dos experimentos e proposição de</u> <u>superfície de resposta para projeto de torre esgotadora de H₂S</u>

A primeira etapa consistiu em determinar as respostas de interesse e os fatores de entrada eficazes para influenciar as respostas dos sistemas estudados, nas configurações 1 e 2.

O PLEX 3^f (f=4) foi elaborado estipulando-se três níveis de intensidade para cada fator considerado relevante. As duas respostas do topo da Coluna 1 – Recuperação % de H2S e fração molar de NH $_3$ (* 10^3) – de cada um dos pontos do PLEX foram registradas após resolução da UTAA de duas torres na configuração 1 ou 2 com o simulador de processos HYSYS. O critério de convergência do HYSYS foi mantido estreito garantindo desvio de convergência virtualmente zero, sendo que 100% dos pontos do PLEX tiveram convergência HYSYS plena. Com os resultados das simulações foi construída

a matriz experimental Fator X Respostas usada para estimação de parâmetros de cada SR analisada.

Para cada uma das duas respostas em cada um dos dois esquemas foram propostos no mínimo duas configurações de modelo: SR linear O(1) e SR quadrática O(2) completa. Testes de significância de parâmetros foram aplicados às SRs O(2) para remover termos contribuintes de baixa relevância cuja manutenção na SR não agregava melhoria de aderência aos dados. Nos casos em que foram removidos parâmetros não significantes, foi proposta uma segunda SR O(2), chamada de SR reduzida por apresentar menor número de parâmetros e praticamente a mesma aderência aos dados que a SR completa.

Os modelos SR candidatos foram analisados estatisticamente para identificar o que melhor se aplica à resposta em questão. A obtenção dos parâmetros de SRs foi feita com o software SURFACE_RESPO_f desenvolvido em MATLAB R12 pelo Lab. H2CIN da Escola de Química da UFRJ, sendo seguida a metodologia apresentada na Figura 2-10.

Além da comparação dos valores de S_R^2 , as SRs foram avaliadas/comparadas com as seguintes ferramentas estatísticas:

- Respostas observadas versus respostas preditas;
- Intervalos de confiança 95% em valor relativo de parâmetros corretos;
- Intervalos de confiança 95% em valores absoluto e relativo de respostas corretas;
- Matriz de variâncias-covariâncias de respostas estimadas;
- Histograma de resíduos $Y_i^{OBS} \hat{Y}_i^{PRED}$.

A análise da matriz de variâncias-covariâncias de parâmetros estimados foi feita somente para o modelo selecionado, já que os parâmetros apresentavam valores muito distintos, dificultando a comparação da matriz entre modelos. A análise de intervalo de confiança 95% em valor absoluto de parâmetros corretos também não foi feita por esse motivo.

Após a identificação da SR de melhor aderência às respostas experimentais, são geradas para esta, e somente esta, as superfícies de resposta resultantes, assim como figuras com projeções 3D da região de confiança (RC) de alguns trios de parâmetros.

4 SELEÇÃO DAS RESPOSTAS E DOS FATORES DE ENTRADA E SEUS NÍVEIS

O projeto da UTAA é feito para uma determinada composição de carga. Como a carga real pode variar em relação à carga de projeto, é importante analisar os efeitos que variações nesta composição podem causar no desempenho da torre esgotadora de H₂S.

No projeto da UTAA, verifica-se que a janela operacional da Coluna 1 é afetada pela composição da carga e pela relação H₂S/NH₃ na carga, já que estas têm efeito direto sobre a recuperação % de H₂S e o teor de NH₃ no GA.

O aumento do teor de NH₃ na carga associado a diminuição do teor de H₂S, pode limitar a recuperação % máxima de H₂S que pode ser obtida. O aumento da pressão contribui para aumentar a recuperação % de H₂S e reduzir o teor de NH₃ no GA, sendo uma variável manipulada sempre que possível para obter melhores resultados na torre. A carga térmica do refervedor da coluna é manipulada para garantir a recuperação % de H₂S desejada, minimizando o consumo de utilidades.

Assim os Fatores de Entrada aqui selecionados com impacto mais significativo nas respostas Recuperação % de H_2S e Fração Molar de NH_3 (*10³) da Coluna 1 da UTAA são:

- $F_1 = y_{NH3}$: %mol de NH₃ na água ácida
- $F_2 = R_{H2S/NH3}$: Razão Molar H_2S/NH_3 na água ácida
- $F_3 = Q_{REF[I]}$: Carga Térmica do Refervedor por mol de água ácida (kJ/mol)
- $F_4 = P_{Topo[1]}$: Pressão de Topo da Coluna (bar)

Os Fatores de Entrada acima podem ser divididos em dois grupos: variáveis livremente manipuladas e variáveis impostas por outras unidades. A pressão de topo da Coluna 1 e a carga térmica do refervedor por mol de água ácida pertencem ao primeiro grupo. Já a %mol de NH₃ e a razão H₂S/NH₃ na água ácida resultam do processamento do petróleo e derivados a montante da UTAA; i.e. a qualidade da carga não pode ser manipulada, sendo consequência dos objetivos e limitações de outros processos geradores de água ácida.

Isso faz com que durante o projeto da UTAA, a composição da carga seja fixada, sendo manipuladas apenas a pressão e a carga térmica do refervedor da Coluna 1.Todavia, ao se construir SR para prever respostas da Coluna 1 da UTAA, estes fatores devem ser considerados como livremente influentes na resposta da SR.

Outro ponto é que durante o projeto, o número de estágios de equilíbrio de cada coluna da UTAA também podem ser manipulados, porém quando adotado um número de estágios maior ou igual ao ótimo, este parâmetro deixa de influenciar as respostas da UTAA. Assim, na proposição de SRs nesta Dissertação, foi considerado que o número de estágios está fixado em valor alto o bastante a ponto de não influenciar apreciavelmente as respostas de interesse.

Para permitir a elaboração de PLEX fatorial serão estipulados 3 níveis de intensidade para cada fator de entrada. O PLEX é assim $3^{f=4}$ sendo selecionados três níveis (mínimo, médio e máximo) equi-espaçados para cada um dos fatores de entrada.

4.1 Fatores de Entrada

4.1.1 Concentração de NH₃ na carga (F₁)

A concentração de NH₃ na água ácida pode variar bastante dependendo da origem. Água ácida de unidades de destilação têm menores teores de NH₃ do que águas ácidas de unidades de conversão, que por sua vez possuem teores menores do que as de HDT. A concentração de NH₃ na água ácida também depende do petróleo processado, já que o teor de nitrogenados do cru pode variar bastante.

O teor máximo de NH_3 foi tomado como representativo de água ácida de HDT com cargas de petróleos nacionais de alto teor de nitrogenados. Em seguida foram estipulados dois níveis inferiores para representar água ácida de diversas origens. Os três níveis do fator de entrada F_I são mostrados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Teor de NH₃ na carga - níveis selecionados

Mínimo	Médio	Máximo			
0,5% molar	1,0% molar	1,5% molar			

4.1.2 Relação H_2S/NH_3 na carga (F_2)

Assim como o teor de NH₃ na água ácida, o teor de H₂S também interfere nas respostas da Coluna 1. A interação entre NH₃ e H₂S na solução aquosa também é significativa. Isso faz com que tão importante quanto o teor de H₂S na carga, a razão entre os teores H₂S e NH₃ talvez tenha um papel mais relevante.

De acordo com a literatura, a razão molar H_2S/NH_3 na água ácida costuma variar entre 0,6 e 1,0, assim os três níveis selecionados para esse fator de entrada (F_2) foram estipulados como mostrado na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 - Relação H₂S/ NH₃ - níveis selecionados

Mínimo	Médio	Máximo
0,6	0,8	1,0

4.1.3 Carga térmica do refervedor (F_3)

A carga térmica a ser cedida no refervedor da torre é proporcional à vazão de carga da coluna. Para evitar que a SR proposta ficasse restrita a uma carga específica, foi adotada a unidade kJ/mol, correspondendo à carga térmica por mol de água ácida para F_3 .

Na definição da carga térmica do refervedor por mol de água ácida na etapa de projeto, a principal resposta observada é a recuperação % de H₂S. Para determinar os níveis desse fator de entrada, foi elaborada uma curva representando o efeito da carga térmica sobre a recuperação de H₂S tomandose os demais fatores de entrada em seus valores médios e vazão de carga de 1,5 kmol/s.

Assim como será adotado na realização dos pseudo-experimentos, não foram consideradas limitações de vazão de reciclo de água esgotada ou de carga térmica do condensador, sendo mantido o controle da temperatura de topo da Coluna 1 com ambos esquemas de topo, Esquema Frio (EF, Configuração 1) e Esquema Quente (EQ, Configuração 2).

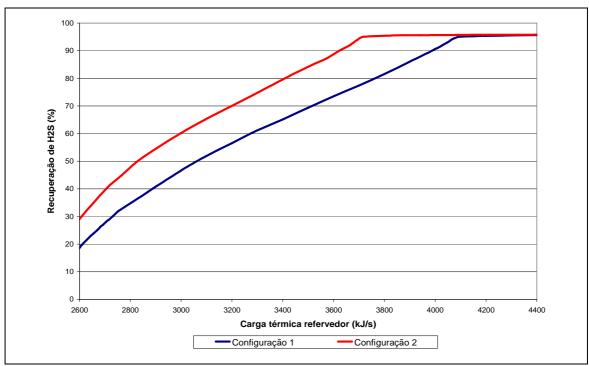


Figura 4-1 - Efeito da carga térmica do refervedor na recuperação de H2S

A Figura 4-1 mostra que a demanda energética na configuração 1 é maior, resultando em menores recuperações % de H₂S para uma mesma carga térmica do refervedor. Isso ocorre porque nesta configuração existe um reciclo de água fria, o que aumenta a parcela da carga térmica usada no aquecimento da massa líquida até a temperatura de saturação. Na configuração 2, é possível alcançar a recuperação máxima possível para o sistema com uma carga térmica menor. Interessante observar no gráfico que para ambas as configurações o valor máximo de recuperação % de H₂S tende para o mesmo ponto.

Observando-se a faixa de carga térmica correspondente à primeira parcela da curva, é possível perceber que são geradas recuperações reduzidas, principalmente na configuração 1. Na primeira parte da curva, antes da inflexão, a diferença na demanda energética entre as duas configurações pode atingir valores superiores a 10%, fazendo com que no caso de ser adotado um único fator F_3 para ambas as configurações, a faixa avaliada não seria ótima para uma delas. Isso ocorre porque se a escolha fosse feita a partir da configuração 2, não seriam obtidas respostas para a configuração 1 em faixas de alta recuperação. O contrário ocorreria se a configuração 1 fosse usada como base, nesse caso, não seriam obtidos valores de respostas para recuperações baixas na configuração 2 e na faixa de máxima carga térmica, o sistema operaria de maneira insatisfatória, como uma razão de reciclo que

poderia exceder a vazão de carga da torre, o que não seria coerente. Também foi considerado o fato de que para diferentes valores de F_1 , F_2 e F_4 , o impacto pode ser ainda maior, restringindo ainda mais a faixa de resposta analisada.

Dessa forma, para permitir varrer uma área significativa das curvas de ambas as configurações, foram adotados níveis diferentes para elas. Observando-se a Figura 4-1, foi definido que a variação entre os níveis de carga térmica seria de mais ou menos 20% a partir do nível médio, permitindo assim varrer uma faixa ampla de recuperação de H₂S.

Tabela 4-3 - Carga térmica do refervedor / vazão molar da unidade - níveis selecionados

Configuração	Mínimo	Médio	Máximo
1	1800 kJ/mol	2250 kJ/mol	2700 kJ/mol
2	1720 kJ/mol	2150 kJ/mol	2580 kJ/mol

4.1.4 Pressão (*F*₄)

O aumento da pressão de operação favorece a separação entre H₂S e NH₃. Para pressões baixas, esse efeito é bastante acentuado e pequenos aumentos de pressão são suficientes para gerar grandes reduções no teor de NH₃ no GA, como mostra a Figura 2-4. Este comportamento ocorre para todas as configurações de topo da Coluna 1, e é a base do uso de UTAA de duas torres para o tratamento de água ácida visando a produzir dois gases de topo, um rico em H₂S e outro rico em NH₃.

A seleção da pressão de operação da torre será influenciada pelo teor máximo de NH_3 no gás ácido e pela condição do fluido quente usado no refervedor. O fluido quente utilizado é o vapor de média pressão, com pressão entre 10 e 15 bar. Como o teor de amônia desejado é baixo, a seleção da pressão da torre costuma ser comandada pela pressão do vapor de aquecimento, com valores na faixa entre 8 e 12 bar. Assim estipulam-se os três níveis do fator de entrada F_4 como na Tabela 4-4.

Tabela 4-4- Pressão - níveis selecionados

Mínimo	Médio	Máximo
8 bar	10 bar	12 bar

4.1.5 Número de estágios teóricos

Apesar de influenciar as respostas do sistema, este número não será considerado como um fator de entrada de SRs. Para que isso seja possível, será adotado um número de estágios alto o bastante para não influenciar as respostas da UTAA. A determinação do números de estágios adotada para cada uma das configurações é demonstrada na seção 5.1.6.

4.2 Respostas

As respostas envolvidas são a Recuperação % de H₂S e a Fração Molar de NH3 (*10³) no gás ácido. As respostas foram identificadas como:

 Y_1 = Recuperação de H_2S (%)

$$Y_2 = y_{NH_2} * 1000$$

4.2.1 Recuperação de H₂S (Y₁)

É expressa em % do H₂S existente na corrente de carga da UTAA recuperado no gás ácido pela Eq. (4-1):

$$Y_{1} = 100 * \left(\frac{H_{2}S_{GA}}{H_{2}S_{c \arg a}} \right)$$
 (4-1)

Onde Y_1 = recuperação de H_2S (%),

 H_2S_{GA} = vazão de H₂S no GA, H_2S_{carga} = vazão de H₂S na carga

4.2.2 Teor de Amônia no Gás Ácido (Y2)

Para facilitar a manipulação dos números, por razões numéricas adotouse como resposta a fração molar de NH₃ no gás ácido multiplicada por 1000, Eq. (4-2):

$$Y_2 = 1000 * y_{NH_3GA}$$
 (4-2)

Onde Y_2 = teor amônia no gás ácido

 y_{NH_3GA} = fração molar de NH₃ no gás ácido

5 BATERIAS DE SIMULAÇÃO PARA CALIBRAÇÃO DOS PREDITORES DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

Para cada uma das duas configurações de topo da Coluna 1 foram geradas malhas de pontos de calibração definidas pelo PLEX fatorial 3^4 com 81 pontos. Em seguida os pontos foram simulados com simulador de processos HYSYS para gerar respostas Y_1 e Y_2 . Os pontos pseudo-experimentais e seus respectivos fatores de entrada para as Configurações 1 e 2 constam na Tabela 5-3 e na Tabela 5-4, respectivamente.

Foi utilizado o pacote termodinâmico Sour-PR do simulador HYSYS com abordagem de estágios de equilíbrio para as colunas envolvidas. Na Figura 5-1 é apresentado o fluxograma de simulação para a Configuração 1 (EF) e na Figura 5-2, o fluxograma para a Configuração 2 (EQ).

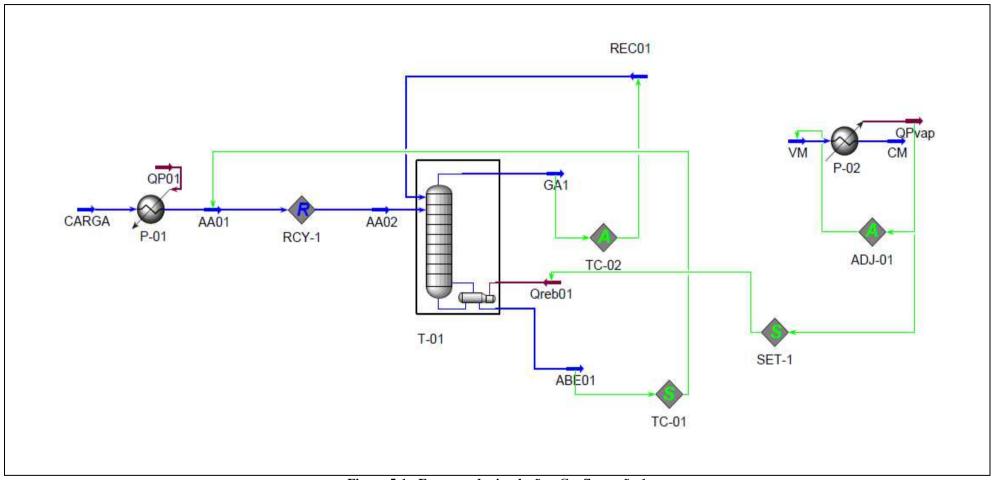


Figura 5-1 - Esquema de simulação - Configuração 1

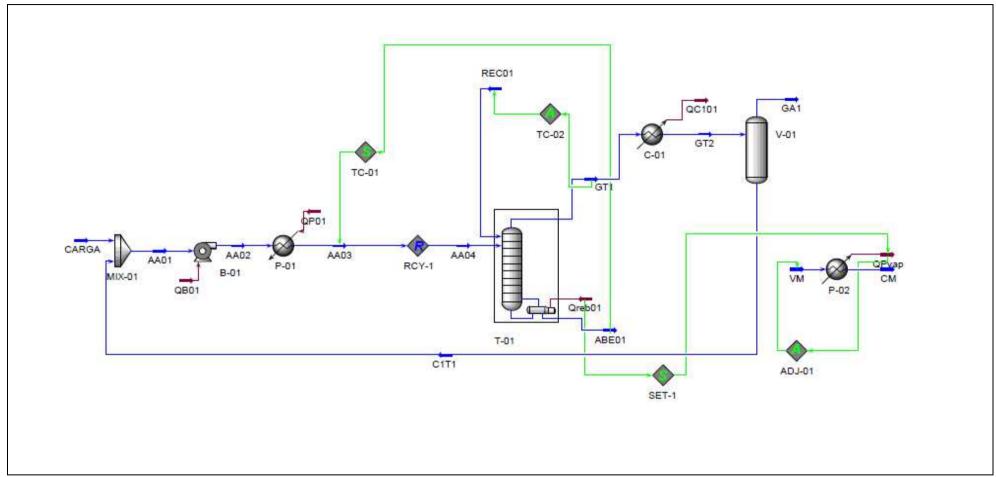


Figura 5-2 - Esquema de simulação - Configuração 2

5.1 Premissas adotadas na elaboração dos esquemas de simulação

As seguintes premissas foram adotadas na elaboração do esquema de simulação utilizado na realização dos pseudo-experimentos.

5.1.1 Perda de carga em torres e permutadores

Para torres de prato, a diferença de pressão entre o topo e o fundo da coluna usualmente adotada varia entre 0,2 e 0,3 bar. Segundo heurísticas adotadas em projeto de equipamentos (WALAS, 1990 apud SUPPES, 2002), a perda de carga por prato real é de 0,1 psi (0,007 bar), representando um valor baixo de perda de carga por estágio teórico mesmo quando considerada uma baixa eficiência do prato real.

Foi considerada uma perda de carga de 0,23 bar, mantendo este valor constante mesmo durante o estudo do efeito do número de estágios sobre a carga térmica.

Para a perda de carga nos trocadores, devem ser considerados preliminarmente na simulação valores conservativos para a perda de carga. Para processos em geral, Edwards (2008) sugere os valores indicados na Tabela 5-1.

Tabela 5-1- Estimativa preliminar de perda de carga para permutadores (Fonte: EDWARDS, 2008)

Processo	Perda de carga Bar
Corrente líquida sem mudança de fase	0,70
Corrente gasosa sem mudança de fase	0,14
Condensação	0,14
Vaporização	0,07

Já Walas (apud SUPPES, 2002) indica que pode ser estimada uma perda de carga de 0,1 bar para correntes que estejam sendo vaporizadas no trocador e para as demais poderiam ser considerados valores entre 0,20 e 0,60 bar.

Na geração dos pontos experimentais foram utilizados como referência nas simulações os valores propostos por Edwards.

5.1.2 Temperatura da corrente de carga da Coluna 1

Foi adotado um trocador carga x fundo para pré-aquecer a carga em ambas as configurações propostas em ambas as configurações propostas.

Na simulação foi usado um controlador (TC-01) para ajustar essa temperatura como função da temperatura de fundo da Coluna 1.

O seguinte cálculo está embutido no controlador:

Tc = Tf - 20

onde:

Tc = temperatura da corrente de carga da torre ($^{\circ}$ C)

Tf = temperatura da corrente de fundo da torre (\mathbb{C})

5.1.3 Água esgotada reciclada

A corrente de água esgotada injetada no topo da Coluna 1 é oriunda do fundo da Coluna 2, sendo sua especificação variável de acordo com a base do projeto adotada. No presente trabalho, foi considerada a especificação adotada nos projetos mais recentes das refinarias brasileiras:

Teor de NH₃ = 10 ppm mássico

Teor de $H_2S = 1$ ppm mássico

Tradicionalmente são adotados dois permutadores antes que a água esgotada seja encaminhada para seu destino final. O primeiro permutador costuma ser um trocador carga x fundo, enquanto o segundo pode ser um resfriador a ar, ou ainda um conjunto de resfriador a ar seguido por um resfriador a água.

Na Configuração 1, a corrente de água esgotada usada nessa configuração é obtida após o resfriamento final, que ajusta a temperatura da água para permitir seu envio para a ETDI. Foi adotada para essa corrente uma temperatura de 40℃.

Na Configuração 2, a corrente de água esgotada usada nessa configuração é obtida após o primeiro resfriador. Foi adotada para essa corrente uma temperatura de 90℃.

As condições da água esgotada são resumidas na Tabela 5-2.

Tabela 5-2 - Propriedades da água esgotada reciclada

Esquema	Configuração 1	Configuração 2
Teor de NH ₃ (ppm peso)	10	10
Teor de H ₂ S (ppm peso)	1	1
Temperatura da água esgotada reciclada (°C)	40	90

5.1.4 Temperatura do gás ácido

No presente trabalho, a temperatura de gás ácido foi controlada em 90℃.

Na configuração 1, isso foi feito através do controlador TC-02 que ajusta a vazão de água esgotada fria para o topo da torre.

Na configuração 2, a temperatura da corrente de saída do condensador foi especificada em 90℃ e o simulador ajusta autom aticamente a carga térmica do condensador para atender a essa especificação.

Em ambos os casos, não foi considerado nenhum limite de água ou carga térmica do condensador que impedisse que essa temperatura fosse atingida.

5.1.5 Temperatura do gás de topo da torre

Para definir qual seria temperatura de topo controlada na Configuração 2, foi feita uma avaliação do teor de NH₃ no gás ácido para diferentes temperaturas do gás de topo da coluna (corrente GT1 da simulação).

Considerando uma recuperação % de H₂S fixa, o maior impacto na temperatura ao longo da torre é dada pela pressão da coluna e pela carga térmica. Por isso, na análise realizada, foram estudados os efeitos da temperatura de topo no teor de NH₃ no gás ácido para os três níveis de pressão, enquanto a relação molar H₂S/NH₃ e o teor % de NH₃ foram fixados em seus valores médios. A carga térmica foi variada de forma a garantir uma recuperação % de H₂S de 90%.

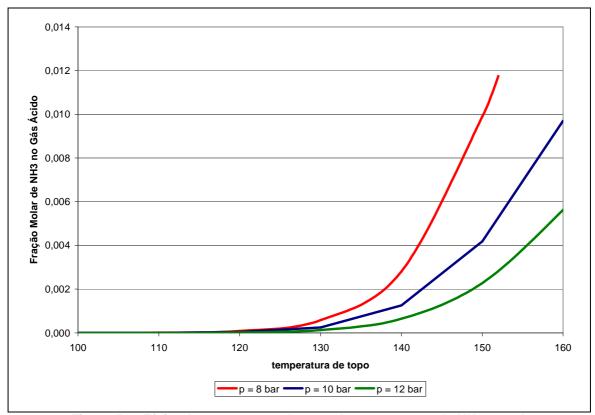


Figura 5-3- Efeito da temperatura de topo da torre no teor de NH3 no GA

Considerando a Configuração 2, quanto maior a temperatura de controle adotada para o gás de topo, maior teor % de NH₃ no gás ácido, conforme apresentado na Figura 5-3. Esse efeito é mais intenso à baixa pressão porque nessa condição a temperatura da coluna é menor, reduzindo a vazão de reciclo o que reflete em maior teor % de NH₃ no gás ácido, já que a quantidade de água para absorver esse contaminante será menor. No entanto, a Figura 5-3 permite observar que a partir de 130°C, ocorre um a umento considerável do teor de NH₃ para todas as pressões avaliadas.

O valor escolhido para controle da temperatura de topo também influencia diretamente a vazão de reciclo de água esgotada, que será maior quanto menor for a temperatura selecionada, e a carga térmica requerida para obter determinada recuperação. Dizendo de outra forma, quanto menor a temperatura de topo adotada, menor será a recuperação de H₂S para um valor constante de carga térmica do refervedor. Na Figura 5-4, são apresentados os efeitos da temperatura de topo na razão de reciclo de água esgotada e na carga térmica necessária no refervedor para atingir uma recuperação de 90%.

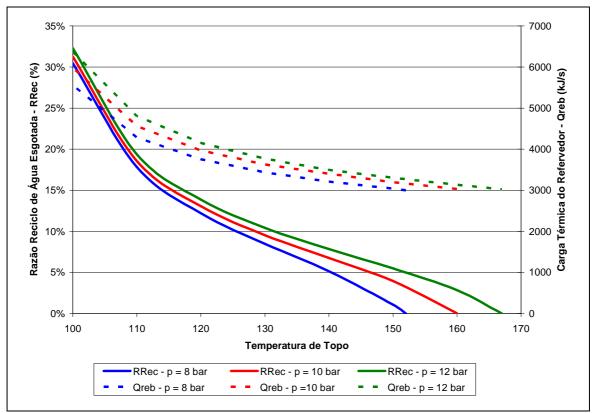


Figura 5-4 - Efeito da temperatura de topo da torre na vazão de reciclo de água esgotada e na carga térmica do refervedor

Considerando os resultados apresentados, foi adotado o valor de 130℃ como temperatura de controle do gás de topo da torre na configuração 2. Valores menores aumentariam o consumo energético sem redução significativa no teor de amônia e valores maiores, apesar de diminuírem a demanda energética, resultam em maiores teores de amônia no topo.

5.1.6 <u>Número de estágios teóricos</u>

O número de estágios tem efeito sobre a carga térmica necessária ao esgotamento. O calor cedido refervedor permite a formação de vapor no fundo da coluna. Ao ascender pela torre, o vapor reduz a pressão parcial dos contaminantes voláteis, permitindo sua migração para a fase vapor. O aumento do número de estágios reduz a quantidade de vapor que deve ser gerado no fundo da coluna, reduzindo a carga térmica demandada do refervedor. Isso ocorre até um ponto de ótimo, além do qual, o aumento do número de estágios não afeta mais a carga térmica do refervedor.

Para que o modelo SR não ficasse restrito ao número de estágios, foi adotado na realização dos pseudo-experimentos uma coluna com número de

estágios igual ao ótimo. Para definir o estágio ótimo, foram feitas simulações avaliando o efeito do número de estágios na carga térmica do refervedor a medida que os fatores de entradas eram variados individualmente.

A condição do fator de entrada avaliado que resultasse em maior número de estágios para a situação ótima era mantida para a avaliação do fator seguinte. Dessa forma, se buscou encontrar a combinação de fatores de entrada que resultasse em maior número de estágios. Isso permitiu que dentro do domínio experimental definido no PLEX, o número de estágios fixado para a coluna seria maior ou igual ao ótimo.

a) Configuração 1

O primeiro fator avaliado foi a pressão de topo da coluna, sendo os demais fatores mantidos nos seus níveis médios. Na Figura 5-5a é possível observar que quanto menor a pressão, maior o número de estágios necessários para atingir o ponto ótimo.

Em seguida, avaliou-se o efeito da relação molar H₂S/NH₃ na água ácida no número ótimo de estágios. O teor de % NH₃ na água ácida foi mantido no nível médio e a pressão em 8 bar. A redução da relação H₂S/NH₃ resulta em aumento do número ótimo de estágios, vide Figura 5-5b.

Por fim, avaliou-se o efeito do teor de % NH₃ na água ácida no número ótimo de estágios, para pressão de topo de 8 bar e relação molar H₂S/NH₃ na água ácida de 0,6. Na Figura 5-5c é possível observar que o aumento do teor de % NH₃ na água ácida, aumenta o número de estágios necessários para atingir o ponto ótimo.

Tendo como base as avaliações realizadas, foram adotados 11 estágios teóricos para a Configuração 1.

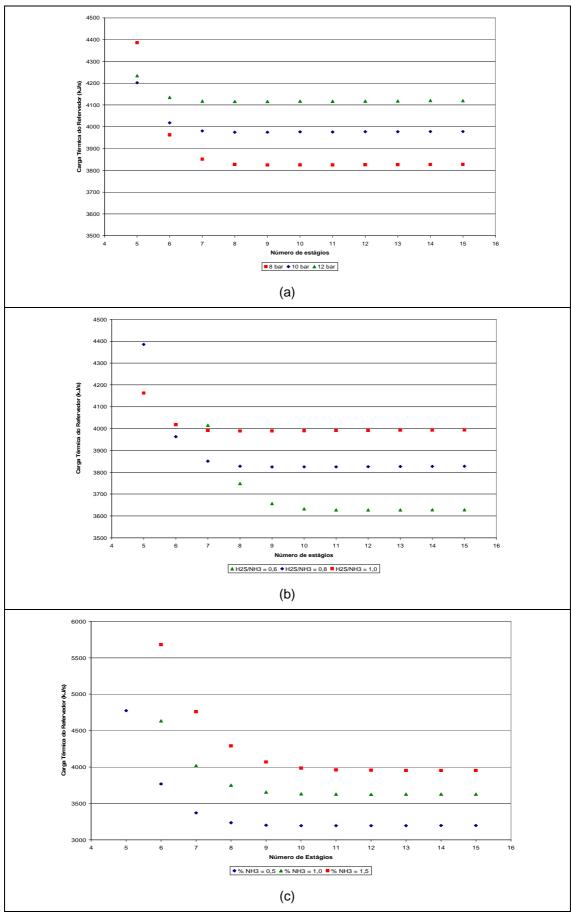


Figura 5-5 - Configuração 1 - Efeito do número de estágios sobre a carga térmica: para diferentes: (a) pressões; (b) relações molares H₂S/NH₃; (c) % molar de NH₃ na carga

b) Configuração 2

A mesma lógica adotada para determinar o número de estágios ótimo da configuração 1 foi adotada para a configuração 2. A influência dos fatores de entrada na determinação do número ótimo de estágios foi similar ao observado para a configuração 1.

A Figura 5-6 apresenta a última análise feita, que resultou na adoção de 12 estágios teóricos para a Configuração 2.

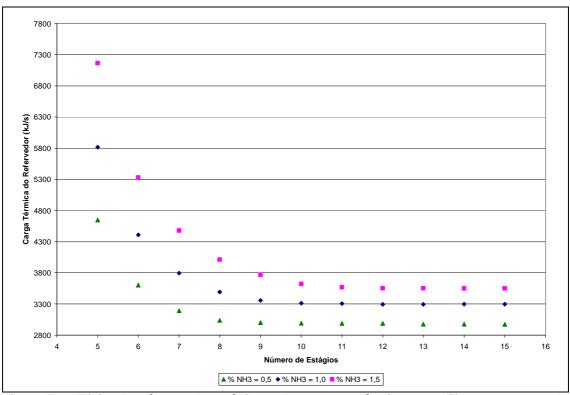


Figura 5-6 - Efeito do número de estágios sobre a carga térmica para diferentes teores de amônia na carga (Configuração 2)

5.2 Resultados das baterias de simulação

5.2.1 Configuração 1

As respostas obtidas nos pontos 3^4 simulados na Configuração 1 (EF) são apresentados na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 - Respostas obtidas nas simulações - Configuração 1

				siiiiuiaç0 e 5		
Ponto	F1	F2	F3	F4	Y1	Y2
C1P01	0,5	0,60	1800	8	34,08%	0,0192
C1P02	1,0	0,60	1800	8	28,13%	0,0976
C1P03	1,5	0,60	1800	8	26,64%	0,2443
C1P04	0,5	0,80	1800	8	34,08%	0,0155
C1P05	1,0	0,80	1800	8	31,48%	0,0788
C1P06	1,5	0,80	1800	8	31,12%	0,2013
C1P07	0,5	1,00	1800	8	35,53%	0,0127
C1P08	1,0	1,00	1800	8	35,01%	0,0653
C1P09	1,5	1,00	1800	8	36,50%	0,1741
C1P10	0,5	0,60	2250	8	92,69%	0,0284
C1P11	1,0	0,60	2250	8	73,08%	0,1127
C1P12	1,5	0,60	2250	8	62,70%	0,2760
C1P13	0,5	0,80	2250	8	93,18%	0,0191
C1P14	1,0	0,80	2250	8	68,52%	0,0986
C1P15	1,5	0,80	2250	8	62,07%	0,2417
C1P16	0,5	1,00	2250	8	83,04%	0,0174
C1P17	1,0	1,00	2250	8	67,20%	0,0871
C1P18	1,5	1,00	2250	8	62,98%	0,2158
C1P19	0,5	0,60	2700	8	93,32%	0,0634
C1P20	1,0	0,60	2700	8	92,25%	0,1649
C1P21	1,5	0,60	2700	8	90,95%	0,2909
C1P22	0,5	0,80	2700	8	94,96%	0,0470
C1P23	1,0	0,80	2700	8	94,07%	0,1165
C1P24	1,5	0,80	2700	8	84,92%	0,2484
C1P25	0,5	1,00	2700	8	95,96%	0,0353
C1P26	1,0	1,00	2700	8	92,73%	0,0912
C1P27	1,5	1,00	2700	8	62,98%	0,2158
C1P28	0,5	0,60	1800	10	28,04%	0,0139
C1P29	1,0	0,60	1800	10	24,05%	0,0665
C1P30	1,5	0,60	1800	10	23,28%	0,1605
C1P31	0,5	0,80	1800	10	28,96%	0,0111
C1P32	1,0	0,80	1800	10	27,50%	0,0523
C1P33	1,5	0,80	1800	10	28,04%	0,1291
C1P34	0,5	1,00	1800	10	30,50%	0,0089
C1P35	1,0	1,00	1800	10	31,50%	0,0424
C1P36	1,5	1,00	1800	10	33,41%	0,1078
C1P37	0,5	0,60	2250	10	94,12%	0,0165
C1P38	1,0	0,60	2250	10	67,18%	0,0783
C1P39	1,5	0,60	2250	10	58,94%	0,1865
C1P40	0,5	0,80	2250	10	82,20%	0,0142

C1P41	1,0	0,80	2250	10	64,36%	0,0675
C1P42	1,5	0,80	2250	10	59,16%	0,1611
C1P43	0,5	1,00	2250	10	76,07%	0,0126
C1P44	1,0	1,00	2250	10	63,57%	0,0587
C1P45	1,5	1,00	2250	10	60,70%	0,1422
C1P46	0,5	0,60	2700	10	94,99%	0,0403
C1P47	1,0	0,60	2700	10	93,98%	0,0975
C1P48	1,5	0,60	2700	10	86,39%	0,1888
C1P49	0,5	0,80	2700	10	96,21%	0,0290
C1P50	1,0	0,80	2700	10	93,26%	0,0699
C1P51	1,5	0,80	2700	10	80,06%	0,1690
C1P52	0,5	1,00	2700	10	96,93%	0,0211
C1P53	1,0	1,00	2700	10	86,43%	0,0638
C1P54	1,5	1,00	2700	10	78,52%	0,1534
C1P55	0,5	0,60	1800	12	23,03%	0,0109
C1P56	1,0	0,60	1800	12	20,94%	0,0496
C1P57	1,5	0,60	1800	12	20,47%	0,1162
C1P58	0,5	0,80	1800	12	24,00%	0,0086
C1P59	1,0	0,80	1800	12	24,03%	0,0384
C1P60	1,5	0,80	1800	12	25,04%	0,0911
C1P61	0,5	1,00	1800	12	25,98%	0,0069
C1P62	1,0	1,00	1800	12	28,00%	0,0305
C1P63	1,5	1,00	1800	12	30,22%	0,0741
C1P64	0,5	0,60	2250	12	85,36%	0,0127
C1P65	1,0	0,60	2250	12	62,59%	0,0591
C1P66	1,5	0,60	2250	12	55,98%	0,1377
C1P67	0,5	0,80	2250	12	75,43%	0,0112
C1P68	1,0	0,80	2250	12	60,74%	0,0503
C1P69	1,5	0,80	2250	12	56,50%	0,1171
C1P70	0,5	1,00	2250	12	70,93%	0,0098
C1P71	1,0	1,00	2250	12	61,20%	0,0438
C1P72	1,5	1,00	2250	12	59,20%	0,1037
C1P73	0,5	0,60	2700	12	96,21%	0,0277
C1P74	1,0	0,60	2700	12	95,15%	0,0628
C1P75	1,5	0,60	2700	12	80,88%	0,1410
C1P76	0,5	0,80 0,80	2700 2700	12 12	97,12%	0,0192
C1P77 C1P78	1,0	0,80	2700	12	86,97% 77,72%	0,0536 0,1261
C1P78	1,5	,	2700	12	97,65%	•
C1P79	0,5 1,0	1,00 1,00	2700	12	83,40%	0,0135 0,0488
C1P81			2700		1	
CIFOI	1,5	1,00	2/00	12	76,98%	0,1139

5.2.2 Configuração 2

As respostas obtidas nos pontos $\it 3^4$ simulados na Configuração 2 (EQ) são apresentados na Tabela 5-4.

Tabela 5-4 - Respostas obtidas nas simulações - Configuração 2

Ponto	F1	F2	F3	F4	Y1	Y2
C2P01	0,5	0,60	1720	8	27,82%	0,0380

C2P02	1,0	0,60	1720	8	25,62%	0,8013
C2P03	1,5	0,60	1720	8	27,72%	3,4237
C2P04	0,5	0,80	1720	8	29,97%	0,0377
C2P05	1,0	0,80	1720	8	31,92%	1,0060
C2P06	1,5	0,80	1720	8	34,79%	4,9852
C2P07	0,5	1,00	1720	8	33,94%	0,0403
C2P08	1,0	1,00	1720	8	38,42%	1,3513
C2P09	1,5	1,00	1720	8	42,68%	7,2027
C2P10	0,5	0,60	2150	8	92,73%	0,0630
C2P11	1,0	0,60	2150	8	83,73%	0,6121
C2P12	1,5	0,60	2150	8	72,39%	2,2831
C2P13	0,5	0,80	2150	8	94,50%	0,0430
C2P14	1,0	0,80	2150	8	77,90%	0,6062
C2P15	1,5	0,80	2150	8	71,62%	2,3830
C2P16	0,5	1,00	2150	8	94,82%	0,0329
C2P17	1,0	1,00	2150	8	76,17%	0,6149
C2P18	1,5	1,00	2150	8	72,49%	2,5421
C2P19	0,5	0,60	2580	8	93,30%	0,1392
C2P20	1,0	0,60	2580	8	92,46%	0,8858
C2P21	1,5	0,60	2580	8	91,44%	2,3809
C2P22	0,5	0,80	2580	8	95,13%	0,1059
C2P23	1,0	0,80	2580	8	94,32%	0,7278
C2P24	1,5	0,80	2580	8	93,40%	2,1342
C2P25	0,5	1,00	2580	8	96,06%	0,0823
C2P26	1,0	1,00	2580	8	95,27%	0,6228
C2P27	1,5	1,00	2580	8	92,57%	2,0393
C2P28	0,5	0,60	1720	10	18,49%	0,0139
C2P29	1,0	0,60	1720	10	20,01%	0,3021
C2P30	1,5	0,60	1720	10	21,86%	1,4116
C2P31	0,5	0,80	1720	10	21,90%	0,0121
C2P32	1,0	0,80	1720	10	25,93%	0,3313
C2P33	1,5	0,80	1720	10	29,72%	0,0018
C2P34	0,5	1,00	1720	10	25,02%	0,0113
C2P35	1,0	1,00	1720	10	31,91%	0,4041
C2P36	1,5	1,00	1720	10	86,41%	0,9223
C2P37	0,5	0,60	2150	10	94,49%	0,0203
C2P38	1,0	0,60	2150	10	74,07%	0,2759
C2P39	1,5	0,60	2150	10	66,27%	1,0917
C2P40	0,5	0,80	2150	10	90,22%	0,0144
C2P41	1,0	0,80	2150	10	71,29%	0,2606
C2P42	1,5	0,80	2150	10	66,74%	1,0885
C2P43	0,5	1,00	2150	10	83,02%	0,0131
C2P44	1,0	1,00	2150	10	70,85%	0,2521
C2P45	1,5	1,00	2150	10	68,86%	1,0974
C2P46	0,5	0,60	2580	10	95,05%	0,0590
C2P47	1,0	0,60	2580	10	94,18%	0,3738
C2P48	1,5	0,60	2580	10	93,06%	1,0420
C2P49	0,5	0,80	2580	10	96,28%	0,0415
C2P50	1,0	0,80	2580	10	95,47%	0,2800
C2P51	1,5	0,80	2580	10	88,72%	0,9545
C2P52	0,5	1,00	2580	10	97,03%	0,0298
C2P53	1,0	1,00	2580	10	95,98%	0,2272
C2P54	1,5	1,00	2580	10	86,41%	0,9223
C2P55	0,5	0,60	1720	12	11,84%	0,0068

C2P56	1,0	0,60	1720	12	14,03%	0,1443
C2P57	1,5	0,60	1720	12	17,21%	0,7010
C2P58	0,5	0,80	1720	12	14,98%	0,0054
C2P59	1,0	0,80	1720	12	20,40%	0,1417
C2P60	1,5	0,80	1720	12	24,27%	0,8154
C2P61	0,5	1,00	1720	12	19,01%	0,0046
C2P62	1,0	1,00	1720	12	26,15%	0,1560
C2P63	1,5	1,00	1720	12	32,36%	1,0143
C2P64	0,5	0,60	2150	12	90,80%	0,0087
C2P65	1,0	0,60	2150	12	68,11%	0,1497
C2P66	1,5	0,60	2150	12	61,72%	0,6123
C2P67	0,5	0,80	2150	12	80,47%	0,0077
C2P68	1,0	0,80	2150	12	66,44%	0,1361
C2P69	1,5	0,80	2150	12	63,52%	0,5852
C2P70	0,5	1,00	2150	12	75,94%	0,0067
C2P71	1,0	1,00	2150	12	71,53%	0,1260
C2P72	1,5	1,00	2150	12	66,67%	0,5660
C2P73	0,5	0,60	2580	12	96,26%	0,0287
C2P74	1,0	0,60	2580	12	95,36%	0,1762
C2P75	1,5	0,60	2580	12	87,98%	0,5671
C2P76	0,5	0,80	2580	12	97,11%	0,0188
C2P77	1,0	0,80	2580	12	95,09%	0,1291
C2P78	1,5	0,80	2580	12	84,52%	0,5275
C2P79	0,5	1,00	2580	12	97,74%	0,0125
C2P80	1,0	1,00	2580	12	90,07%	0,1198
C2P81	1,5	1,00	2580	12	83,50%	0,4970

5.3 Análise dos resultados

Para avaliar-se a influência dos fatores de entrada sobre as respostas dos sistemas foram elaboradas curvas variando cada um dos fatores de entrada enquanto os demais foram mantidos fixos em seus valores médios. Esses curvas são apresentadas na Figura 5-7 para a configuração 1 e na Figura 5-8 para a configuração 2.

Para a resposta Y1, o objetivo da unidade é aumentar o valor da resposta, já que se busca a maximização da recuperação de H₂S. Os fatores F1, F2 e F4 possuem efeito negativo na recuperação de H₂S, ou seja, o aumento dessas variáveis corresponde a uma diminuição da recuperação de H₂S. Apenas o aumento de F3 resulta em aumento na recuperação de H₂S. Esse também é o fator que possui maior influência nesta resposta, dentro do espaço experimental avaliado. Esse efeito é observado em ambas as configurações analisadas.

Para a resposta Y2, o objetivo da unidade é diminuir o valor da resposta, já que se busca a minimização do teor de NH₃ no GA. Os fatores F2 e F4

possuem efeito negativo sobre o teor de NH₃ no GA, ou seja, o aumento dessas variáveis leva à diminuição na fração molar de NH₃ no gás ácido em ambas as configurações. O fator F1 possui impacto significativo na resposta Y2, quanto maior o teor de NH₃ na água ácida, maior será Y2. Apenas o fator F3 apresentou diferença entre o observado na configuração 1 e na configuração 2. Na configuração 1, o aumento de F3 correspondeu a um aumento de Y2, enquanto para a configuração F2, resultou em redução. No gráfico do efeito da carga térmica sobre a resposta Y2 para a configuração 2, apresentado na Figura 5-8, é possível observar que a resposta passa por um mínimo e depois aumenta novamente. NH₃ aumenta a solubilidade do H₂S na água, aumentando sua fixação à fase líquida. Isso faz com que para maiores teores de NH₃, a recuperação de H₂S diminua, considerando os demais fatores de entrada inalterados. A maior quantidade de NH₃ também contribui para que o teor NH₃ no gás ácido seja maior.

O aumento da razão H₂S/NH₃ na água ácida para %mol NH₃ fixa, resulta em aumento do teor de H₂S na água ácida, aumentando o teor deste na fase vapor, sendo necessária a uma quantidade maior de vapor d'água para garantir que a pressão parcial do H₂S seja baixa o suficiente para possibilitar o seu esgotamento para a fase vapor. Portanto, para uma mesma carga térmica no refervedor, a recuperação resultante será menor.

O aumento da carga térmica do refervedor aumenta a geração de vapor de esgotamento, aumentando a recuperação de H₂S, podendo contribuir também para o aumento do teor de NH₃ no gás ácido. Como o aumento da carga térmica também corresponderia a um aumento da temperatura de topo, o reciclo de água esgotada é impactado. O aumento da vazão de água esgotada no topo tende a reduzir o teor de NH₃ no gás ácido. Isso faz com que ocorram dois efeitos contrários: enquanto o aumento da carga térmica leva ao aumento da resposta Y2, o aumento do reciclo de água provocado pelo aumento de F3 tende a reduzir Y2.

O aumento da pressão de topo interfere na volatilidade relativa H₂S/NH₃. Pressões maiores resultam em maiores valores de volatilidade relativa, aumentando a recuperação de H₂S e diminuindo o teor de NH₃ no GA.

De maneira geral, os resultados obtidos nas baterias de simulação representam o observado na prática, indicando que a qualidade dos pontos é boa.

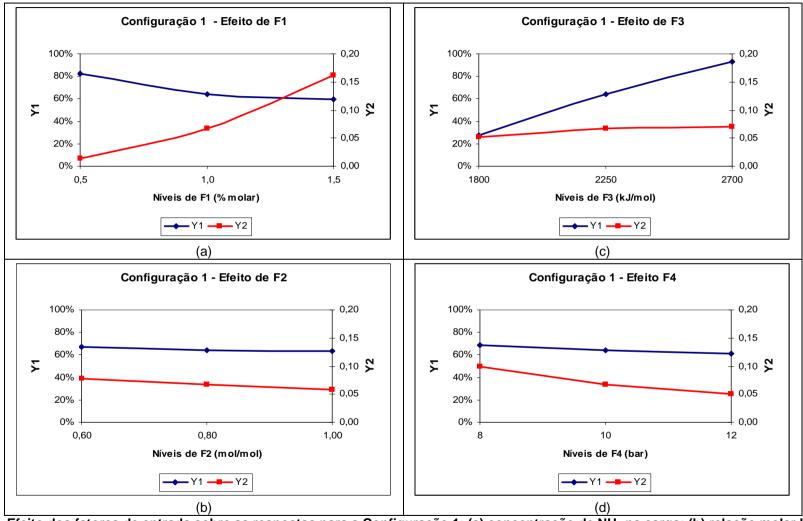


Figura 5-7 - Efeito dos fatores de entrada sobre as respostas para a Configuração 1: (a) concentração de NH₃ na carga; (b) relação molar H₂S/NH₃; (c) carga térmica; (d) pressão

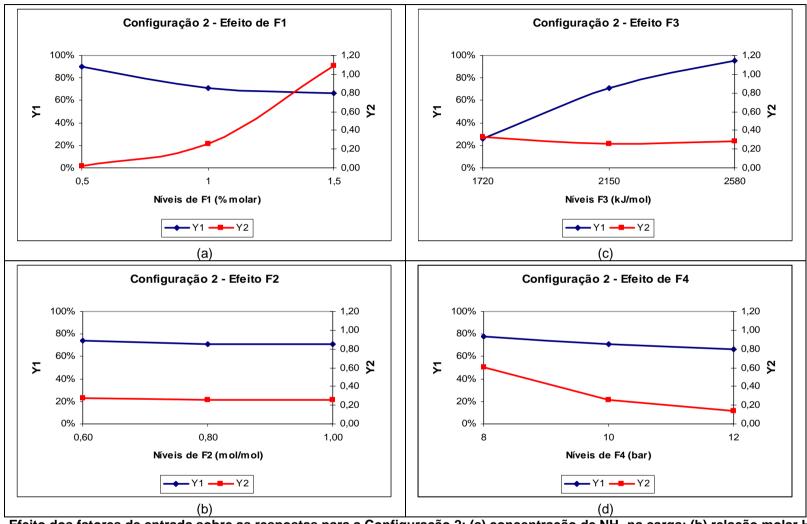


Figura 5-8 - Efeito dos fatores de entrada sobre as respostas para a Configuração 2: (a) concentração de NH₃ na carga; (b) relação molar H₂S/NH₃; (c) carga térmica; (d) pressão

6 PROPOSIÇÃO DOS MODELOS EMPÍRICOS E COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA DAS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA GERADAS

Para cada uma das respostas em estudo foram determinados parâmetros para SR linear O(1) e para SR quadrática O(2). Em seguida, foi avaliada a significância dos parâmetros da SR O(2). Quando a avaliação indicou parâmetros sem significância de acordo com Eq. (2-9j), esses termos foram removidos da SR, sendo proposta uma terceira SR O(2) com menor número de parâmetros. Os parâmetros das SRs foram estimados pela Eq. (2-8i) após aplicação do Princípio de Máxima Verossimilhança nas Eqs. (2-8f) e (2-8h).

As SRs construídas foram comparadas para determinar aquela com os melhores resultados para o sistema em questão. Na comparação foram usadas as ferramentas estatísticas descritas na Seção 3.2. Como os valores dos parâmetros apresentam faixas distintas, quando a SR apresenta muitos parâmetros, caso das SRs O(2), não é produtivo usar a matriz de variâncias-covariâncias de parâmetros estimados para comparações. Esta matriz será usada somente para avaliação final da SR selecionada.

Identificada a melhor SR, serão apresentadas as superfícies de resposta resultantes versus valores observados. Como são quatro fatores de entrada, não é possível representá-la em uma única figura. Por isso, serão apresentadas 6 SRs multiníveis, com os fatores de entrada agregados 2 a 2. São apresentadas também algumas figuras consolidando em um mesmo gráfico a superfície de resposta e projeções 3D da RC 95%.

6.1 Avaliação do uso da função logarítmica no fator de entrada

Como os fatores possuem valores absolutos com ordens de grandeza muito diferentes entre si, foi feita uma avaliação para para determinar se a SR seria construída com fatores na forma pura $(x_i=F_i)$ ou na forma logarítmica $(x_i=ln(F_i))$. A avaliação foi feita para ambas as respostas, mas apenas para a SR O(1) na Configuração 1, sendo a conclusão da análise estendida para SR O(2) e para Configuração 2.

Nessa seção serão apresentados alguns dos resultados usados na avaliação que indicou como vantajoso adotar o uso do logaritmo nos fatores de entrada para a resposta Y1, mas não para a resposta Y2.

6.1.1 Resposta Y1: Recuperação de H2S

Foram determinados os parâmetros para os seguintes modelos:

SR O(1) com fatores de entrada na forma pura:

$$Y_1 = \beta_0 + \beta_1 F_1 + \beta_2 F_2 + \beta_3 F_3 + \beta_4 F_4$$

SR O(1) com fatores de entrada na forma logarítmica:

$$Y_1 = \beta_0 + \beta_1 \log(F_1) + \beta_2 \log(F_2) + \beta_3 \log(F_3) + \beta_4 \log(F_4)$$

Tabela 6-1 - Parâmetros de ajuste das SR O(1) da Resposta Y1 com e sem logaritmo nos fatores de entrada

Modelo	$oldsymbol{eta}_0$	$oldsymbol{eta}_{\!\scriptscriptstyle 1}$	$oldsymbol{eta}_2$	$oldsymbol{eta}_3$	$oldsymbol{eta_4}$
SR O(1) sem logaritmo	-57,2673	-13,6378	-3.91667	0,067137	-1,46713
SR O(1) com logaritmo	-1064,9	-12,3614	-3,06631	150,319	-14,3796

Tabela 6-2 - Dados estatísticos das SR O(1) da Resposta Y1 com e sem logaritmo nos fatores de entrada

Modelo	Parâmetros	GL	SoS	S_R^2
SR O(1) sem logaritmo	5	76	5076,505	66,7961
SR O(1) com logaritmo	5	76	4013,731	52,8122

Avaliando os dados apresentados na Tabela 6-2, pode ser observado que o uso de logaritmo nos fatores de entrada contribuiu para reduzir o valor de S_R^2 , contribuindo positivamente para o ajuste da SR.

Um bom modelo permite prever respostas com diferenças mínimas quando comparados aos resultados experimentais. O gráfico de resposta prevista versus resposta experimental permite fazer uma comparação rápida entre modelos, já que o quanto mais próximo da linha que corta a diagonal do gráfico das respostas preditas *versus* observadas estiver, melhor o modelo descreve os resultados experimentais.

A comparação entre as Figura 6-2a e Figura 6-2b indica que as respostas previstas pela SR onde foi utilizado logaritmo se aproximam mais dos resultados experimentais do que as respostas da SR pura, principalmente quando se analisa a faixa intermediária de respostas.

Ambas as SRs apresentam histogramas de resíduos com distribuição próxima à normal, como pode ser observado nas Figura 6-2a e Figura 6-2b. O histograma da SR com logaritmo apresenta uma concentração de resíduos próximo ao centro do gráfico maior do que o da SR na forma pura, indicativo de que a SR com logaritmo nos fatores de entrada se ajusta melhor à resposta.

O uso de logaritmo nos fatores de entrada permitiu um melhor ajuste do modelo para resposta Y1.

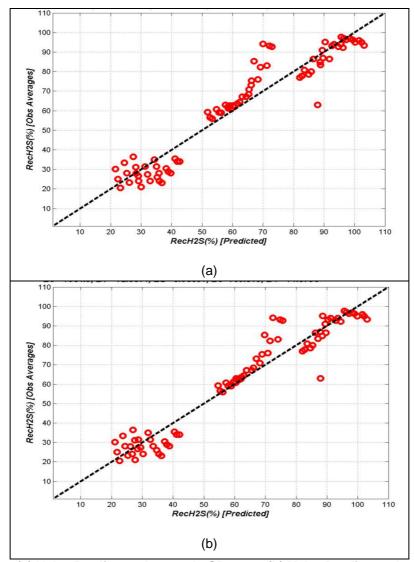


Figura 6-1 - (a) Valor Predito x Observado SR pura; (b) Valor Predito x Observado SR com logaritmo;

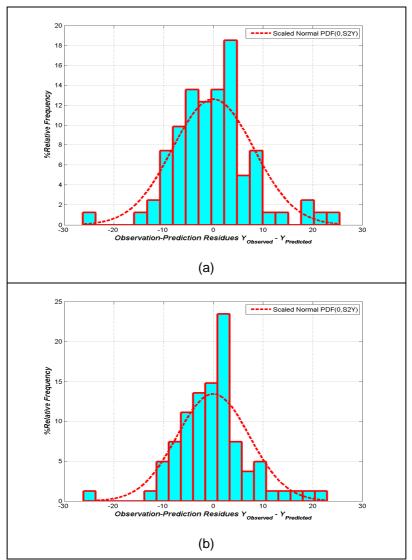


Figura 6-2: (a) Histograma de resíduos SR pura; (b) Histograma de resíduos SR com logaritmo-

6.1.2 Resposta Y2: Teor de NH3 no gás ácido

Foram determinados os parâmetros para os seguintes modelos:

SR O(1) com fatores de entrada na forma pura:

$$Y_2 = \beta_0 + \beta_1 F_1 + \beta_2 F_2 + \beta_3 F_3 + \beta_4 F_4$$

SR O(1) com fatores de entrada na forma logarítmica:

$$Y_2 = \beta_0 + \beta_1 \log(F_1) + \beta_2 \log(F_2) + \beta_3 \log(F_3) + \beta_4 \log(F_4)$$

Tabela 6-3 - Parâmetros de ajuste das SRs da resposta Y2 com e sem logaritmo nos fatores de entrada

Modelo	$oldsymbol{eta}_0$	$oldsymbol{eta}_{\!\scriptscriptstyle 1}$	$oldsymbol{eta}_2$	$oldsymbol{eta}_3$	$oldsymbol{eta}_{\scriptscriptstyle 4}$
SR O(1) sem logaritmo	0,0827377	0.147463	-0.0734537	0,00000323128	-0,0157472
SR O(1) com logaritmo	-0,110662	0,12783	-0,0577086	0,0718464	-0,15645

Tabela 6-4 - Dados estatísticos dos modelos Lineares da resposta Y2 com e sem logaritmo nos fatores de entrada

Modelo	Parâmetros	GL	SoS	S_R^2
SR O(1) sem logaritmo	5	76	0,046406	0,00061061
SR O(1) com logaritmo	5	76	0,066469	0,00087459

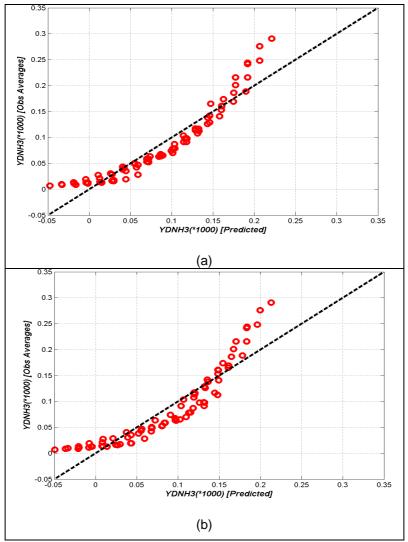


Figura 6-3 - (a) Valor Predito x Observado SR pura; (b) Valor Predito x Observado SR com logaritmo

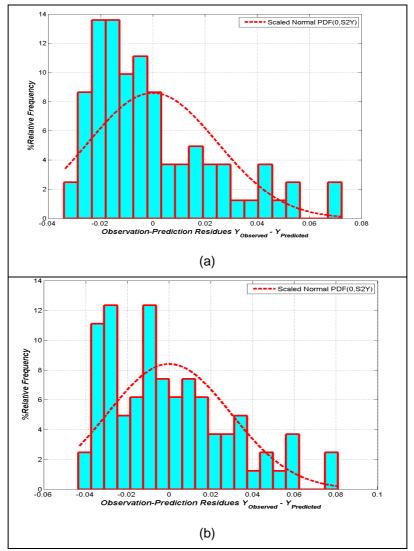


Figura 6-4 - (a) Histograma de resíduos SR pura; (b) Histograma de resíduos SR com logaritmo

O valor de S_R^2 da SR na forma pura é menor do que o S_R^2 do modelo com logaritmo conforme apresentado Tabela 6-4. Isso pode ser interpretado como um indicativo de que a adoção de logaritmo nos fatores de entrada não trouxe ganhos positivos ao ajuste da SR.

No gráfico de resposta predita *versus* resposta observada apresentado na Figura 6-5 também é possível observar que a SR pura apresenta melhores resultados, com as respostas estimadas se aproximando mais dos resultados experimentais do que as da SR com logaritmo.

Os histogramas de resíduos apresentados na Figura 6-4 indicam que o modelo com logaritmo apresenta uma distribuição mais normal dos resíduos do que o modelo sem logaritmo, o que poderia ser mais vantajoso. No entanto, o modelo sem logaritmo apresenta mais pontos com resíduos menores. Conclui-

se que a adoção de logaritmo nos fatores de entrada não foi vantajoso para a resposta Y2.

6.2 <u>Determinação dos parâmetros e comparação das SRs</u>

Para a resposta Y1 (recuperação % de H_2S) é adotada a função logarítmica nos fatores de entrada, conforme avaliação feita na Secão 6.1. A SR O(1) para a resposta Y1 apresenta a forma na Eq. (6-1):

$$Y_{I} = \beta_{0} + \sum_{i=1}^{f} \beta_{i} \ln(F_{i})$$
 (6-1)

Já a SR O(2) completa para a resposta Y1 segue a Eq. (6-2):

$$Y_1 = \beta_0 + \sum_{i=1}^f \beta_i \ln(F_i) + \sum_{i=1}^f \beta_{f+i} (\ln(F_i))^2 + \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{i< i}^f \beta_{ij} \ln(F_i) \cdot \ln(F_j)$$
 (6-2)

Para a resposta Y2 (teor de amônia no gás ácido), não será adotada a função logarítmica nos fatores de entrada, conforme resultado da avaliação apresentado na Seção 6.1. A SR O(1) para a resposta Y2 apresenta a seguinte forma na Eq. (6-3):

$$Y_2 = \beta_0 + \sum_{i=1}^f \beta_i \, F_i \tag{6-3}$$

Já a SR O(2) completa para a resposta Y2 segue a Eq. (6-4):

$$Y_2 = \beta_0 + \sum_{i=1}^f \beta_i F_i + \sum_{i=1}^f \beta_{f+i} F_i^2 + \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{i < i}^f \beta_{ij} F_i F_j$$
 (6-4)

A terceira SR, quando proposta, será também de O(2), mas com alguns termos da SR O(2) completa eliminados.

6.2.1 Configuração 1 (EF)

6.2.1.1 Resposta Y1: Recuperação % de H₂S

Na Tabela 6-5 são apresentados os parâmetros de ajuste determinados para a SR O(1) na Eq. (6-1).

Tabela 6-5 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) para a resposta Y1 - configuração 1

Modelo	$oldsymbol{eta}_{\scriptscriptstyle 0}$	$oldsymbol{eta}_{\!\scriptscriptstyle 1}$	$oldsymbol{eta}_2$	$\beta_{_3}$	$oldsymbol{eta_4}$
SR O(1)	-1064,9	-12,3614	-3,06631	150,319	-14,3796

A SR O(2) completa possui os seguintes termos na Eq. (6-5):

$$Y_{I} = \beta_{0} + \beta_{1} \ln(F_{I}) + \beta_{2} \ln(F_{2}) + \beta_{3} \ln(F_{3}) + \beta_{4} \ln(F_{4}) + \beta_{5} \ln(F_{I})^{2} + \beta_{6} \ln(F_{2})^{2} + \beta_{7} \ln(F_{3})^{2} + \beta_{8} \ln(F_{4})^{2} + \beta_{9} \ln(F_{I}) \ln(F_{2}) + \beta_{10} \ln(F_{I}) \ln(F_{3}) + \beta_{11} \ln(F_{I}) \ln(F_{4})$$

$$+ \beta_{12} \ln(F_{2}) \ln(F_{3}) + \beta_{13} \ln(F_{2}) \ln(F_{4}) + \beta_{14} \ln(F_{3}) \ln(F_{4})$$
(6-5)

Na Tabela 6-6 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste da SR O(2) completa, seus desvios padrões, limites de confiança superior e inferior e o respectivo teste de significância, assim como o respectivo limite do teste de significância. Na última coluna é apresentada uma classificação preliminar da significância do parâmetro que considera apenas o cumprimento do limite na Eq. (2-9i) para considerá-lo significante. Porém, a remoção de parâmetros só será efetuada pela condição na Eq. (2-9j). Parâmetros atendendo Eq. (2-9i) são automaticamente aprovados e permanecem na SR. Valores que não atendem à Eq. (2-9i) devem ser avaliados pela Eq. (2-9j) antes de serem excluídos. Parâmetros que não atendem Eq. (2-9i) e também não atendem à Eq. (2-9j) permanecem na SR.

Considerando os resultados do teste de significância apresentados na Tabela 6-6 seriam removidos os parâmetros β_5 , β_6 , β_8 e β_{13} . Outros três parâmetros estão abaixo do limite, mas acima de 10% da escala de significância: β_4 , β_9 e β_{11} . Avaliando-se os parâmetros que passaram no teste, pode ser observada uma predominância dos termos que contém F3, cujos resultados dos testes de significância também são os mais altos, confirmando a importância dessa variável na resposta obtida. O único termo associado a F3 que apresenta resultado abaixo do limite do teste, mas ainda assim acima do limite de corte adotado nessa dissertação é o associado à interação de F3 e F4, indicando que tal interação é menos significativa do que a interação de F3 com os demais fatores de entrada. A análise dos parâmetros da SR O(2) completa reforçou a avaliação que já havia sido feita na Seção 5.2 a partir dos resultados da simulação, a saber, que o fator F3 possui grande influência sobre a recuperação de H₂S na Configuração 1.

Tabela 6-6 – Valores dos parâmetros e teste de significância da SR O(2) completo para a Resposta Y1 - Configuração 1

I abcia o o	valores aos parame	1.00000	ao eiginn	ourroia aa o	. (2) 00p	noto para a moo	poota i i	ooningaração i
Parâmetro	Termo Associado	Valor estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância
β0	-	-11742,4	1890	-15510	-7974,83	38,722	3,9863	SIM
β1	$(\ln F_1)$	235,311	63,7	108,172	362,449	13,655	3,9863	SIM
β2	$(\ln F_2)$	444,656	138	168,242	721,071	10,316	3,9863	SIM
β3	$(\ln F_3)$	3015,87	481	2055,19	3976,54	39,286	3,9863	SIM
β4	$(\ln F_4)$	-253,86	219	-691,104	183,384	1,3437	3,9863	NÃO
β5	$(\ln F_1)^2$	-1,19539	4,54	-10,2697	7,87896	0,069176	3,9863	NÃO
β6	$(\ln F_2)^2$	-0,05892	19,7	-39,4449	39,3271	8,92E-06	3,9863	NÃO
β7	$(\ln F_3)^2$	-193,26	31,1	-255,346	-131,174	38,624	3,9863	SIM
β8	$(\ln F_4)^2$	-14,0026	31,1	-76,0891	48,0839	0,20276	3,9863	NÃO
β9	$(\ln F_1)^*(\ln F_2)$	5,03502	6,28	-7,49798	17,568	0,64337	3,9863	NÃO
β10	$(\ln F_1) * (\ln F_3)$	-33,6086	7,92	-49,4136	-17,8036	18,025	3,9863	SIM
β11	$(\ln F_1)^*(\ln F_4)$	5,29531	7,92	-10,5097	21,1003	0,44747	3,9863	NÃO
β12	$(\ln F_2)^*(\ln F_3)$	-60,1235	17,2	-94,4099	-25,8372	12,258	3,9863	SIM
β13	$(\ln F_2) * (\ln F_4)$	6,98392	17,2	-27,3024	41,2703	0,1654	3,9863	NÃO
β14	$(\ln F_3) * (\ln F_4)$	39,6512	21,7	-3,58625	82,8887	3,3524	3,9863	NÃO

Considerando-se os resultados expostos, é proposta uma SR O(2) reduzida para resposta Y1 na configuração 1. Nesta nova SR, será mantida a parte linear do modelo, incluindo o termo associado ao parâmetro β_4 . Na parte quadrática, apenas os termos relacionados ao fator de entrada F3 serão mantidos, o que resulta na eliminação dos termos associados aos parâmetros β_9 e β_{11} . A SR O(2) reduzida apresenta a forma na Eq. (6-6):

$$Y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1} \ln(F_{1}) + \beta_{2} \ln(F_{2}) + \beta_{3} \ln(F_{3}) + \beta_{4} \ln(F_{4}) + \beta_{5} \ln(F_{1}) \ln(F_{3}) + \beta_{6} \ln(F_{2}) \ln(F_{3}) + \beta_{7} \ln(F_{3})^{2} + \beta_{8} \ln(F_{3}) \ln(F_{4})$$
(6-6)

Tabela 6-7 - Parâmetros de ajuste e teste de significância da SR O(2) reduzida para a Resposta Y1 - Configuração 1

	respessa i resinigaração i								
Parâmetro	Valor estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância		
B0	-11665,3	1820	-15295,1	-8035,58	41,045	3,9739	SIM		
B1	246,596	59,1	128,815	364,376	17,42	3,9739	SIM		
B2	460,19	128	204,685	715,695	12,891	3,9739	SIM		
B3	3015,87	466	2086,94	3944,79	41,887	3,9739	SIM		
B4	-319,895	162	-642,105	2,31472	3,917	3,9739	NÃO		
B5	-33,6086	7,67	-48,8912	-18,3261	19,219	3,9739	SIM		
B6	-60,1235	16,6	-93,2765	-26,9706	13,07	3,9739	SIM		
B7	-193,26	30,1	-253,294	-133,226	41,182	3,9739	SIM		
B8	39,6512	21	-2,15698	81,4594	3,5744	3,9739	NÃO		

A avaliação do resultado do teste de significância dos parâmetros da SR O(2) reduzida apresentado na Tabela 6-7 indica que todos os termos remanescentes apresentam significância considerável. Apenas dois parâmetros apresentam resultados abaixo do limite do teste, mas sempre aprovando na condição da Eq. (2-9j).

Para determinar qual dos três modelos apresenta o melhor resultado para essa resposta, foram feitas comparações estatísticas. A adoção de SR O(2) traz redução significativa da estatística S_R^2 quando comparada à SR O(1). A SR O(2) completa reduz significativamente S_R^2 , e mesmo com a diminuição do número de graus de liberdade devido ao aumento do número de parâmetros, S_R^2 assume valor menor. A eliminação dos parâmetros de menor significância da SR O(2) completa melhora o preditor, na medida em que reduz o número de parâmetros sem elevar consideravelmente SoS. O ganho se reflete no valor de S_R^2 , que é menor. Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 6-8.

Tabela 6-8 - Dados estatísticos dos modelos linear, quadrático completo e quadrático reduzido da Resposta Y1 - Configuração 1

Modelo	Parâmetros	GL	SoS	S_R^2
SR O(1)	5	76	4013,731	52,8122
SR O(2) Completa	15	66	1895,0632	28,7131
SR O(2) Reduzida	9	72	1938,9419	26,9297

No gráfico de resposta estimada versus resposta observada na Figura 6-5 é possível confirmar que a adoção de SR O(2) aumentou a aderência das respostas preditas aos valores pseudo-experimentais obtidos na simulação. As SR O(2) apresentam gráficos similares, por isso, o uso do modelo reduzido é vantajoso, pois exige menor esforço numérico e obtém resultados similares.

As matrizes de variância e covariância de respostas preditas na Figura 6-6 indicam que apesar de haver pontos SR O(2) completa com variância maior do que SR O(1), no geral, a maioria dos pontos apresenta variância menor. A SR O(2) reduzida apresenta resultados ainda melhores, com diminuição considerável de variâncias de respostas preditas.

O limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos na Figura 6-7 demonstra que SR O(2) completa é muito superior à SR O(1) (modelo linear), estreitando consideravelmente a faixa entre os limites de confiança superior e inferior, o que demonstra que esse modelo apresenta melhor ajuste. A eliminação de alguns parâmetros na SR O(2) culminou com aumento da faixa de confiança, o que não era desejável. No entanto, a SR O(2) reduzida também apresenta resultados superiores ao modelo linear.

Na Figura 6-8 é apresentado o limite relativo de confiança 95% de respostas corretas. Apesar dos limites de confiança superior e inferior delimitarem uma faixa mais estreita no modelo linear, na SR O(2) completa o número de pontos experimentais que está dentro desta faixa é maior, indicando que o modelo é superior. A SR O(2) reduzida apresenta resultados próximos aos do modelo completo, mas ligeiramente inferiores, com uma quantidade de pontos experimentais fora da faixa de confiança maior.

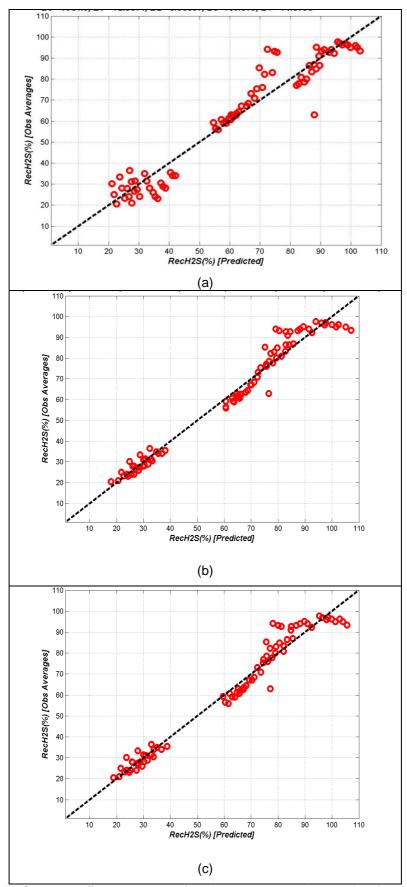


Figura 6-5 - Comparação resposta estimada x resposta observada - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido

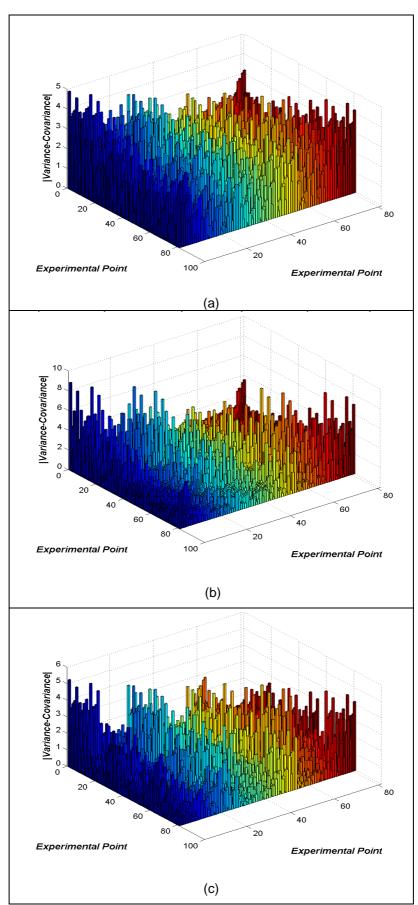


Figura 6-6 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido

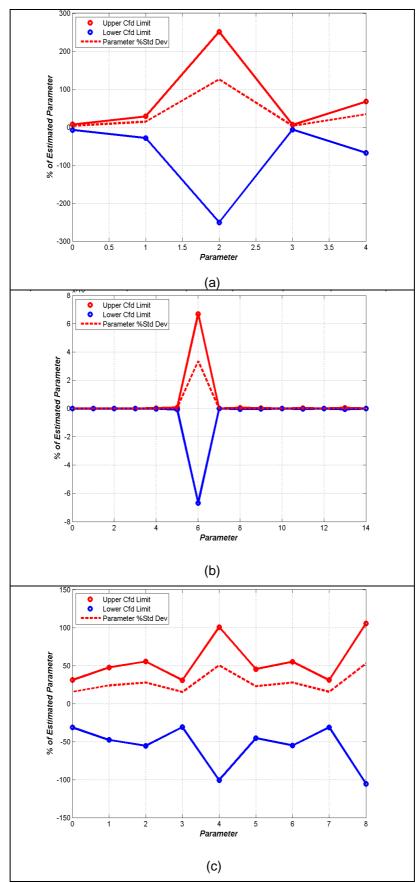


Figura 6-7 - Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido

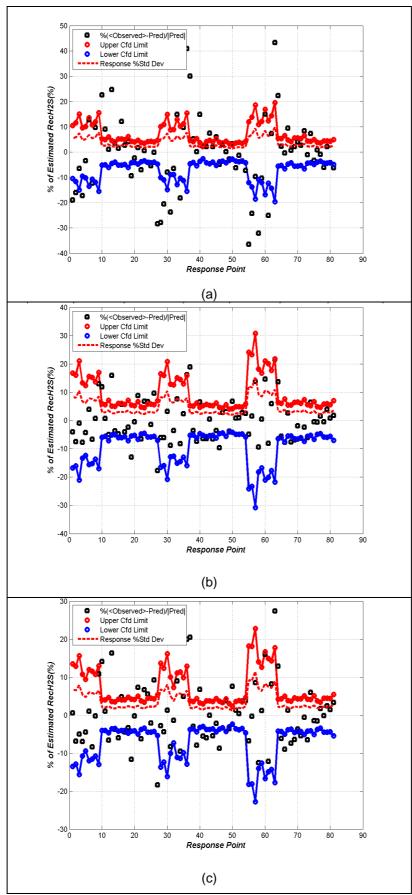


Figura 6-8 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido

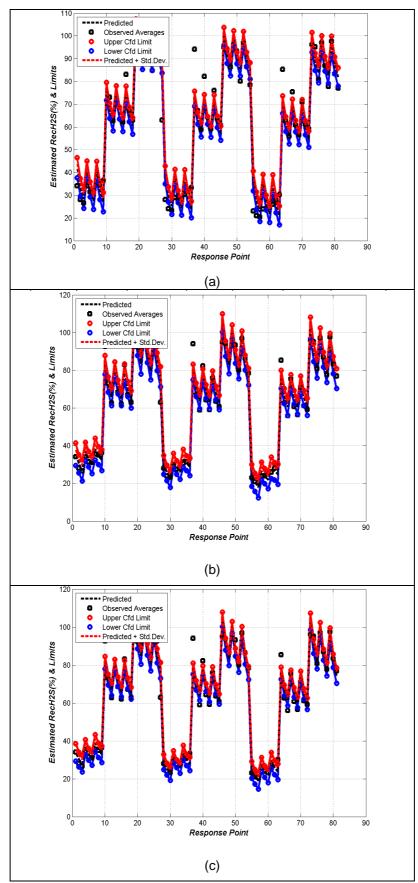


Figura 6-9 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido

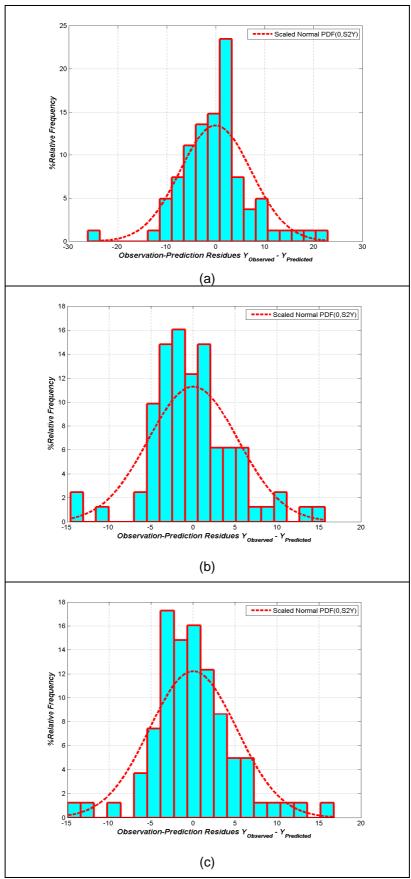


Figura 6-10 - Histograma de resíduos - Resposta Y1 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo; (c) SR O(2) reduzido

Avaliando os limites de confiança em valores absolutos apresentados na Figura 6-9, ambos os modelos quadráticos conseguem varrer a maior parte dos pontos experimentais, o que é excelente. O modelo completo apresenta resultados ligeiramente superiores. Mesmo o modelo linear também apresenta resultados interessantes. O histograma de resíduos apresentado na Figura 6-10 demonstra que nos modelos quadráticos a concentração de resíduos em torno do zero é maior, indicando que para esses modelos as respostas preditas e as experimentais apresentam maior convergência. O modelo quadrático reduzido apresenta uma distribuição mais normal do que o completo, isto é, com resíduos mais bem distribuídos em torno do zero.

Considerando-se os resultados das comparações entre os modelos efetuadas, fica claro que o modelo quadrático é superior ao modelo linear. Comparando os modelos quadráticos, o modelo completo apresentou uma pequena superioridade, apesar de apresentar um desvio maior. O modelo reduzido cortou a quantidade de parâmetros de 15 para 9, o que diminui o esforço matemático necessário à determinação dos resultados, sem no entanto, reduzir consideravelmente a qualidade desses resultados. Isso faz com que esse modelo seja indicado para essa resposta.

A matriz de variância e covariância dos parâmetros apresentada na Figura 6-11 indica que o modelo selecionado não apresenta variâncias e covariâncias muito significativas. A variância do parâmetro β_0 que é a maior em valores absolutos resulta em um desvio padrão de apenas 15,6% do valor do parâmetro, o que é aceitável.

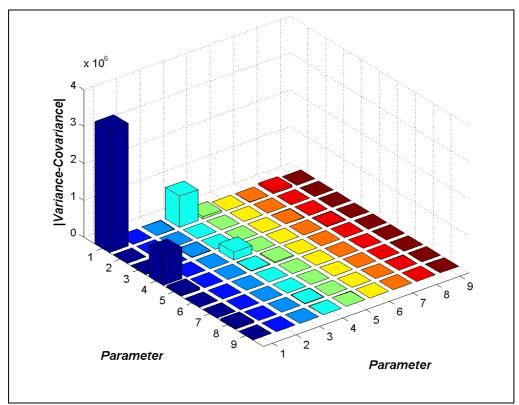


Figura 6-11 - Resposta Y1 - Configuração 1 - Matriz variância-covariância dos parâmetros estimados do modelo quadrático reduzido

Para a resposta Y1 da configuração 1, o melhor modelo indicado assume a seguinte forma na Eq. (6-7):

$$Y_{1} = -11665,3 + 246,596\ln(F_{1}) + 460,19\ln(F_{2}) + 3015,87\ln(F_{3}) - 319,895\ln(F_{4})$$

$$-33,6086\ln(F_{1})\ln(F_{3}) - 60,1235\ln(F_{2})\ln(F_{3}) - 193,26\ln(F_{3})^{2}$$

$$+39,6512\ln(F_{3})\ln(F_{4})$$
(6-7)

Como foram utilizados quatro fatores de entrada na elaboração do modelo, seriam necessários cinco eixos para permitir a representação da superfície de resposta resultante. Sendo apenas possíveis representações no máximo 3D, a superfície será apresentada parcialmente, com dois fatores nos eixos e dois fatores variando conjuntamente em três níveis: mínimo, médio e máximo. Na Figura 6-12 e na Figura 6-13 são apresentadas as superfícies de resposta resultantes da SR O(2) (modelo quadrático) reduzida indicado como melhor. Os valores pseudo-experimentais são lançados no gráfico simultaneamente como pequenos círculos. Em todas as superfícies de resposta apresentadas foi possível observar a grande influência do fator F3 na resposta Y1 da Configuração 1.

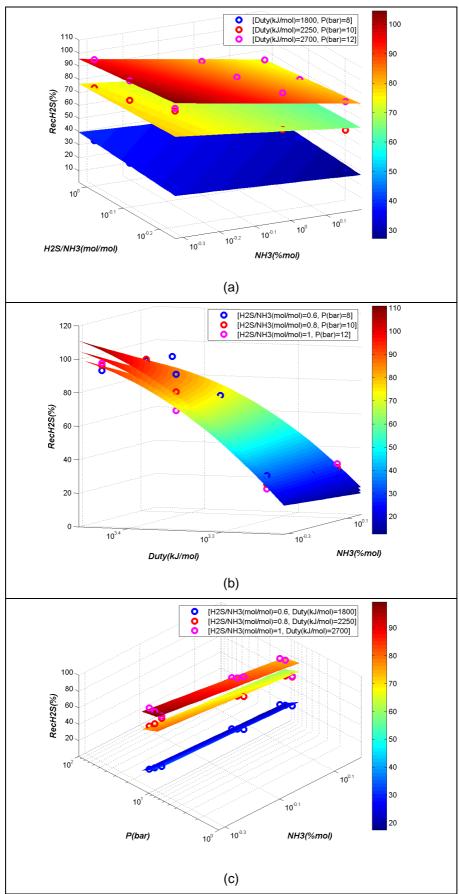


Figura 6-12 - Resposta Y1 - Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4

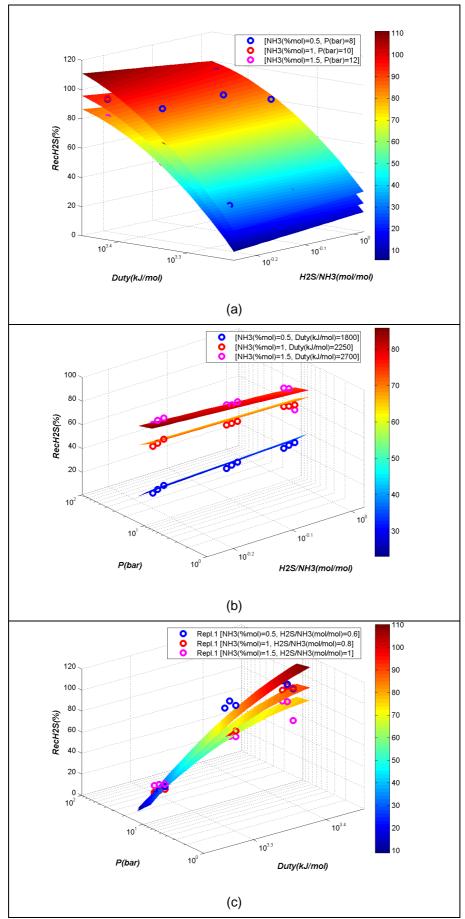


Figura 6-13 - Resposta Y1 – Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4

O gráfico que consolida a superfície de resposta com as superfícies delimitadas pelos limites de confiança e os pontos experimentais também apresenta resultados interessantes. Esse gráfico também é apresentado na forma multinível adotada para a apresentação das superfícies de resposta. Isto é feito na Figura 6-14a considerando os fatores F1 e F2 nos eixos e os fatores F3 e F4 em três níveis distintos. As superfícies representativas dos limites de confiança 95% superior e inferior também foram desenhadas, assim como os pontos experimentais como círculos. É possível observar que a maioria dos pontos experimentais se encontra dentro dos limites estabelecidos pelas superfícies de confiança. A Figura 6-14b apresenta a superfície de resposta multinível e as superfícies de confiança 95% considerando os fatores F2 e F4 nos eixos e os fatores F1 e F3 em três níveis distintos, onde é possível observar que os pontos experimentais se encontram em sua maioria na região delimitada pelas superfícies de confiança.

A região de confiança a 95% de parâmetros corretos (RC) apresenta número de dimensões igual ao número de parâmetros do modelo selecionado para a resposta Y1 da configuração 1 que dispõe de 9 parâmetros. Como só há possibilidade de representações 3D, são apresentadas projeções 3D desta RC contra trios de parâmetros escolhidos estando os demais fixados nos respectivos valores estimados. Apesar de não permitir a avaliação da interdependência entre todos os parâmetros, a projeção 3D permite pelo menos avaliar o grau de interdependência em cada trio de parâmetros.

Modelos que apresentam pouca correlação ou interdependência entre seus parâmetros apresentam projeções elipsoidais aproximadamente esféricas da RC, enquanto modelos com alta correlação entre parâmetros apresentam tais projeções oblongas com um dos eixos muito maior que os demais. O ideal, portanto, é que tais projeções 3D se apresentem com padrão esférico e de pequeno porte. A Figura 6-15 apresenta três projeções 3D da RC 95% dos parâmetros corretos para SR O(2) reduzida, selecionado para a resposta Y1 da Configuração 1. As projeções da RC 95% nas sub-figuras (a) e (c) têm forma esférica, indicando pouca correlação entre os parâmetros respectivos. Já a sub-figura (b) apresenta um formato mais oblongo, indicando alguma correlação entre os parâmetros parâmetros β_2 , β_3 e β_4 .

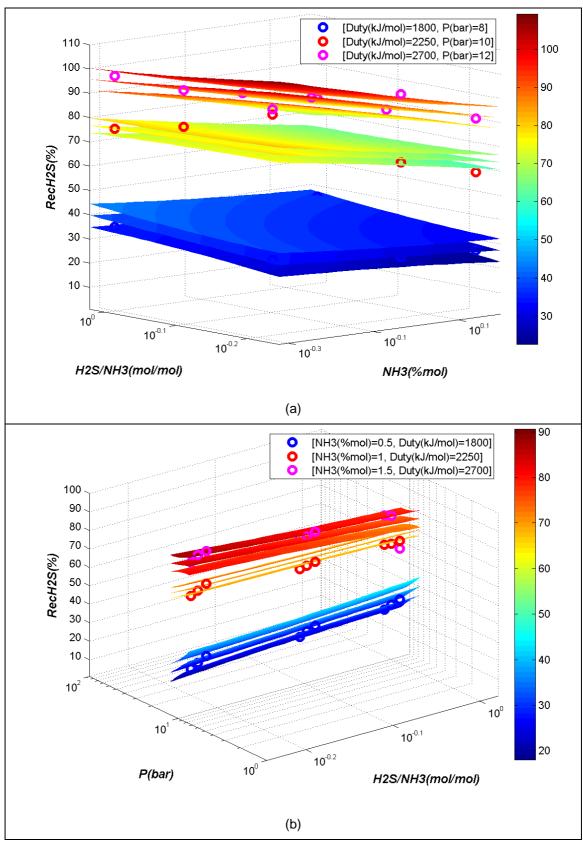


Figura 6-14 - Resposta Y1 – Configuração 1: Superfície de resposta multinível e superfícies de confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F2 e F4

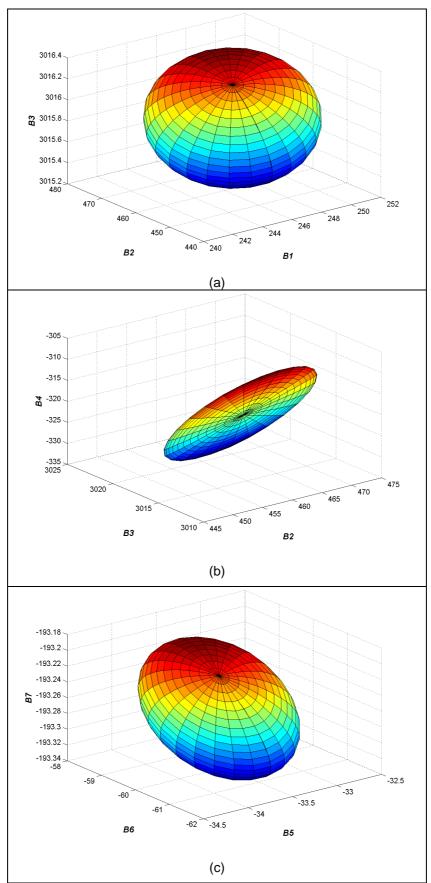


Figura 6-15 - Região 3D de Confiança 95 % dos parâmetros corretos do modelo selecionado para a resposta Y1 da Configuração 1: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_2 , β_3 e β_4 ; (c) β_5 , β_6 e β_7

6.2.1.2 Resposta Y2: Teor de NH₃

Para a resposta Y2 são avaliadas SRs sem o uso de termo logarítmico nos fatores de entrada, já que aqui não há ganhos ao ajustar o modelo com este recurso. Os parâmetros determinados para SR O(1) na Eq. (6-3) são apresentados na Tabela 6-9.

Tabela 6-9 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) - Resposta Y2 da Configuração 1

Modelo	$oldsymbol{eta}_0$	$oldsymbol{eta}_{\!\scriptscriptstyle 1}$	$oldsymbol{eta}_2$	$oldsymbol{eta}_3$	$oldsymbol{eta}_{\scriptscriptstyle 4}$
SR O(1)	0,0827377	0,147463	-0.0734537	03.23128e-005	-0.0157472

O modelo quadrático completo avaliado possui a forma na Eq. (6-8):

$$Y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1}F_{1} + \beta_{2}F_{2} + \beta_{3}F_{3} + \beta_{4}F_{4} + \beta_{5}F_{1}^{2} + \beta_{6}F_{2}^{2} + \beta_{7}F_{3}^{2} + \beta_{8}F_{4}^{2} + \beta_{9}F_{1}F_{2} + \beta_{10}F_{1}F_{3} + \beta_{11}F_{1}F_{4} + \beta_{12}F_{2}F_{3} + \beta_{13}F_{2}F_{4} + \beta_{14}F_{3}F_{4}$$

$$(6-8)$$

Na Tabela 6-10 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste da SR O(2) completa, seu desvios, limites de confiança superior e inferior e o teste de significância de parâmetros, assim como os limites do teste de significância e a classificação preliminar de significância. Avaliando-se os resultados do teste de significância, é possível concluir que todos os parâmetros associados aos fatores possuem significância, mas os parâmetros associados a F1 são os de maiores significâncias. Esse resultado reforça a avaliação feita na Seção 5.3, a partir dos pontos pseudo-experimentais, de que o teor NH $_3$ na água ácida tem grande influência na fração molar de NH $_3$ no gás ácido. A interação entre os fatores F1 e F4, representada pelo parâmetro β_{11} apresenta significância considerável. Na prática isso também é observado, pois no projeto da Coluna 1 da UTAA busca-se compensar o aumento do teor NH $_3$ na água ácida (aumento de F1), através do aumento da pressão de topo da Coluna 1 (aumento de F4).

Tabela 6-10 – Valores dos parâmetros e teste de significância da SR O(2) completa para a Resposta Y2 - Configuração 1

Parâmetro	Termo Associado	Valor estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância
β0	-	0,044197	0,0924	-0,14032	0,228718	0,2287	3,9863	NÃO
β1	(F_1)	0,268917	0,0271	0,214851	0,322983	98,618	3,9863	SIM
β2	(F_2)	-0,19912	0,0921	-0,38303	-0,0152	4,6726	3,9863	SIM
β3	(F_3)	0,000134	4,75E-05	3,96E-05	0,000229	8,0162	3,9863	SIM
β4	(F_4)	-0,03744	0,0107	-0,05877	-0,01611	12,285	3,9863	SIM
β5	$(F_1)^2$	0,087459	0,00771	0,072064	0,102854	128,65	3,9863	SIM
β6	$(F_2)^2$	0,075509	0,0482	-0,02071	0,171729	2,4549	3,9863	NÃO
β7	$(F_3)^2$	-1,09E-08	9,52E-09	-2,99E-08	8,11E-09	1,3112	3,9863	NÃO
β8	$(F_4)^2$	0,002461	0,000482	0,001498	0,003423	26,07	3,9863	SIM
β9	$(F_1)*(F_2)$	-0,09619	0,0136	-0,12341	-0,06898	49,802	3,9863	SIM
β10	$(F_1)*(F_3)$	1,98E-05	6,06E-06	7,66E-06	3,18E-05	10,631	3,9863	SIM
β11	$(F_1)^*(F_4)$	-0,02639	0,00136	-0,02911	-0,02366	374,71	3,9863	SIM
β12	$(F_2)*(F_3)$	-1,99E-05	1,51E-05	-5,01E-05	1,03E-05	1,7277	3,9863	NÃO
β13	$(F_2)*(F_4)$	0,014583	0,00341	0,00778	0,021387	18,314	3,9863	SIM
β14	$(F_3)*(F_4)$	-5,69E-06	1,51E-06	-8,71E-06	-2,66E-06	14,106	3,9863	SIM

O teste de significância foi usado para avaliar se caberia propor uma segunda SR O(2) na qual os parâmetros de menor significância do modelo completo seriam eliminados. O objetivo seria obter um modelo melhor ajustado ao sistema ou que pelo menos demande menor esforço numérico na obtenção da resposta. Na avaliação de significância de parâmetros, foi utilizada a mesma premissa adotada para a resposta Y1. Todos os parâmetros que atendem Eq. (2-9i) são automaticamente mantidos, bem como os que não cumprem Eq. (2-9i) nem Eq. (2-9j), ao passo que são eliminados os que atendem Eq. (2-9j).

Pelos resultados na Tabela 6-10, parâmetros β_6 , β_7 e β_{12} são então mantidos. Apenas o parâmetro β_0 tem eliminação recomendada pela Eq. (2-9j). Mas como não há maiores vantagens na eliminação apenas desse parâmetro, que participa da geração da resposta com apenas uma simples operação de adição, não será proposto um modelo reduzido para a resposta Y2 da Configuração 1. A comparação para seleção do modelo que melhor se ajusta à essa resposta será feita apenas entre as SR O(1) e SR O(2) completa.

Na Tabela 6-11, é possível observar que a SR O(2) completa reduz consideravelmente a soma dos quadrados dos resíduos, resultando em um valor de S_R^2 dez vezes menor apesar da redução dos graus de liberdade ocasionada pelo aumento do número de parâmetros.

Tabela 6-11 - Dados estatísticos dos modelos linear e quadrático completo da Resposta Y2 - Configuração 1

Modelo	Parâmetros	GL	SoS	S_R^2
SR O(1)	5	76	0,046406	6,1061e-004
SR O(2) Completo	15	66	0,0044147	6,6889e-005

Na Figura 6-16 são apresentados os gráficos de resposta predita *versus* resposta observada para ambos os modelos. A melhora no ajuste do modelo conseguida com SR O(2) completa é facilmente verificada com os pontos concentrados equilibradamente muito próximos à diagonal do gráfico.

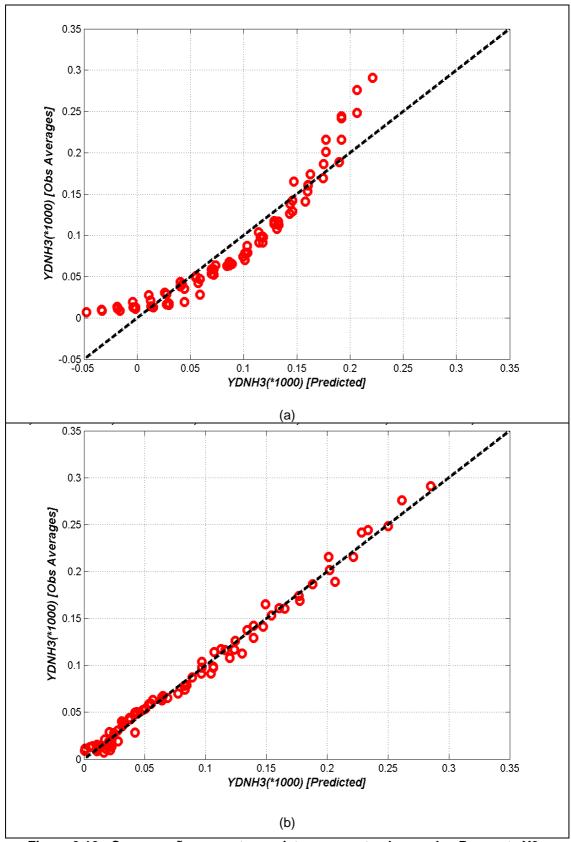


Figura 6-16 - Comparação resposta prevista x resposta observada - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

A matriz de variâncias-covariâncias das respostas estimadas é apresentada na Figura 6-17. Observa-se que a matriz de SR O(2) apresenta valores de variância e covariância menores, indicando um melhor ajuste.

O limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos na Figura 6-18 mostra que SR O(1) apresenta, aparentemente, resultados melhores do que SR O(2) completa. Os limites absolutos de confiança 95% foram apresentados na Figura 6-19 para demonstrar que, apesar dos limites relativos indicarem uma faixa de 95% de confiança larga, isso ocorre porque os valores de parâmetros na SR O(2) são muito menores, gerando incertezas relativas potencialmente grandes. Em valores absolutos, as larguras das bandas de confiança 95% são similares para SR O(1) e SR O(2) completa.

O limite relativo de confiança 95% de respostas corretas, por outro lado, aponta que SR O(2) apresenta resultados muito superiores a SR O(1) quando se comparam as faixas dos limites de confiança 95% relativa de respostas corretas. Conforme pode ser visualizado na Figura 6-20, SR O(2) possui uma faixa de 95% de confiança estreita e mesmo assim foi capaz de englobar a maioria dos pontos experimentais, o que não ocorre com SR O(1).

Avaliando-se os limites de confiança 95% de respostas corretas em valores absolutos na Figura 6-21, tem-se que ambos os modelos apresentam bons resultados, com os pontos experimentais estando dentro dos limites de confiança traçados.

No histograma de resíduos apresentado na Figura 6-22 é possível observar que SR O(2) apresenta uma distribuição mais próxima de comportamento normal, o que é um ponto positivo.

Considerando-se os resultados das comparações entre as SRs realizadas, conclui-se que o modelo quadrático é superior ao modelo linear, sem no entanto, reduzir consideravelmente a qualidade desses resultados. Isso faz com que esse modelo seja indicado para essa resposta.

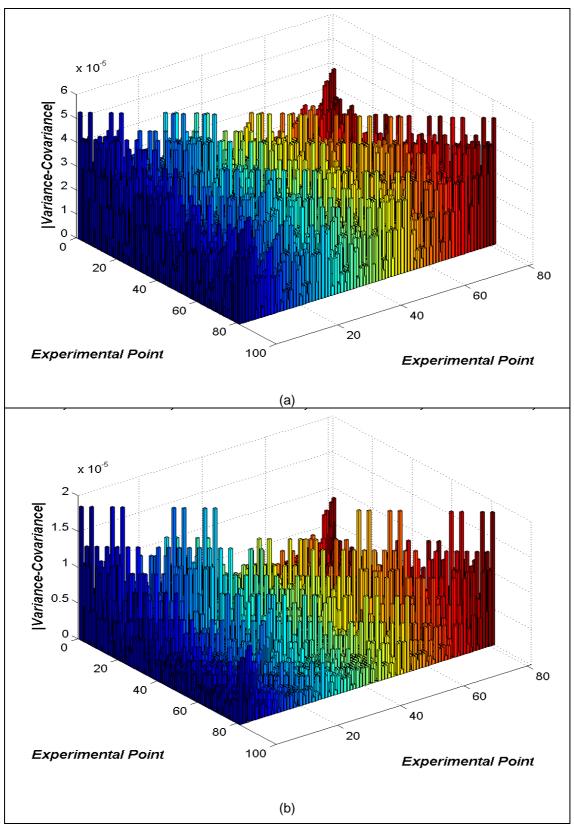


Figura 6-17 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

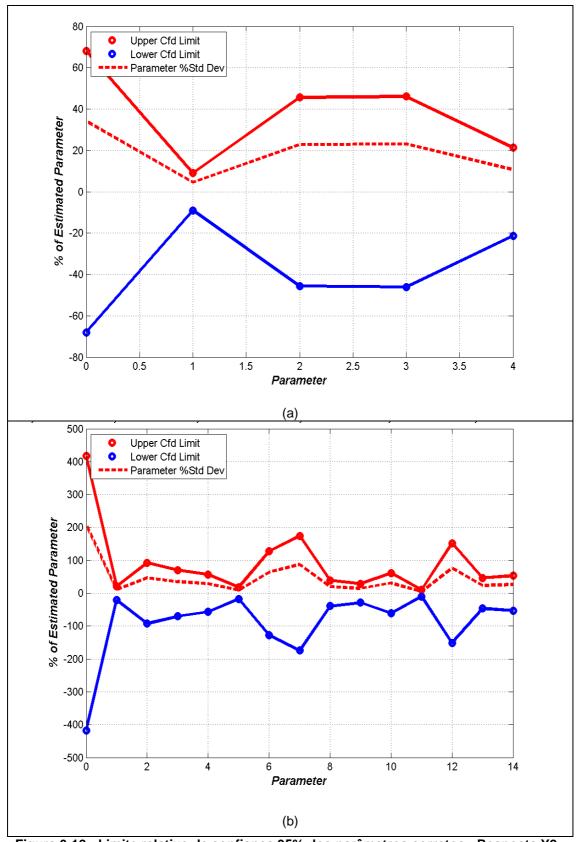


Figura 6-18 - Limite relativo de confiança 95% dos parâmetros corretos - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

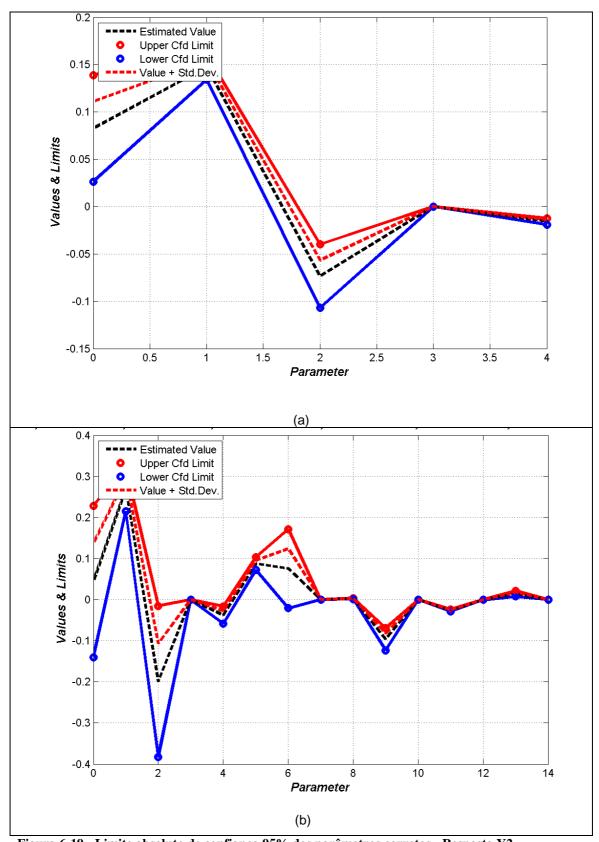


Figura 6-19 - Limite absoluto de confiança 95% dos parâmetros corretos - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

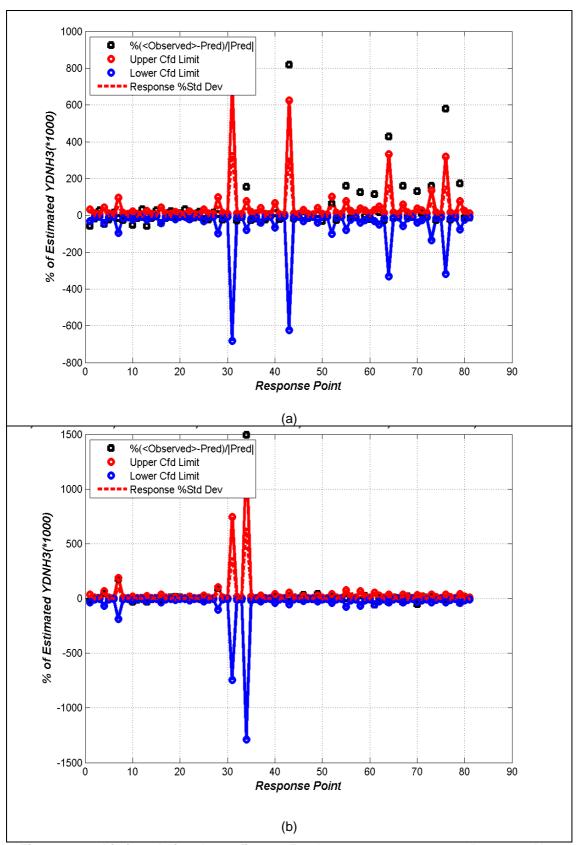


Figura 6-20 - Limite relativo de confiança 95% das respostas corretas - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

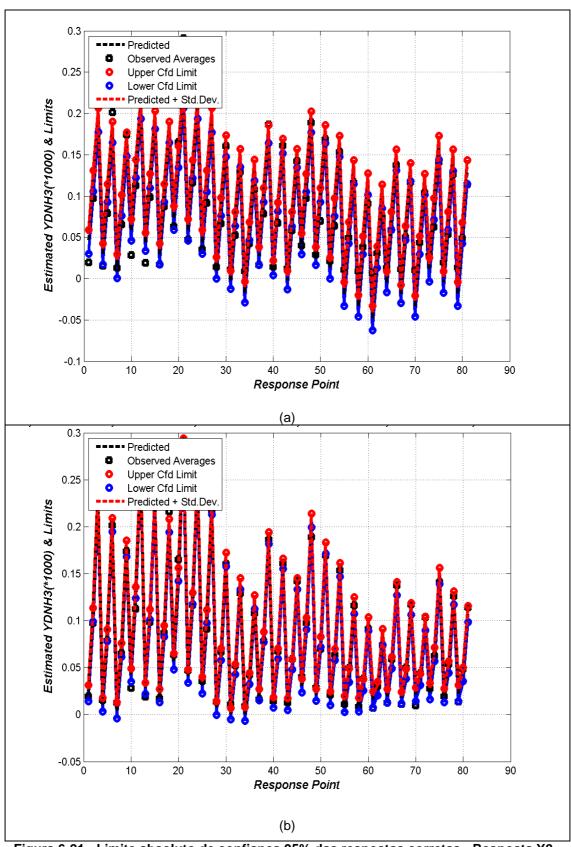


Figura 6-21 - Limite absoluto de confiança 95% das respostas corretas - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

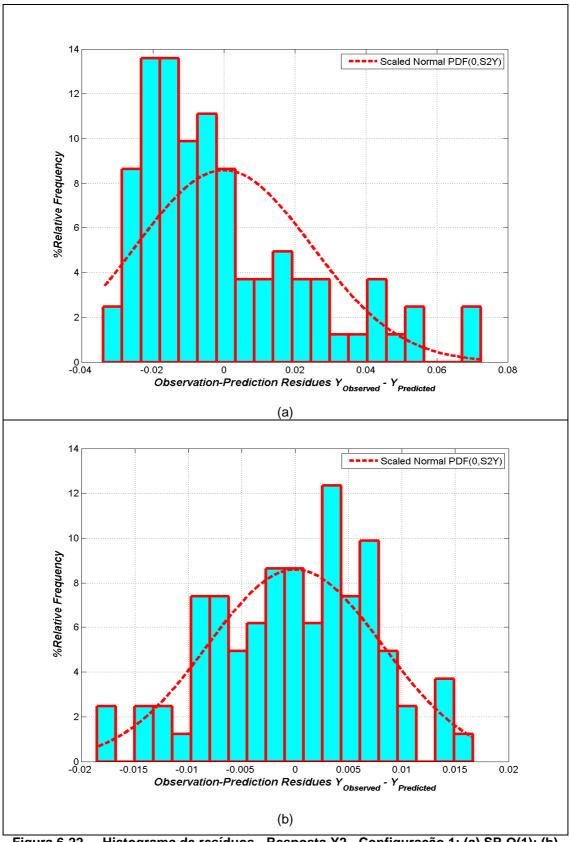


Figura 6-22 -- Histograma de resíduos - Resposta Y2 - Configuração 1: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completo

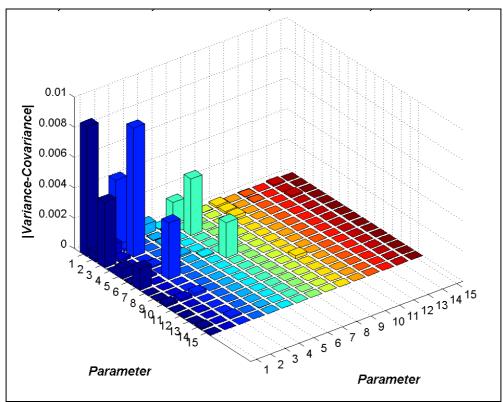


Figura 6-23 - Resposta Y2 - Configuração 1 - Matriz variância-covariância dos parâmetros estimados para o modelo quadrático completo

A matriz de variância e covariância dos parâmetros do modelo selecionado SR O(2) é apresentado na Figura 6-23. O modelo apresenta variância e covariância significativa para alguns parâmetros. Tendo como exemplo o parâmetro β_0 , a variância observada para esse parâmetro resulta em um desvio padrão de 0,092, ou 200% do valor do parâmetro β_0 . Apesar deste valor ser excessivamente alto, como esse modelo foi capaz de prever as respostas com precisão, como demonstram a Figura 6-20 e a Figura 6-21, o modelo foi considerado adequado. Para a resposta Y2 na Configuração 1, o modelo proposto assume a seguinte forma:

$$Y_{1} = 0.044197 + 0.268917F_{1} - 019912F_{2} + 0.000134F_{3} - 0.03744F_{4} + 0.087459F_{1}^{2} + 0.075509F_{2}^{2} - 1.09e(-08)F_{3}^{2} + 0.002461F_{4}^{2} - 0.09619F_{1}F_{2} + 1.98e(-05)F_{1}F_{3} - 0.02639F_{1}F_{4} - 1.99e(-05)F_{2}F_{3} + 0.014583F_{2}F_{4} - 5.69e(-06)F_{3}F_{4}$$

$$(6-9)$$

As superfícies de resposta resultantes da SR O(2) (modelo quadrático) completa são apresentadas na Figura 6-24 e na Figura 6-25. Duas das superfícies de resposta multiníveis foram representadas com as superfícies dos limites de confiança 95% na Figura 6-26. Na Figura 6-26a é apresentada a

superfície de resposta com os fatores F1 e F2 nos eixos e os fatores F3 e F4 sendo variados em três níveis distintos. Na Figura 6-26b, os eixos apresentam os fatores F3 e F4. Os níveis F1 e F2 foram variados nos seus níveis mínimo, médio e máximo. Em ambas as figuras a maioria dos pontos experimentais (pequenos círculos) se encontra dentro dos limites impostos pelas superfícies de confiança.

O modelo selecionado para a resposta Y2 na Configuração 1 apresenta 15 parâmetros, sendo necessário o uso de representação 15D para traçar a RC 95% de parâmetros corretos. Como isto não é possível, são apresentadas projeções 3D desta RC 95% para alguns trios de parâmetros. A Figura 6-27 apresenta três projeções 3D da RC 95% de parâmetros corretos do modelo SR O(2) completa indicado para a resposta Y2 na Configuração 1. As três regiões apresentam aparentemente formato alongado. Todavia é possível observar-se que, pelas faixas numéricas de variação de parâmetros nos três eixos, as projeções da RC 95% são todas de porte minúsculo em termos absolutos, o que é uma característica desejável.

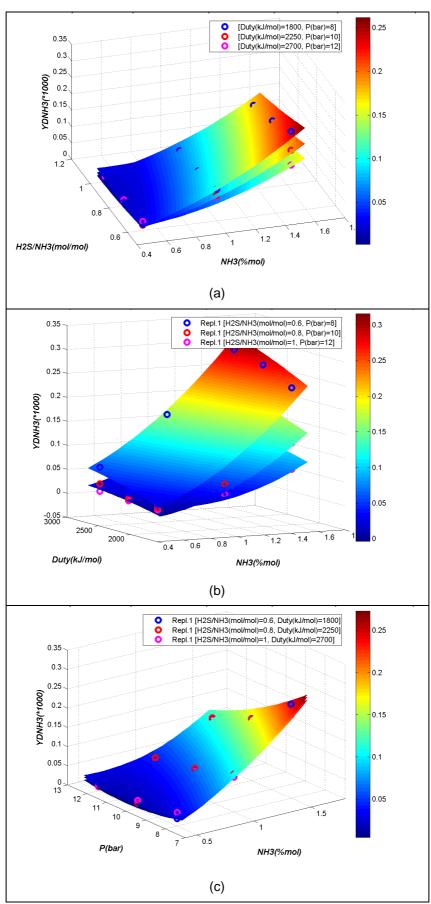


Figura 6-24 - Resposta Y2 - Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4

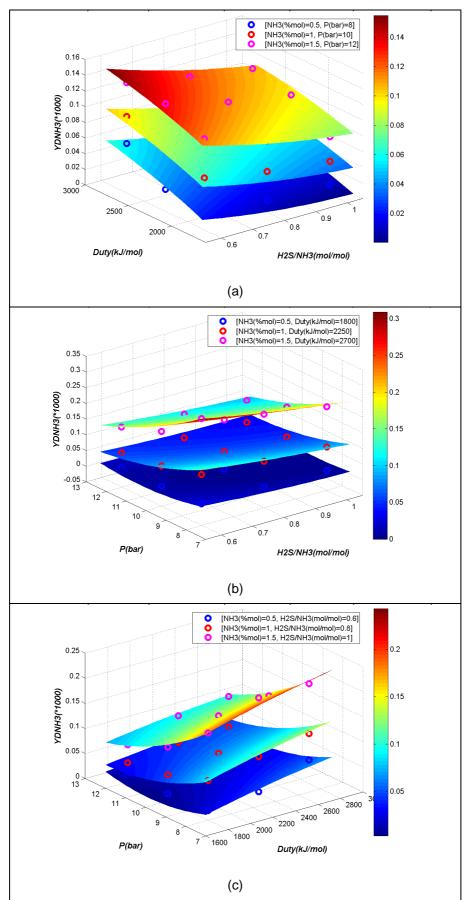


Figura 6-25 - Resposta Y2 – Configuração 1: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4

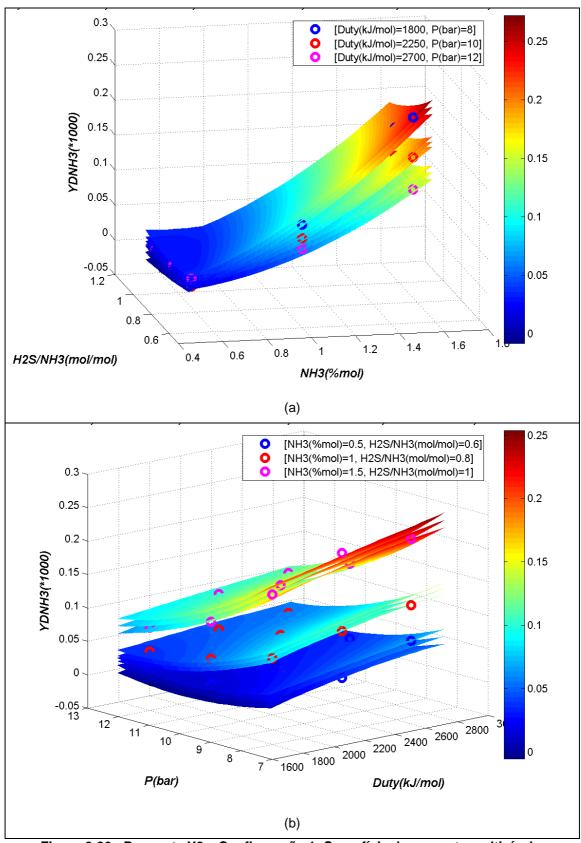


Figura 6-26 - Resposta Y2 – Configuração 1: Superfície de resposta multinível e superfícies de confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F3 e F4

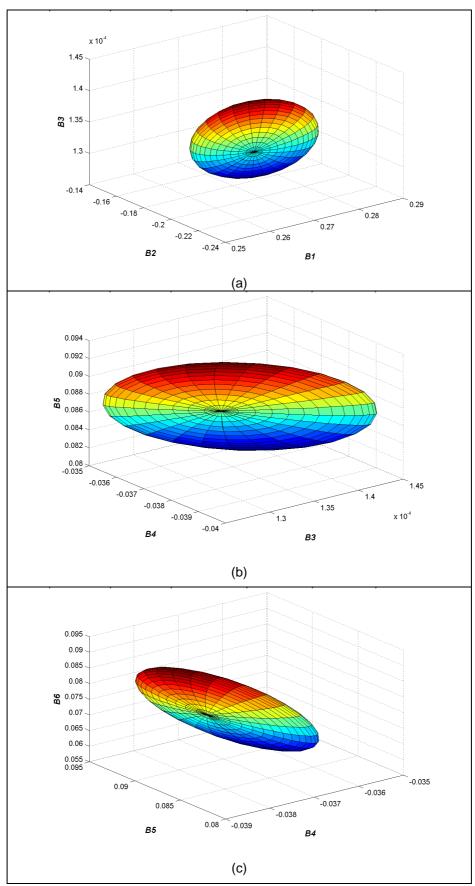


Figura 6-27 - Resposta Y2 – Configuração 1: Região 3D de confiança 95 % dos parâmetros corretos: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_3 , β_4 e β_5 ; (c) β_4 , β_5 e β_6

6.2.2 Configuração 2 (EQ)

6.2.2.1 Resposta Y1: Recuperação de H₂S

Assim como feito na Configuração 1, foram adotados termos logarítmicos nos fatores de entrada para SRs com a resposta Y1. Os parâmetros determinados para SR O(1) usando a Eq. (6-1) são apresentados na Tabela 6-12:

Tabela 6-12 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) - Resposta Y1 - Configuração 2

Modelo	$oldsymbol{eta}_{\scriptscriptstyle 0}$	$oldsymbol{eta}_{\!\scriptscriptstyle 1}$	$oldsymbol{eta}_2$	$oldsymbol{eta}_3$	$oldsymbol{eta}_{\scriptscriptstyle 4}$
SR O(1)	-1134,36	-4,75931	8,6628	162,816	-19,7555

A SR O(2) completa possui os mesmos termos do modelo quadrático completo proposto para a resposta Y1 na Configuração 1 na Eq. (6-10):

$$Y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1} \ln(F_{1}) + \beta_{2} \ln(F_{2}) + \beta_{3} \ln(F_{3}) + \beta_{4} \ln(F_{4}) + \beta_{5} \ln(F_{1})^{2} + \beta_{6} \ln(F_{2})^{2} + \beta_{7} \ln(F_{3})^{2} + \beta_{8} \ln(F_{4})^{2} + \beta_{9} \ln(F_{1}) \ln(F_{2}) + \beta_{10} \ln(F_{1}) \ln(F_{3}) + \beta_{11} \ln(F_{1}) \ln(F_{4}) + \beta_{12} \ln(F_{2}) \ln(F_{3}) + \beta_{13} \ln(F_{2}) \ln(F_{4}) + \beta_{14} \ln(F_{3}) \ln(F_{4})$$

$$(6-10)$$

Na Tabela 6-13 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste de SR O(2) completa, seu desvios, limites de confiança superior e inferior e o teste de significância, com a classificação preliminar de significância pela Eq. (2-9i). Os parâmetros eliminados serão somente aqueles que atenderem a Eq. (2-9j), ou seja, parâmetros β_{11} e β_{13} . Outros seis parâmetros não atendem nem a Eq. (2-9i) nem Eq. (2-9j) sendo mantidos, são eles β_4 , β_5 , β_6 , β_8 , β_9 e β_{14} .

Na análise dos resultados de simulação na Seção 5.2 já havia sido possível determinar que também para a Configuração 2, o fator F3 possuía grande influência sobre a recuperação % de H₂S. A análise de parâmetros de SR O(2) completa reforçou essa conclusão. Avaliando-se os parâmetros aprovados no teste de significância pela Eq. (2-9i), é observado que também para a resposta Y1 na Configuração 2 existe predominância dos termos com o fator F3, cujos resultados nos testes de significância são os mais altos, confirmando a importância deste fator na resposta em questão.

Tabela 6-13 –Parâmetros de ajuste e teste de significância da O(2) completa para a resposta Y1 - Configuração 2

Tabela 0-13 – Farametros de ajuste e teste de significancia da O(2) completa para a resposta 11 - comiguração							illigaração z	
Parâmetro	Termo Associado	Valor estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância
β0	-	-18481	2880	-24222,4	-12739,6	41,302	3,9863	SIM
β1	$(\ln F_1)$	342,805	97,6	147,873	537,736	12,328	3,9863	SIM
β2	$(\ln F_2)$	689,655	212	265,838	1113,47	10,555	3,9863	SIM
β3	$(\ln F_3)$	4797,81	737	3325,51	6270,1	42,331	3,9863	SIM
β4	$(\ln F_4)$	-256,281	336	-928,017	415,455	0,58023	3,9863	NÃO
β5	$(\ln F_1)^2$	4,751	7,01	-9,23774	18,7397	0,45981	3,9863	NÃO
β6	$(\ln F_2)^2$	23,4141	30,4	-37,3022	84,1304	0,5928	3,9863	NÃO
β7	$(\ln F_3)^2$	-313,823	47,9	-409,533	-218,112	42,856	3,9863	SIM
β8	$(\ln F_4)^2$	-52,0634	47,9	-147,774	43,6473	1,1795	3,9863	NÃO
β9	$(\ln F_1)^*(\ln F_2)$	16,3996	9,68	-2,92088	35,7201	2,8721	3,9863	NÃO
β10	$(\ln F_1) * (\ln F_3)$	-44,7111	12,2	-69,0756	-20,3467	13,424	3,9863	SIM
β11	$(\ln F_1)^*(\ln F_4)$	0,215233	12,2	-24,1493	24,5797	0,000311	3,9863	NÃO
β12	$(\ln F_2) * (\ln F_3)$	-84,9822	26,5	-137,837	-32,1274	10,305	3,9863	SIM
β13	$(\ln F_2) * (\ln F_4)$	-7,11311	26,5	-59,9679	45,7417	0,072197	3,9863	NÃO
β14	$(\ln F_3) * (\ln F_4)$	61,6338	33,4	-5,01969	128,287	3,4085	3,9863	NÃO

Será adotado para esta configuração uma SR O(2) reduzida semelhante ao proposto na Configuração 1; isto é, será mantida a parte O(1) completa, enquanto no setor de O(2) serão mantidos apenas os termos relacionados ao fator de entrada F3. Apesar dos parâmetros β_8 e β_9 apresentarem bons resultados no teste de significância, decidiu-se utilizar o mesmo modelo adotado anteriormente para a resposta Y1 na Configuração 1, o que acarretou na eliminação destes dois parâmetros, além dos parâmetros β_5 e β_6 . O modelo SR O(2) reduzida assumirá a forma na Eq. (6-11):

$$Y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1} \ln(F_{1}) + \beta_{2} \ln(F_{2}) + \beta_{3} \ln(F_{3}) + \beta_{4} \ln(F_{4}) + \beta_{5} \ln(F_{3}) \ln(F_{1}) + \beta_{6} \ln(F_{3}) \ln(F_{2}) + \beta_{7} \ln(F_{3})^{2} + \beta_{8} \ln(F_{3}) \ln(F_{4})$$
(6-11)

Tabela 6-14 - Parâmetros de ajuste e teste de significância da SR O(2) reduzida para a resposta Y1 - Configuração 2

	roopoota ii oomigaagao z								
Parâmetro	Valor estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite Do Teste	Avaliação de Significância		
B0	-18216,1	2850	-23894,5	-12537,7	40,895	3,9739	SIM		
B1	337,711	93	152,403	523,019	13,198	3,9739	SIM		
B2	659,594	202	257,599	1061,59	10,699	3,9739	SIM		
B3	4797,81	733	3336,23	6259,39	42,821	3,9739	SIM		
B4	-491,847	254	-998,791	15,0966	3,7407	3,9739	NÃO		
B5	-44,7111	12,1	-68,8983	-20,524	13,579	3,9739	SIM		
B6	-84,9822	26,3	-137,452	-32,5121	10,424	3,9739	SIM		
B7	-313,823	47,7	-408,837	-218,809	43,352	3,9739	SIM		
B8	61,6339	33,2	-4,53461	127,802	3,4479	3,9739	NÃO		

Após estimação de parâmetros para SR O(2) reduzida, a avaliação do teste de significância de parâmetros demonstra que todos os termos remanescentes têm significância considerável. Apenas dois parâmetros apresentam resultado abaixo do limite na Eq. (2-9i), mas com resultados acima de 10% do limite, portanto aprovados pelo critério da Eq. (2-9j). Os parâmetros de ajuste e os respectivos testes de significância para SR O(2) reduzida são apresentados na Tabela 6-14.

Para determinar qual dos três modelos apresenta o melhor resultado para a resposta Y1 na configuração 2, foram feitas comparações estatísticas. A adoção de SR O(2) completa traz redução significativa de S_R^2 quando comparado à SR O(1) (modelo linear). A SR O(2) completa reduz significativamente tanto SoS quanto S_R^2 em comparação com SR O(1). A eliminação dos parâmetros de menor significância de SR O(2) completa

aprimora o preditor na medida em que reduz o número de parâmetros sem elevar consideravelmente o valor de soma de quadrados dos resíduos, SoS. A estatística S_R^2 diminui ao reduzir-se a SR O(2). Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 6-15.

Tabela 6-15 - Dados estatísticos dos modelos linear, quadrático completo e quadrático reduzido da resposta Y1 - Configuração 2

Modelo	Parâmetros	GL	SoS	S_R^2
SR O(1)	5	76	9632,7623	126,7469
SR O(2) completa	15	66	4503,4986	68,2348
SR O(2) reduzida	9	72	4856,7326	67,4546

Na Figura 6-28 é apresentado o gráfico de resposta estimada versus resposta observada onde confirma-se que a adoção de SR O(2) completa aumentou a aderência dos pontos à diagonal do gráfico quando comparada com o modelo linear, o que significa maior aderência entre respostas experimentais e as preditas. O mesmo gráfico para SR O(2) reduzida apresenta uma pequena melhora em relação ao modelo completo, indicando que a adoção da redução com O(2) é duplamente vantajosa por apresentar melhores resultados e número inferior de parâmetros.

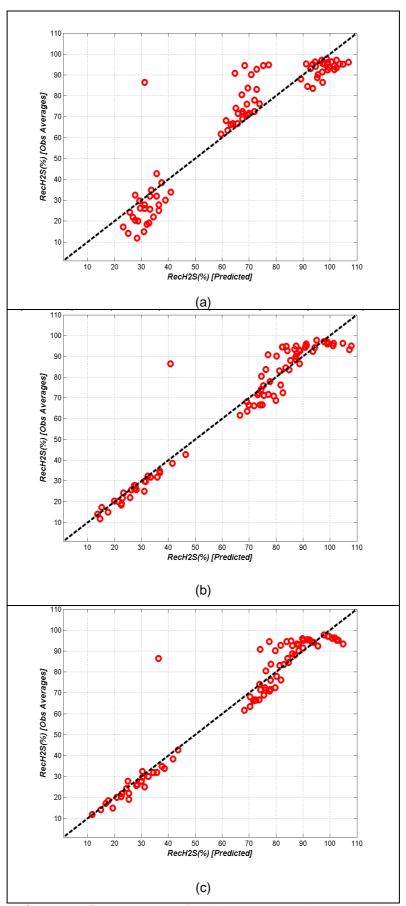


Figura 6-28 - Comparação resposta estimada x resposta observada - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida

A SR O(2) completa apresenta alguns valores de variância nas respostas maiores do que os análogos da SR O(1) (modelo linear), mas em geral, as variâncias de respostas preditas são significativamente menores, como observado na Figura 6-29. A SR O(2) reduzida apresenta resultados semelhantes aos da SR O(2) completa.

Na Figura 6-30 são apresentados limites relativos de confiança 95% de parâmetros corretos. A SR O(2) completa é muito superior à SR O(1) estreitando consideravelmente a faixa entre os limites de confiança superior e inferior, demonstrando que esse modelo apresenta melhor ajuste. A eliminação de alguns parâmetros na SR O(2) completa culminou com aumento da largura da faixa de confiança 95%, o que não é desejável. Mas, mesmo assim, SR O(2) reduzida apresenta faixas de limite de confiança 95% mais estreitas do que as análogas de SR O(1), o que é positivo.

Os limites relativos de confiança 95% de respostas corretas na Figura 6-31 demonstram que apesar da faixa de limites relativos de confiança 95% de SR O(1) ser mais estreita do que as de ambos SR O(2), em ambos SR O(2) a maioria dos pontos experimentais se encontra dentro desta faixa, o que indica um resultado superior. Não existe diferença significativa entre os dois modelos quadráticos, completo e reduzido.

Avaliando os limites de confiança em valores absolutos apresentados na Figura 6-32, os modelos quadráticos conseguem varrer a maior parte dos pontos experimentais, enquanto o modelo linear é menos eficiente. Os modelos quadráticos apresentam resultados similares, com ligeira vantagem para o modelo reduzido.

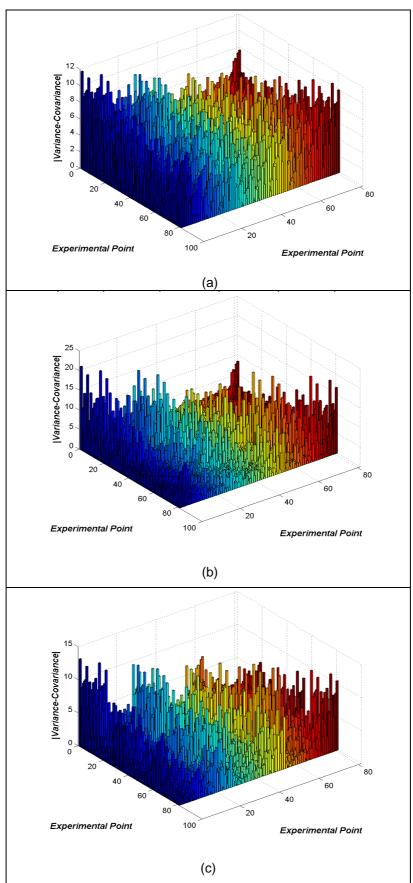


Figura 6-29 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida

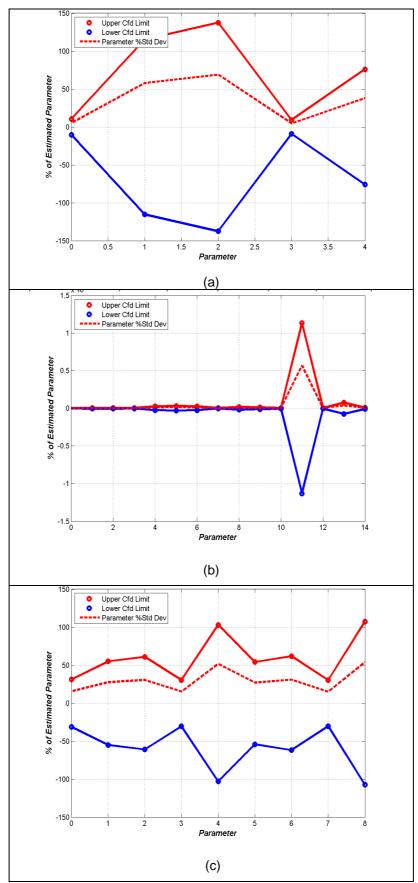


Figura 6-30 - Limite relativo de confiança 95% dos parâmetros - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida

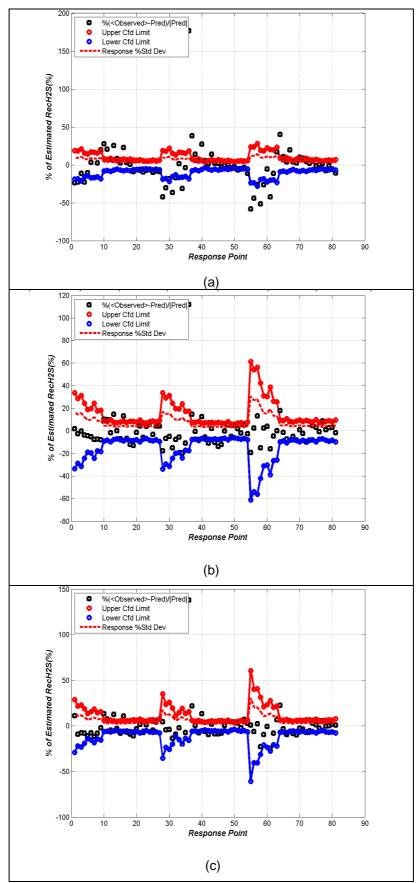


Figura 6-31 – Limite relativo de confiança 95% das respostas - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida

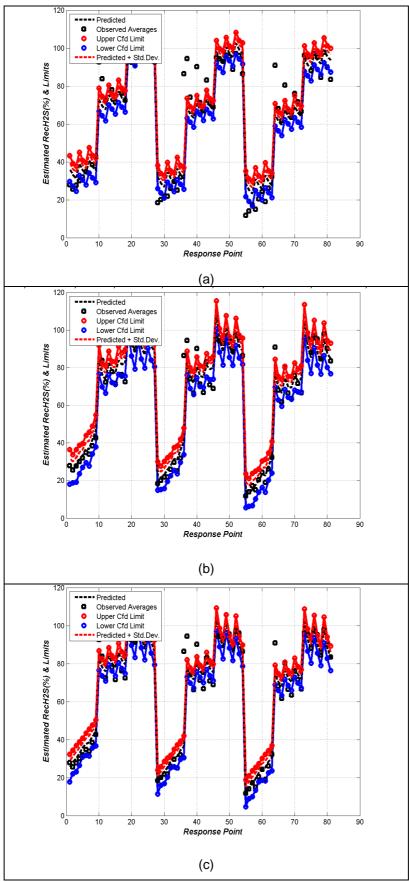


Figura 6-32 – Limite absoluto de confiança 95% das respostas - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida

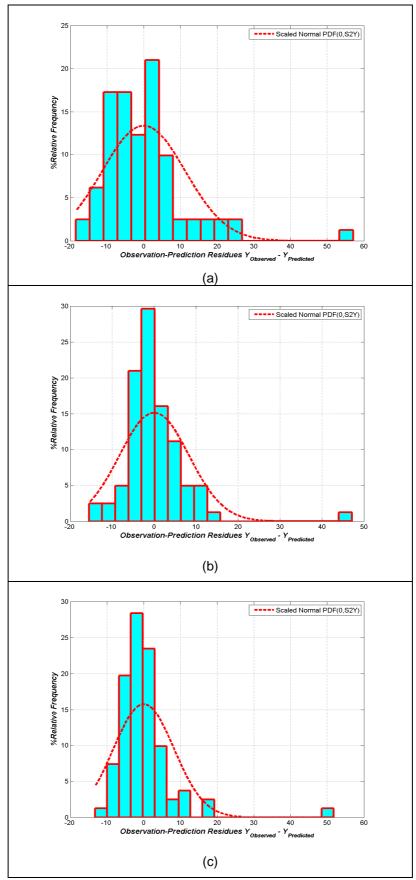


Figura 6-33 – Histograma de resíduos - Resposta Y1 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa; (c) SR O(2) reduzida

Os histogramas de resíduos apresentados na Figura 6-33 demonstram que os modelos quadráticos apresentam uma distribuição dos resíduos de padrão mais normal, com maior concentração de resíduos em torno do zero, indicando que para esses modelos as respostas preditas são mais próximas das experimentais. A diferença entre os histogramas dos modelos quadráticos é pequena.

Considerando-se os resultados das comparações entre os modelos efetuadas, fica claro que os modelos quadráticos são superiores à SR O(1). Comparando-se os modelos quadráticos, SR O(2) completa apresentou pequena superioridade nas comparações realizadas, apesar de apresentar um S_R^2 maior. No entanto, na SR O(2) reduzida houve um corte do número de parâmetros de 15 para 9, o que contrai razoavelmente o tamanho do preditor e o esforço numérico de utilização, além de ter havido redução no S_R^2 . Estes fatos fazem com que SR O(2) reduzida seja indicado como melhor nesta análise.

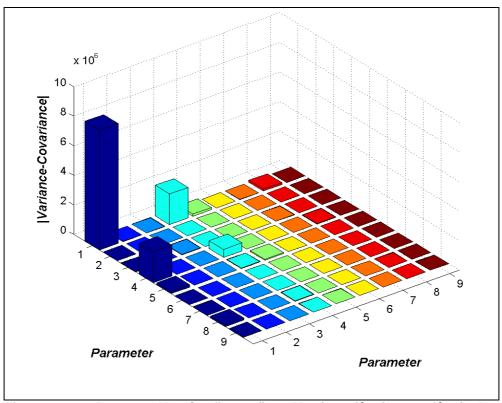


Figura 6-34- - Resposta Y1 - Configuração 2: Matriz variância-covariância dos parâmetros estimados para o modelo quadrático reduzido

A matriz de variância e covariância dos parâmetros estimados de SR O(2) reduzida é apresentada na. Figura 6-33. Observa-se que o modelo

apresenta valores de variâncias e covariâncias desprezíveis para a maioria dos parâmetros, o que é um resultado bom. Para o parâmetro β_0 , que apresenta a maior a variância, o desvio padrão relativo é baixo, correspondendo a aproximadamente 16% do valor de β_0 . Para a resposta Y1 na Configuração 2, o modelo proposto assume a seguinte forma na Eq. (6-12):

$$Y_{1} = -18215, 1 + 337,711 \ln(F_{1}) + 659,594 \ln(F_{2}) + 4797,81 \ln(F_{3}) - 491,847 \ln(F_{4}) - 44,7111 \ln(F_{1}) \ln(F_{3}) - 84,9822 \ln(F_{2}) \ln(F_{3}) - 313,823 \ln(F_{3})^{2} + 61,6339 \ln(F_{3}) \ln(F_{4})$$

$$(6-12)$$

Na Figura 6-35 e na Figura 6-36 são apresentadas as superfícies de resposta resultantes da SR O(2) reduzida selecionado para predição da resposta Y1 na Configuração 2. As superfícies de resposta apresentadas confirmam a influência do fator F3 sobre a resposta. Na Figura 6-37a é apresentado o gráfico da superfície de resposta multinível com as superfícies representativas dos limites de confiança 95% inferior e superior. Nos eixos foram utilizados os fatores F1 e F2, enquanto os fatores F3 e F4 foram variados em três níveis distintos. É possível observar que a maioria dos pontos experimentais (círculos) se encontra dentro dos limites estabelecidos pelas superfícies de confiança. A Figura 6-37b apresenta a superfície de resposta multinível e as superfícies de confiança 95% tendo nos eixos os fatores F2 e F3. Os níveis F1 e F4 foram variados em 3 níveis. A maioria dos pontos experimentais (círculos) se encontra na região delimitada pelas superfícies limites de confiança 95%.

A SR O(2) reduzida selecionada para a resposta Y1 na Configuração 2, apresenta 9 parâmetros. Como não é possível apresentar a RC 95% em uma representação 9D, são apresentadas projeções 3D da RC 95% para alguns trios de parâmetros por vez. A Figura 6-27 apresenta três projeções 3D da RC 95% de parâmetros corretos da SR O(2) reduzida selecionada para a resposta Y2 na Configuração 1. As três projeções apresentam formato esférico de pequeno porte, indicando pouca correlação entre os parâmetros avaliados.

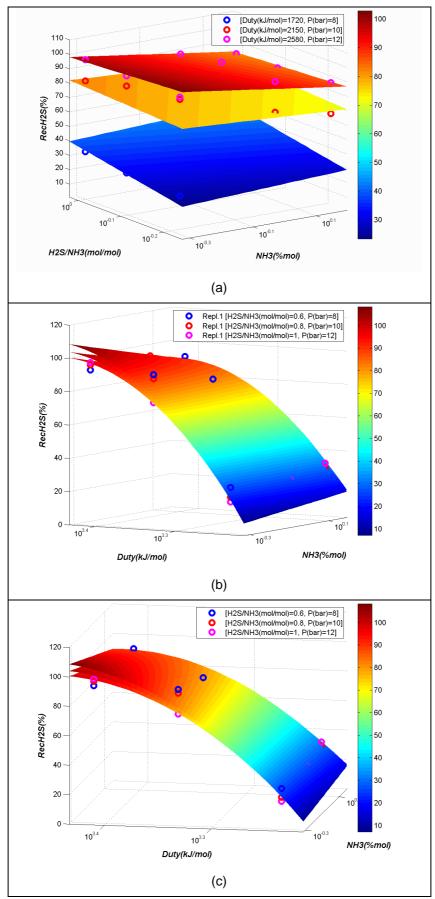


Figura 6-35 - Resposta Y1 - Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4

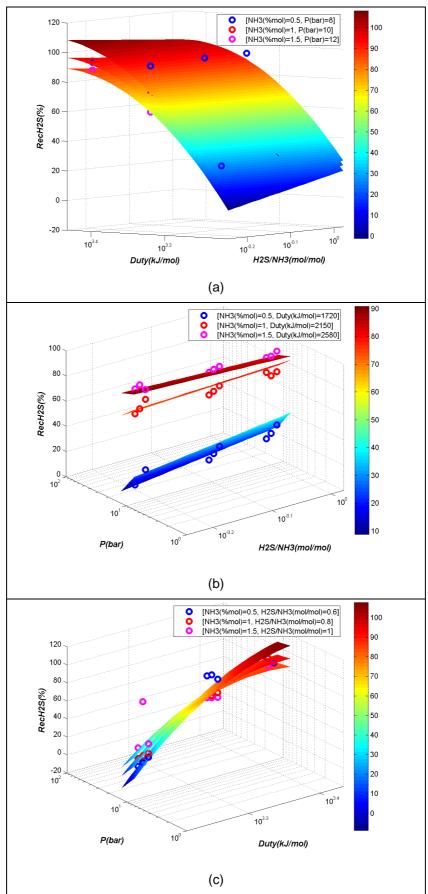


Figura 6-36 - Resposta Y1 – Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4

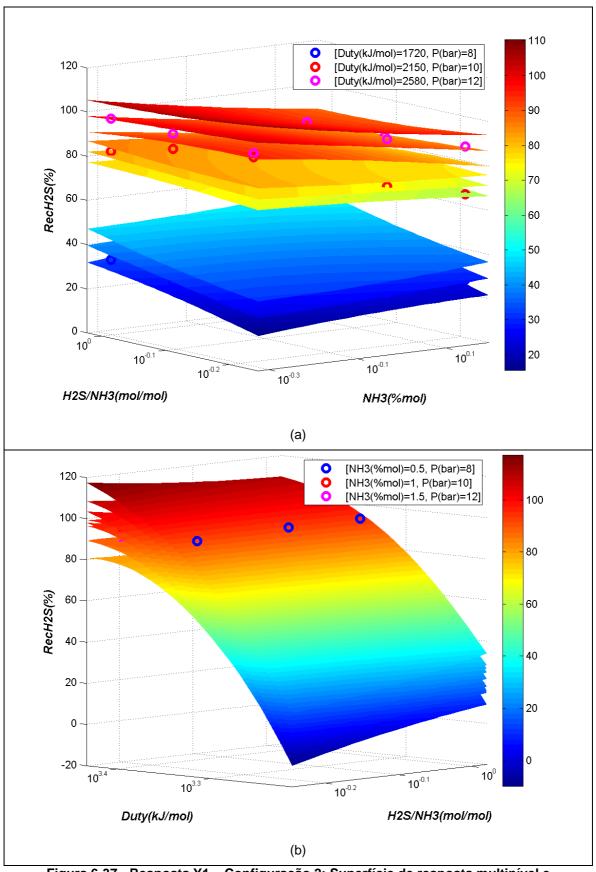


Figura 6-37 - Resposta Y1 – Configuração 2: Superfície de resposta multinível e superfícies de confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos:

(a) F1 e F2; (b) F2 e F3

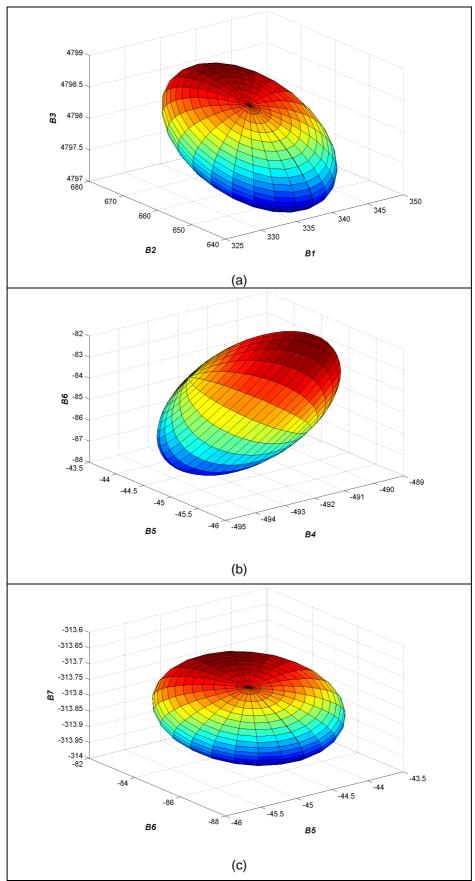


Figura 6-38 - Resposta Y1 – Configuração 2: Região 3D de Confiança 95 % dos parâmetros corretos do modelo: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_4 , β_5 e β_6 (c) β_5 , β_6 e β_7

Para a resposta Y2 são avaliadas SRs sem o termos logarítmicos nos fatores de entrada. Os parâmetros determinados para a SR O(1) seguindo a Eq. (6-3) (modelo linear) são apresentados na Tabela 6-16:

Tabela 6-16 - Parâmetros de ajuste da SR O(1) linear - resposta Y2 - configuração 2

Modelo	$oldsymbol{eta}_0$	$oldsymbol{eta}_1$	$oldsymbol{eta}_2$	$oldsymbol{eta}_3$	$oldsymbol{eta}_{\scriptscriptstyle 4}$
SR O(1)	2,56835	1,58869	0,305454	-0,000437606	-0,277038

A SR O(2) completa avaliada possui os mesmos termos do modelo quadrático completo proposto para a resposta Y2 na Configuração 1 na Eq. (6-13):

$$Y_{1} = \beta_{0} + \beta_{1}F_{1} + \beta_{2}F_{2} + \beta_{3}F_{3} + \beta_{4}F_{4} + \beta_{5}F_{1}^{2} + \beta_{6}F_{2}^{2} + \beta_{7}F_{3}^{2} + \beta_{8}F_{4}^{2} + \beta_{9}F_{1}F_{2} + \beta_{10}F_{1}F_{3} + \beta_{11}F_{1}F_{4} + \beta_{12}F_{2}F_{3} + \beta_{13}F_{2}F_{4} + \beta_{14}F_{3}F_{4}$$

$$(6-13)$$

Na Tabela 6-17 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste da SR O(2) completa, seus desvios, limites de confiança superior e inferior e o teste de significância com seu limite de corte. Avaliando-se os resultados do teste de significância, é possível concluir que o fator F2 possui pouca influência na resposta, que é dominada pelos fatores F1 e F4, o que já havia sido previsto a partir da análise dos pontos experimentais na Seção.5.3. A interação entre os fatores F1 e F4, representada pelo parâmetro β_{11} , apresenta significância considerável, o que era previsível, já que no projeto desta Coluna 1 quando há aumento do teor de NH3 na carga (aumento de F1), uma das medidas usadas para reduzir o teor de NH3 no gás ácido é elevar a pressão de topo na operação da coluna (aumento de F4). O teste de significância foi usado como um indicativo para avaliar se seria interessante propor um novo modelo quadrático eliminando-se termos de menor significância.

Tabela 6-17 – Valores dos parâmetros e teste de significância da SR O(2) completa para a Resposta Y2 - Configuração 2

abcia 0-17	- valores dos paraili	ciios e iesii	ouc signinic	ancia da Ort	O(2) compi	cta para a reco	003ta 12 - t	ooningaração .
Parâmetro	Termo Associado	Valor estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite Do Teste	Avaliação de Significância
β0	-	11,6878	6,52	-1,32507	24,7007	3,2158	3,9863	NÃO
β1	(F_1)	6,62947	1,91	2,8166	10,4423	12,051	3,9863	SIM
β2	(F_2)	2,92403	6,5	-10,0459	15,8939	0,20261	3,9863	NÃO
β3	(F_3)	-0,00471	0,0035	-0,01171	0,002286	1,8069	3,9863	NÃO
β4	(F_4)	-2,03664	0,753	-3,54075	-0,53253	7,3086	3,9863	SIM
β5	$(F_1)^2$	1,64899	0,544	0,56328	2,73469	9,1955	3,9863	SIM
β6	$(F_{2})^{2}$	1,74171	3,4	-5,04394	8,52737	0,26263	3,9863	NÃO
β7	$(F_3)^2$	9,44E-07	7,35E-07	-5,24E-07	2,41E-06	1,6486	3,9863	NÃO
β8	$(F_4)^2$	0,099723	0,034	0,031866	0,167579	8,6094	3,9863	SIM
β9	$(F_1)*(F_2)$	0,953917	0,961	-0,96536	2,87319	0,98472	3,9863	NÃO
β10	$(F_1)*(F_3)$	-0,00126	0,000447	-0,00215	-0,00037	7,9553	3,9863	SIM
β11	$(F_1)*(F_4)$	-0,63906	0,0961	-0,83098	-0,44713	44,195	3,9863	SIM
β12	$(F_2)*(F_3)$	-0,00173	0,00112	-0,00396	0,000499	2,4024	3,9863	NÃO
β13	$(F_2)*(F_4)$	-0,26343	0,24	-0,74325	0,216388	1,2016	3,9863	NÃO
β14	$(F_3)*(F_4)$	0,000286	0,000112	6,28E-05	0,000509	6,5476	3,9863	SIM

A classificação apresentada na última coluna da Tabela 6-17 é preliminar servindo para aprovar parâmetros cujos testes de significância atenderam a Eq. (2-9i). Parâmetros β_0 , β_7 , β_9 , β_{12} e β_{13} seriam mantidos pois não atenderam Eqs. (2-9i) nem (2-9j). Parâmetros β_2 e β_6 poderiam ser descartados pelo critério da Eq. (2-9j). No entanto, decidiu-se mantê-los, sem se propor um novo modelo, pois seriam eliminados poucos parâmetros. Para esta análise serão considerados apenas dois modelos na comparação: SR O(1) e SR O(2) completa. Na Tabela 6-18, é possível observar que o modelo quadrático reduz consideravelmente o SoS resultando em S_R^2 50% menor mesmo com maior número de parâmetros.

Tabela 6-18 - Dados estatísticos dos modelos linear e quadrático da Resposta Y2 - Configuração 2

Modelo	Parâmetros	GL	SoS	S_R^2
SR O(1)	5	76	49,5682	0,65221
SR O(2) Completa	15	66	21,956	0,33267

Na Figura 6-39 são apresentados gráficos de resposta predita *versus* resposta observada para ambos os modelos. O modelo SR O(2) apresenta resultado um pouco melhor nesta comparação. Matrizes de variância e covariância de respostas preditas são apresentadas na Figura 6-40. A matriz da SR O(2) apresenta algumas respostas com valores de variância e covariância maiores do que análogos de SR O(1), porém a maioria das respostas apresenta variância menor quando é utilizado SR O(2) completo, indicando um melhor ajuste deste modelo.

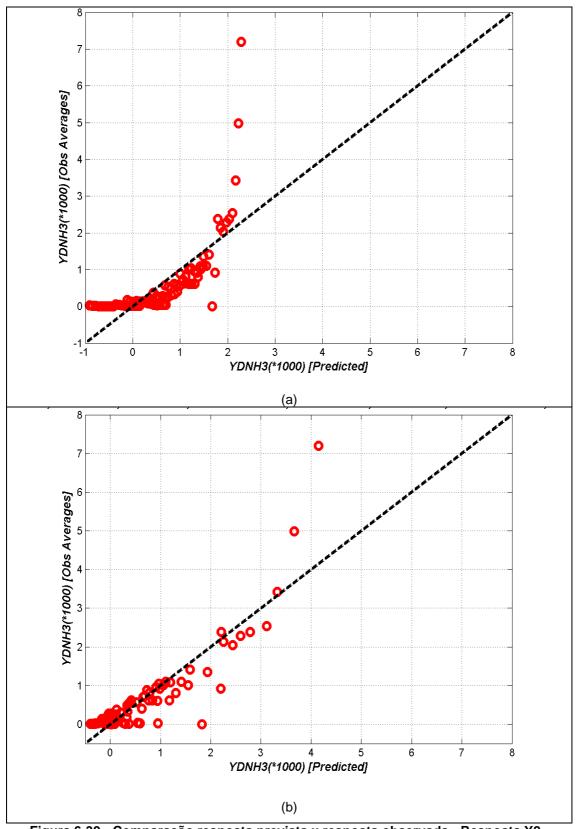


Figura 6-39 - Comparação resposta prevista x resposta observada - Resposta Y2 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa

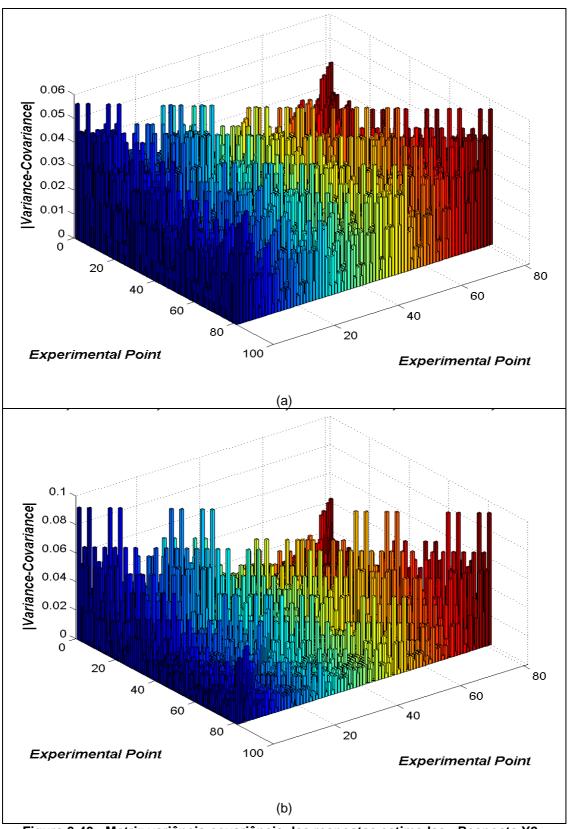


Figura 6-40 - Matriz variância-covariância das respostas estimadas - Resposta Y2 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa

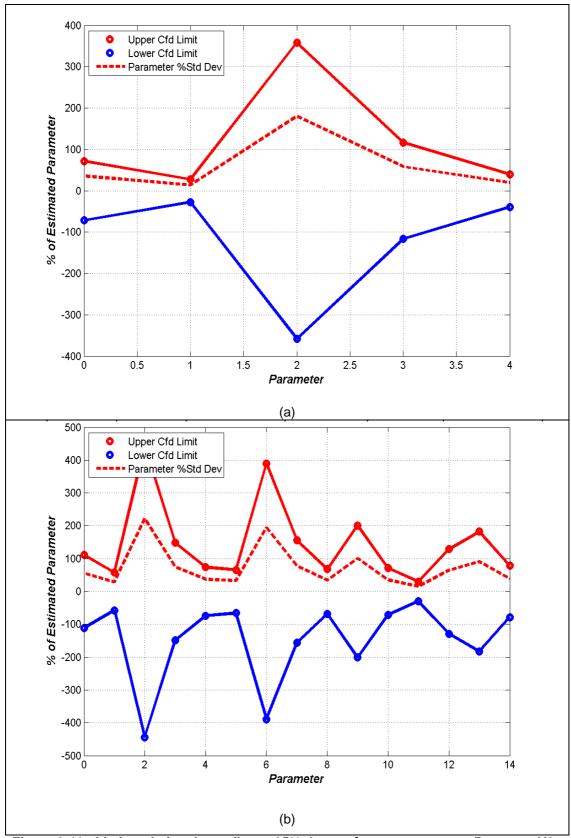


Figura 6-41 - Limite relativo de confiança 95% dos parâmetros corretos - Resposta Y2 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa

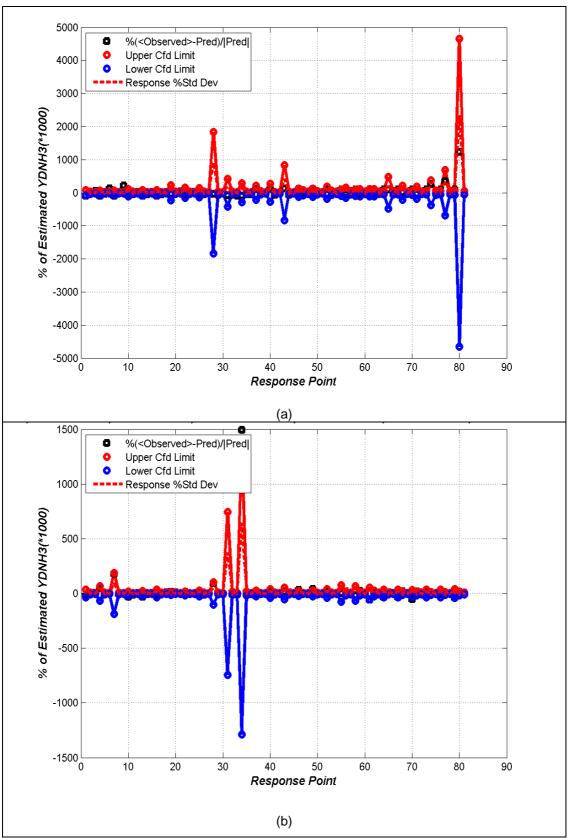


Figura 6-42 - Limite relativo de confiança 95% das respostas - Resposta Y2 - Configuração 2: (a) linear; (b) quadrático completo

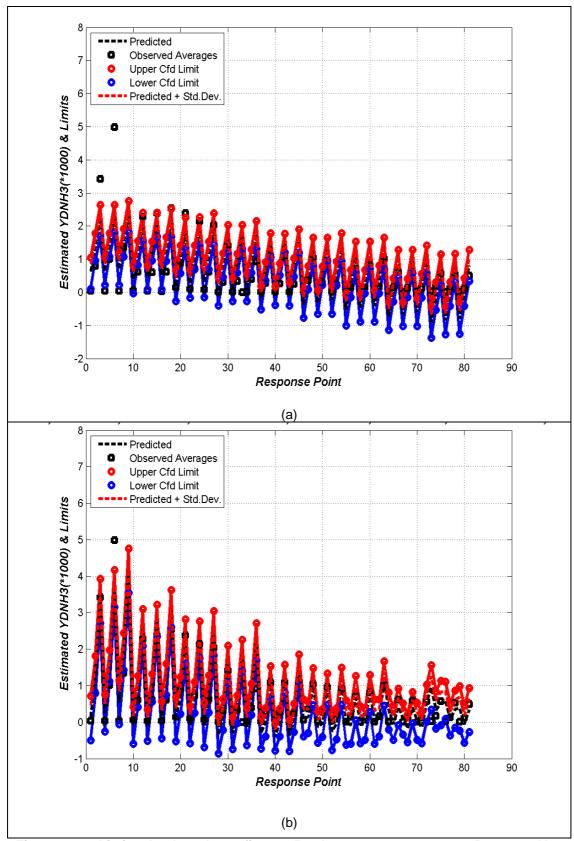


Figura 6-43 - Limite absoluto de confiança 95% das respostas corretas - Resposta Y2 - Configuração 2: (a) SR O(1); (b) SR O(2) completa

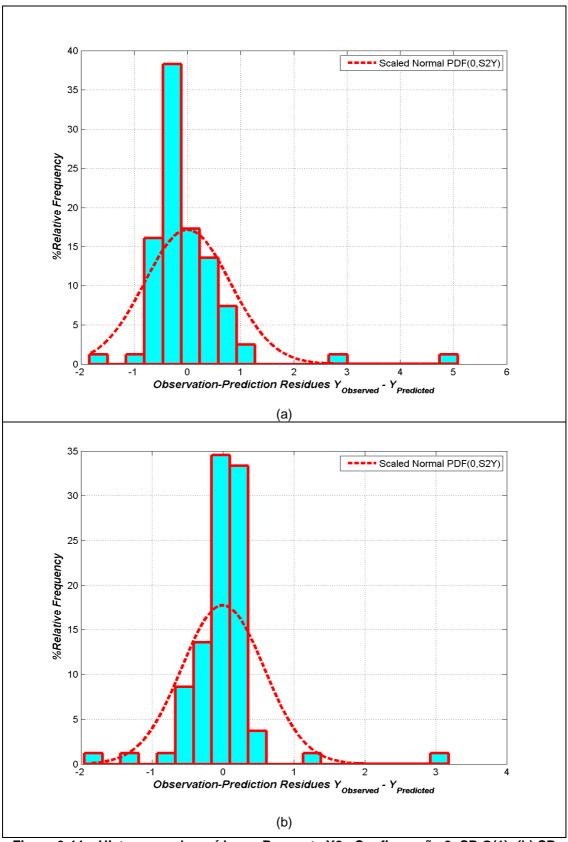


Figura 6-44 – Histograma de resíduos - Resposta Y2 - Configuração 2: SR O(1); (b) SR O(2) completa

O limite relativo de confiança 95% das respostas apresentado na Figura 6-42 aponta que SR O(2) completa apresenta uma faixa de confiança mais estreita do que a de SR O(1). Para ambos os modelos, os pontos experimentais estão dentro dos limites de confiança estabelecidos. Avaliandose os limites de confiança de respostas corretas em valores absolutos na Figura 6-43, ambos os modelos apresentam bons resultados.

Os histogramas de resíduos apresentados na Figura 6-44 indicam que ambos os modelos possuem a maior parte dos resíduos concentrada no centro do histograma, sendo os resultados do modelo quadrático um pouco superiores

A comparação entre os modelos demonstrou que mais uma vez o modelo quadrático apresentou resultados superiores aos de SR O(1), demonstrando ser vantajoso para essa resposta aumentar a complexidade do preditor visando aumentar a aderência aos dados experimentais. Recomendase o uso de SR O(2) completa para estimação da resposta Y2 na Configuração 2.

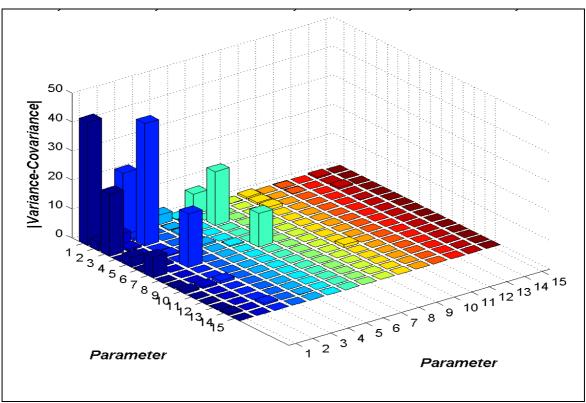


Figura 6-45 - Resposta Y2 - Configuração 2: Matriz variância-covariância dos parâmetros estimados para o modelo quadrático completo

A matriz de variância e covariância de parâmetros de SR O(2) completa, aqui selecionada, é apresentado na Figura 6-45. O modelo indicado apresenta variância e covariância significativa em alguns parâmetros. Tendo como

exemplo o parâmetro β_0 , a variância observada é de aproximadamente 40, resultando em um desvio padrão de 6,32, ou 54% do valor de β_0 . Apesar disso, o modelo foi capaz de prever as respostas com alguma exatidão, como pode ser observado na Figura 6-42 e na Figura 6-43, sendo possível utilizá-lo para realizar uma estimação preliminar da resposta Y2 na Configuração 2. Para a resposta Y2 na Configuração 2, o modelo proposto assume a forma mostrada na Eq. (6-14):

$$Y_{1} = 11,6878 + 6,62947F_{1} + 2,92403F_{2} - 0,00471005F_{3} - 2.03664F_{4} + 1,64899F_{1}^{2} + 1,74171F_{2}^{2} + 9,44034e(-07)F_{3}^{2} + 0,0997227F_{4}^{2} + 0,953917F_{1}F_{2} - 0,00126109F_{1}F_{3} - 0,639056F_{1}F_{4} - 0,00173253F_{2}F_{3} - 0,263431F_{2}F_{4} + 0,000286021F_{3}F_{4}$$

$$(6-14)$$

As superfícies de resposta resultantes de SR O(2) completa são apresentadas na Figura 6-46 e na Figura 6-47. Duas das superfícies de resposta multiníveis foram representadas com as superfícies dos limites de confiança 95% na Figura 6-26. Na Figura 6-48a é apresentada a superfície de resposta com os fatores F1 e F4 nos eixos e os fatores F2 e F3 sendo variados em três níveis distintos. Na Figura 6-48b, os eixos apresentam os fatores F3 e F4. Os níveis F1 e F2 foram variados em três níveis. Em ambas as figuras é observa-se que apesar do ajuste não ter sido tão bom quanto o obtido para a resposta Y2 na Configuração 1, ele pode ser considerado aceitável já que a maioria dos pontos experimentais se encontra dentro dos limites estabelecidos pelas superfícies de confiança.

Com respeito à RC 95% de parâmetros corretos, seria necessário representação 15D para incluir todos os parâmetros de SR O(2) completa proposta para a resposta Y2 da Configuração 2. Como isto não é possível, são apresentadas projeções 3D para alguns trios de parâmetros, fixando-se os demais nos seus valores estimados. A Figura 6-49 apresenta três projeções 3D da RC 95% de parâmetros corretos de SR O(2) completa indicada para a resposta Y2 na Configuração 2. Os formatos das projeções mostradas indica correlação entre os parâmetros analisados, o que é negativo, pois isso significa que pode existir um número grande de conjuntos de parâmetros que poderiam funcionar de forma similar no modelo.

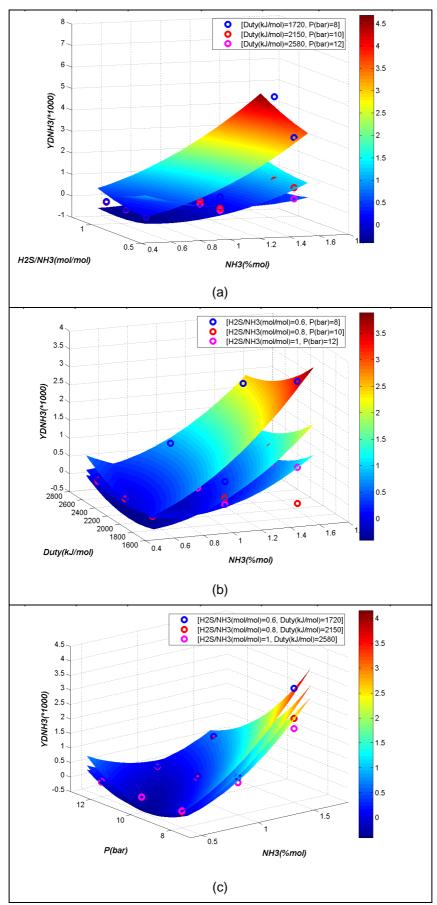


Figura 6-46 - Resposta Y2 - Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F2; (b) F1 e F3; (c) F1 e F4

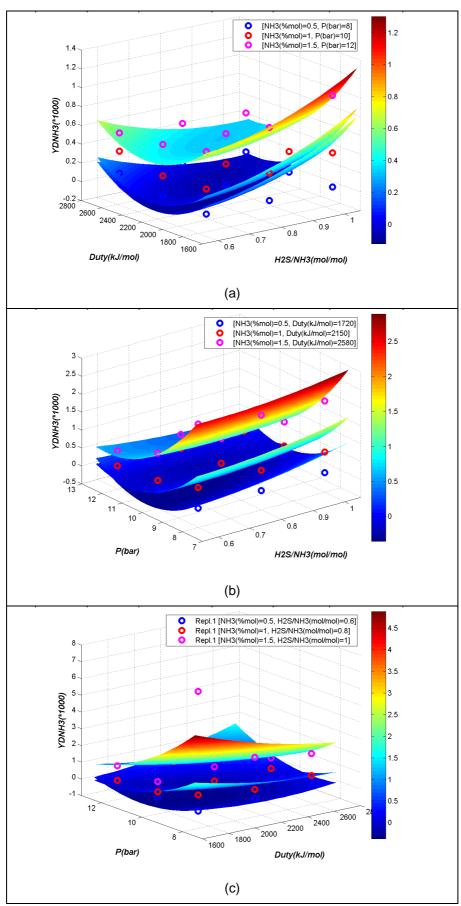


Figura 6-47 - Resposta Y2 – Configuração 2: Superfícies de resposta multinível versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F2 e F3; (b) F2 e F4; (c) F3 e F4

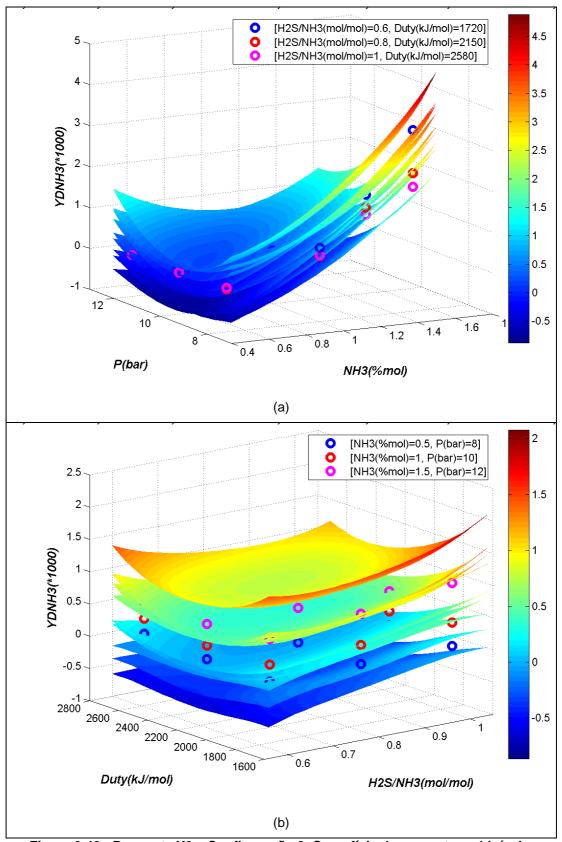


Figura 6-48 - Resposta Y2 – Configuração 2: Superfície de resposta multinível e superfícies de confiança 95% versus valores experimentais (círculos) - fatores nos eixos: (a) F1 e F4; (b) F3 e F2

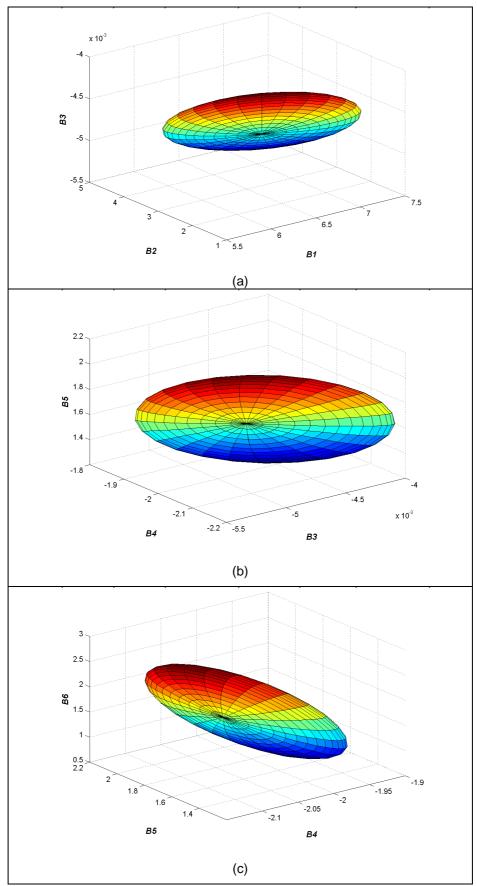


Figura 6-49 - Resposta Y2 – Configuração 2: Região 3D de Confiança 95 % dos parâmetros corretos: (a) β_1 , β_2 e β_3 ; (b) β_3 , β_4 e β_5 ; (c) β_4 , β_5 e β_6

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram propostos modelos empíricos para serem utilizados na etapa preliminar do projeto da Torre Esgotadora de H_2S (Coluna 1) da UTAA de duas torres. As principais respostas desta coluna são a recuperação % de H_2S e o teor de NH_3 no gás ácido.

Duas configurações adotadas em refinarias de petróleo foram analisadas: a primeira utilizando um condensador por contato direto com água esgotada fria como fluido de resfriamento e a segunda usando um condensador externo e lavagem com água esgotada quente para controlar a temperatura de topo da torre.

Inicialmente foram selecionados quatro fatores de entrada para influenciar as respostas de interesse. Em seguida, para que fosse possível estimar parâmetros de modelos empíricos para as respostas, foram gerados dados pseudo-experimentais da Coluna 1 de acordo com planejamento experimental 3^4 envolvendo 81 resoluções de fluxograma em duas baterias de simulações utilizando o simulador de processos HYSYS.

A análise dos resultados das baterias de simulação e posteriormente dos parâmetros dos modelos propostos permitiu concluir que todos os fatores de entrada selecionados influenciam em maior ou menor grau as respostas avaliadas, não sendo possível excluir nenhum deles dos modelos finais propostos para as respostas.

Após a realização das simulações, foram propostos dois modelos para cada uma das respostas: um modelo linear - SR O(1) - e um modelo quadrático - SR O(2) - completo. Os modelos foram ajustados via estimação de parâmetros pelo Princípio de Máxima Verossimilhança. Após a estimação de parâmetros, foi realizada análise da significância de parâmetros para o modelo SR O(2) completo. Para a resposta Y1 (recuperação % de H₂S) de ambas as configurações estudadas, essa análise determinou que poderia ser vantajoso propor um terceiro modelo O(2) pela retirada de alguns termos do modelo SR O(2) completo.

Tendo sido propostos os modelos, eles foram comparados utilizando-se ferramentas estatísticas, como gráfico da resposta predita versus resposta experimental, matriz de variância e covariância de respostas estimadas, limites

de confiança 95% de respostas corretas e de parâmetros corretos, além histogramas de resíduos e elipsóides de confiança 95% para parâmetros corretos.

A comparação e avaliação entre os modelos resultou na indicação de melhores modelos SR O(2) para as respostas recuperação % de H₂S e Teor de NH₃ no gás ácido, nas duas configurações de topo da Coluna 1 analisadas. Para a resposta Recuperação % de H₂S foi possível eliminar alguns termos do modelo SR O(2) completa, obtendo-se um modelo O(2) mais compacto que demanda menor esforço numérico para sua resolução.

Os modelos propostos para a Configuração 1 apresentaram um ajuste melhor à resposta observada do que os propostos para a Configuração 2. Isso pode ter sido provocado pela maior complexidade do esquema adotado na Configuração 2, que utiliza uma lavagem com água esgotada quente adicionalmente ao condensador externo, o que cria um estágio adicional de equilíbrio "quente" quando comparado ao esquema adotado na Configuração 1.

De uma maneira geral, a análise estatística dos modelos selecionados demonstrou um bom ajuste às respostas. Mesmo o modelo proposto para a resposta Y2 da Configuração 2 foi capaz de enquadrar a maior parte das respostas experimentais dentro dos seus limites de confiança 95%.

Os modelos propostos podem ser utilizados em uma etapa preliminar do projeto da Coluna 1 de H₂S de UTAA de duas torres, permitindo que seja estimado o valor das respostas para um conjunto determinado de fatores de entrada ou ainda o valor que deve ser adotado para alguns dos fatores de entrada dado uma determinada resposta requerida estando os demais fatores com alguma limitação.

Um exemplo de aplicação potencial ocorre quando se conhece a composição da carga da água ácida, o que determina F1 e F2 estando o valor de F4 limitado pela pressão e temperatura do fluido quente utilizado no refervedor. Nessa situação, é possível utilizar as superfícies de respostas propostas para determinar qual deve ser o valor de F3 para garantir que um valor especificado para Y1 e/ou Y2 seja alcançado.

Duas tendências têm contribuído para o aumento da importância da UTAA de duas torres: o aumento do processamento de petróleos com maior teor de N e o aumento de restrições ambientais. O aumento destas restrições aumenta a importância da unidade por dois motivos distintos. O primeiro é que

a redução do teor de S permitido nos combustíveis tem aumentado a geração de H₂S e NH₃ nas refinarias, contribuindo para o aumento da vazão de água ácida e do teor de contaminantes nessas correntes. O segundo motivo é que as emissões de SOx nas refinarias também estão sendo cada vez mais limitadas, fazendo com que a eficiência e a confiabilidade das unidades auxiliares, em especial a UTAA e a URE, se tornem a cada dia mais vitais para garantir a confiabilidade da refinaria como um todo.

Apesar disso, a literatura abordando esse tipo de unidade ainda é escassa, pois a maioria dos trabalhos se concentra em unidades com apenas uma torre. Por isso, existe bastante espaço para desenvolvimento de trabalhos na área. Uma área promissora envolve a análise do efeito nas respostas de modificações nos fatores de entrada já na etapa de operação, e não na etapa de projeto como foi o foco do presente trabalho. Sendo assim, sugere-se que sejam realizados trabalhos utilizando-se ferramentas de simulação dinâmica para avaliar o comportamento do sistema quando ocorrem mudanças transientes nas variáveis de entrada.

REFERÊNCIAS

ADDINGTON, L., FITZ, C., LUNSFORD, K., LYDDON, L., SIWEK, M., Sour Water: Where it comes from and how to handle it, disponível em http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/SWS_Paper_FinalA4.pdf, consultado em 11/06/2013.

ALVAREZ, L., Design Optimization based on Genetic Programming - Approximation model building for design optimization using the response surface methodology and genetic programming, Tese de Doutorado em Filosofia, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Bradford, 2000.

ARMSTRONG, T., *Optimize Sour Water Treatment*, Hydrocarbon Processing, 82, Junho de 2003, páginas 77-79.

ARMSTRONG, T., SCOTT, B., TAYLOR, K., GARDNER, A., Sour Water Stripping, Today's Refinery, Refining Detail's Notebook, 1996.

ASPENTECH, Aspen Hysys Tutorials and Applications, 2006a, disponível em http://support.aspentech.com/CustomerSupport/Documents/Engineering/Hyprot ech/HYSYS/2006/AspenHYSYS2006-Tutorial.pdf consultado em 01/07/2013.

ASPENTECH, Aspen Hysys Simulation Basis, 2006b, disponível em http://support.aspentech.com/CustomerSupport/Documents/Engineering/Hyprot ech/HYSYS/2006/AspenHYSYSSimBasis2006-Ref.pdf consultado 01/07/2013.

BEZERRA, M. A., SANTELLI, R. E., OLIVEIRA, E. P., VILLAR, L. S., ESCALEIRA, L.A., Response surface methodology (RSM) as a tool foi optimization in analytical chemistry, Talanta, 76, 2008, páginas 965-977.

BOX, G.E.P, BEHNKEN, D.W., Some new three level designs for the study of quantitative variables, Technometrics, Volume 2, Número 4, 1960.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução número 382 de 26 de dezembro de 2006*, publicada no Diário Oficial da União, nº 01 de 02 de janeiro de 2007, seção 1, páginas 131-137.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução número 436 de 22 de dezembro de 2011*, publicada no Diário Oficial da União, nº 247 de 26 de dezembro de 2011.

BRITO, C. O., ROSA, C., MICHELETTO, S. R., KNUST, C. M., CARVALHO, H. P., *Material do Curso de Tratamento de Águas Ácidas,* Universidade Petrobras, 2011.

BRUNS, R.E., SCARMINIO, I. S., BARROS NETO, B., Statistical Design-Chemometrics, Elsevier, 1ª edição, 2006, páginas 245-287.

- CHEVRON, WWT Two Stage Sour Water Stripping, disponível em http://www.chevron.com/products/sitelets/refiningtechnology/documents/wwt.pdf consultado em 20/08/2012.
- EDWARDS, J.E., Design and Rating of Shell and Tube Heat Exchangers, P&I Design Ltd, 2008.
- ESTADOS UNIDOS, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water (4303T), Engineering and Analysis Division, Office of Science and Technology, *Technical Support Document for the 2004 Effluent Guidelines Program Plan*, 2004.
- GALDAMEZ, E.V.C., Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, UFSC, 2002, páginas 09-53.
- GANDHI, S., CHUNG, W., NANGIA, K., *Designing for Sulphur Removal and Storage: part 1*, Petroleum Technology Quarterly, Q2 2010.
- GUIMARÃES, A. R. S., Estimação de Parâmetros de Preditores de Loadings de Equilíbrio de Gases Ácidos em Soluções Aquosas de Etanolaminas: Superfícies de Resposta e Modelo Fenomenológico, Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ, 2013.
- HIMMELBLAU, D. M., *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley and Sons, 1970, páginas 230-282.
- JACOBS, SUPERCLAUS® DynaWave®, disponível em http://www.jacobs.com/products.aspx?id=6298, consultado em 10/06/2013.
- KOPPANY, C.R., *Solids Deposition In Refinery Sour Water Systems*, disponível em http://www.crktech.com/wp-content/uploads/soldep2.pdf, consultado em 23/10/2012.
- 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, páginas 167-177.
- PERISSÉ, J. B., *Evolução do Refino de Petróleo no Brasil*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, UERJ, 2007, página 101.
- ODDONE, R., BARBOSA, L. C., BASTOS, A. B. O., ARAÚJO, M. A., SUGYIAMA, M. I., TAN, M. H., *Material do Curso Interno de Recuperação de Enxofre*, Universidade Petrobras, 2011.
- QUINLAN, M., HATI, A., Processing NH₃ acid gas in sulphur recovery unit, Gas, 2010, páginas 45-55.
- RAMESHNI, M., *Handling Difficult Feed Stocks in Sulphur Recovery Units*, disponível em http://www.worleyparsons.com/CSG/Hydrocarbons/

SpecialtyCapabilities/Documents/Handling_Difficult_Feed_Stocks_in_SRUs.pdf, consultado em 17/08/2012 (a).

RAMESHNI, M., Selection Criteria for Claus Tail Gas Treating Processes, disponível em

http://www.worleyparsons.com/CSG/Hydrocarbons/SpecialtyCapabilities/Documents/Selection_Criteria_for_Claus_Tail_Gas_Treating_Processes.pdf, consultado em 17/08/2012 (b).

RAMESHNI, M., *Processing High-Ammonia Acid Gas in a SRU's*, disponível em http://www.rate-

engr.com/documents/processing%20high%20ammonia%20in%20srus.pdf, consultado em 16/03/2013.

SANTOS, P.C., Desafios para implementação de uma refinaria petroquímica no Brasil, Monografia em Engenharia Química. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

SARABIA, L. A., ORTIZ, M. C., *Response Surface Methodology*, Comprehensive Chemometrics, Chemical and Biochemical Data Analysis, Volume 1, Elsevier, 2009, páginas 345-390.

SKOWLUND, C., HLAVINKA, M., LOPEZ, M. FITZ, C., Comparison of ideal stage and mass transfer models for separation processes with and without chemical reactions, Bryan Research & Engineering, Inc., http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Comparison%20of%20Models.pdf consultado em 14/06/2013.

SUPPES, G. J.; Heuristics in Chemical Engineering, 2002, disponível em http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/heurist.pdf, consultado em 20/07/2012.

VICENTINI, F. C., FIGUEIREDO FILHO, L. C.S, JANEGITZ, B. C., SANTIAGO, A. PEREIRA FILHO, E. R., FATIBELLO FILHO, O., *Planejamento Fatorial e Superfície de Resposta: otimização de um método volumétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono*, Química Nova, Volume 34, Número 5, 2011, páginas 825-830.

WEILAND, R.H., HATCHER, N.A., Sour Water Strippers Exposed, Artigo apresentado no Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, 2012 (a)

WEILAND, R.H., HATCHER, N.A., *Reliable design of Sour Water Strippers*, Petroleum Technology Quarterly, Q3, 2012 (b), páginas 83 a 91.