

# Simulação Estática e Dinâmica de uma Unidade de Tratamento de Águas Ácidas em Refinaria de Petróleo: Estudo da Torre Esgotadora de H<sub>2</sub>S

Francisco Davi Belo Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, Brasil

E-mail: davibelo@eq.ufrj.br

7 de novembro de 2025

## Highlights

- Desenvolvimento de modelos estáticos e dinâmicos de uma UTAA em Aspen Plus V14 e Aspen Plus Dynamics V14.
- Análise do comportamento da torre esgotadora de H<sub>2</sub>S para diversas concentrações de contaminantes na alimentação.
- Estudo do ponto de operação crítico próximo ao limite de fervura da torre e suas implicações operacionais.
- Avaliação de estratégias de operação visando maximizar recuperação de H<sub>2</sub>S, minimizar NH<sub>3</sub> no gás ácido e reduzir consumo energético.

## Abstract

The treatment of sour water in petroleum refineries is a critical challenge due to the need to comply with stringent environmental restrictions and ensure the operational efficiency of downstream units, such as Sulfur Recovery Units (SRU). This work presents the development and analysis of steady-state and dynamic models of a two-column Sour Water Treatment Unit (SWTU), with particular focus on the H<sub>2</sub>S stripper column. The simulations were developed using Aspen Plus V14 and Aspen Plus Dynamics V14, encompassing the selection of thermodynamic models, equipment specifications, and process operating conditions. The system behavior was investigated for various contaminant concentrations in the feed stream, with emphasis on the critical operating region near the column boiling limit. The objective is to understand the trade-offs between maximizing H<sub>2</sub>S recovery in the acid gas, minimizing NH<sub>3</sub> content to avoid ammonium salt deposition in the SRU, and reducing energy consumption in the reboiler. The results provide insights for operational optimization and lay the groundwork for future model-based control strategies.

## Resumo

O tratamento de águas ácidas em refinarias de petróleo é um desafio crítico devido à necessidade de cumprir rigorosas restrições ambientais e garantir a eficiência operacional das unidades downstream, como as Unidades de Recuperação de Enxofre (URE). Este trabalho apresenta o desenvolvimento e análise de modelos estáticos e dinâmicos de uma Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) de duas torres, com foco particular na torre esgotadora de H<sub>2</sub>S. As simulações foram desenvolvidas utilizando Aspen Plus V14 e Aspen Plus Dynamics V14, abrangendo a seleção de modelos termodinâmicos, especificações de equipamentos e condições operacionais do processo. O comportamento do sistema foi investigado para diversas concentrações de contaminantes na alimentação, com ênfase na região de operação crítica próxima ao limite de fervura da coluna. O objetivo é compreender os trade-offs entre maximizar a recuperação de H<sub>2</sub>S no gás ácido, minimizar o teor de NH<sub>3</sub> para evitar deposição de sais de amônio na URE, e reduzir o consumo energético no refeedor. Os resultados fornecem subsídios para otimização operacional e estabelecem as bases para futuras estratégias de controle baseadas em modelo.

**Palavras-chave**— Tratamento de águas ácidas; Refinaria de petróleo; Aspen Plus; Aspen Plus Dynamics; Torre esgotadora; H<sub>2</sub>S; Simulação de processos.

**Keywords**— Sour water treatment; Petroleum refinery; Aspen Plus; Aspen Plus Dynamics; Stripper column; H<sub>2</sub>S; Process simulation.

## 1 Introdução

O tratamento de águas ácidas é um processo essencial nas refinarias de petróleo, uma vez que os efluentes líquidos provenientes de diversas unidades de processamento contêm contaminantes dissolvidos, principalmente sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Esses contaminantes devem ser removidos antes do descarte ou reúso da água, atendendo tanto às exigências ambientais quanto aos requisitos de qualidade para unidades a jusante.

A Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) típica é composta por duas torres de destilação operando em série: a primeira coluna (torre esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$ ) é responsável pela remoção preferencial do  $\text{H}_2\text{S}$ , gerando um gás ácido rico em enxofre que será enviado para a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE); a segunda coluna (torre esgotadora de  $\text{NH}_3$ ) remove a amônia remanescente. A operação da primeira coluna é particularmente delicada, pois envolve objetivos conflitantes: (i) maximizar a recuperação de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás ácido para alimentação da URE, (ii) minimizar o teor de  $\text{NH}_3$  nesse gás para evitar problemas como deposição de sais de amônio ( $\text{NH}_4\text{HS}$ ) que podem causar entupimentos e corrosão na URE, e (iii) operar dentro de uma faixa estreita de condições que evite eventos como a "fervura" da coluna, que aumenta o arraste de  $\text{NH}_3$  [1].

Adicionalmente, a eficiência energética é uma preocupação crescente no setor de refino, demandando soluções que reduzam o consumo de energia térmica, particularmente a carga térmica do refeedor da torre esgotadora. Nesse contexto, a simulação de processos utilizando ferramentas como Aspen Plus e Aspen Plus Dynamics torna-se fundamental para compreender o comportamento do sistema, explorar estratégias de otimização e desenvolver estratégias de controle avançadas.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver modelos rigorosos, tanto em regime permanente (Aspen Plus V14) quanto dinâmico (Aspen Plus Dynamics V14), de uma UTAA de duas torres, com foco na torre esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$ . A partir desses modelos, será possível reproduzir o comportamento do sistema para diversas concentrações de contaminantes na alimentação e estudar o sistema em torno do ponto de limite de fervura da torre. Os modelos desenvolvidos fornecerão a base para trabalhos futuros que visam treinar redes neurais a partir de dados dinâmicos e implementar estratégias de controle preditivo não linear utilizando redes neurais (NN NMPC) para controle avançado da planta.

## 2 Revisão Bibliográfica

A literatura técnica sobre tratamento de águas ácidas em refinarias destaca a importância crítica da primeira coluna da UTAA para o desempenho global do sistema. Conforme identificado por Knust (2013) [1], a operação da torre esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$  apresenta desafios únicos relacionados à seletividade da separação  $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$  e aos limites operacionais impostos pela fenomenologia do processo.

### 2.1 Processo de Tratamento de Águas Ácidas

[Descrever o estado da arte do tratamento de águas ácidas, configurações típicas de UTAA, principais contaminantes e suas origens]

### 2.2 Modelagem Termodinâmica de Sistemas com Eletrólitos

A modelagem termodinâmica de sistemas de águas ácidas representa um desafio significativo devido à presença de eletrólitos fracos em solução aquosa que sofrem dissociação parcial. A predição precisa do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e das propriedades termodinâmicas é essencial para o projeto, operação e otimização de unidades de tratamento de águas ácidas em refinarias de petróleo e plantas de processamento de gás natural.

#### 2.2.1 Desenvolvimento e Histórico do Modelo GPSWAT

O modelo GPSWAT (*Gas Processors Association Sour Water*) foi desenvolvido em 1990 pela Gas Processors Association (GPA) especificamente para aplicações em sistemas de águas ácidas [?, ?]. O desenvolvimento deste modelo foi motivado pela necessidade de correlações termodinâmicas precisas e robustas para o projeto e operação de sistemas de tratamento de águas contaminadas com gases ácidos na indústria de refino e processamento de gás natural.

Antes do desenvolvimento do GPSWAT, os modelos disponíveis para sistemas de sour water apresentavam limitações em termos de faixas de aplicabilidade, precisão em condições industriais típicas, ou complexidade computacional excessiva [?]. O GPSWAT foi concebido para suprir essas lacunas, fornecendo uma ferramenta prática para engenheiros de processo com parâmetros bem estabelecidos e validados experimentalmente.

#### 2.2.2 Fundamentação Termodinâmica

O GPSWAT baseia-se em correlações empíricas ajustadas a extensos bancos de dados experimentais de equilíbrio de fases para soluções aquosas contendo eletrólitos fracos. O modelo incorpora os seguintes aspectos fundamentais:

- **Equilíbrios químicos:** representação dos equilíbrios de dissociação/protonação de eletrólitos fracos ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , entre outros) em solução aquosa.
- **Equilíbrio líquido-vapor:** cálculo dos coeficientes de fugacidade na fase vapor e das atividades na fase líquida, considerando as não-idealidades introduzidas pela presença de espécies iônicas.
- **Especiação iônica:** determinação das concentrações de espécies moleculares e iônicas presentes ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , etc.).
- **Propriedades termofísicas:** estimativa de entalpias, capacidades caloríficas e outras propriedades necessárias para balanços de energia e projeto de equipamento.

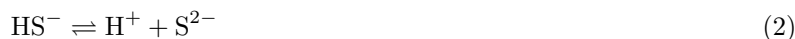
A formulação do GPSWAT utiliza uma abordagem baseada na atividade da água com correções empíricas para interações soluto-solvente, permitindo convergência robusta mesmo em condições próximas aos limites operacionais [5].

### 2.2.3 Componentes e Reações Consideradas

O GPSWAT foi desenvolvido para sistemas aquosos contendo, tipicamente:

- Água ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- Sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )
- Amônia ( $\text{NH}_3$ )
- Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )
- Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ )
- Dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ )
- Mercaptanos ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ )
- Gases leves (hidrocarbonetos,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc.)

Os equilíbrios ácido/base principais considerados incluem:



Além desses equilíbrios, o GPSWAT inclui correções empíricas para atividades e fugacidades que refletem interações específicas entre solutos e água, diferindo de modelos genéricos de equação de estado.

### 2.2.4 Limites de Aplicabilidade

O GPSWAT foi validado experimentalmente e é considerado confiável nas seguintes faixas operacionais [?]:

- **Temperatura:** 20 °C a 250 °C
- **Pressão:** 0,1 bar a 70 bar
- **Concentração de  $\text{H}_2\text{S}$ :** até 5 wt
- **Concentração de  $\text{NH}_3$ :** até 10 wt
- **Concentração de  $\text{CO}_2$ :** até 5 wt
- **pH:** faixa típica de interesse para sour water (aprox. 6–10)

Essas faixas cobrem as condições usuais de torres esgotadoras de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  em refinarias e plantas de processamento de gás. Fora dessas faixas, ou na presença de sais/solventes não contemplados no ajuste original, recomenda-se validação adicional.

### 2.2.5 Vantagens e Limitações

Vantagens:

- Especificidade para sistemas de sour water, com parâmetros ajustados a dados experimentais industriais.
- Capacidade de prever ELV, especiação química e propriedades termofísicas simultaneamente.
- Implementação madura em simuladores comerciais (Aspen Plus, HYSYS, PRO/II), com boa robustez numérica.

Limitações e cuidados:

- Natureza empírica: extrapolações fora das faixas de validação podem introduzir erros.
- Composição limitada ao conjunto de dados de ajuste: impurezas não previstas podem reduzir a acurácia.
- Em sistemas com múltiplos equilíbrios concorrentes, a convergência numérica pode exigir inicialização cuidadosa e análise de tolerâncias.

Recomenda-se sempre validação pontual com dados de planta ou laboratório e realização de análises de sensibilidade às principais incertezas de entrada (composição, temperatura, pressão).

### 2.2.6 Adequação ao presente trabalho

Para este trabalho — simulação de uma torre esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$  em uma UTAA de refinaria — o GPSWAT é apropriado pelos seguintes motivos:

- As condições operacionais da torre (80–150 °C; 1,5–3,0 bar) estão dentro dos limites de validação do modelo.
- Os componentes principais ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) estão contemplados no modelo.
- As concentrações típicas de entrada ( $\text{H}_2\text{S}$ : 500–5000 ppm;  $\text{NH}_3$ : 1000–10000 ppm;  $\text{CO}_2$ : 100–2000 ppm) enquadram-se nas faixas de aplicabilidade.
- Implementação no Aspen Plus é bem documentada, facilitando integração com módulos estáticos e dinâmicos.

## 2.3 Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação

A simulação dinâmica de colunas de destilação tem sido amplamente estudada na literatura, com ênfase em aspectos como convergência numérica e inicialização de modelos. Trabalhos como o de Lima (2005) [?] apresentam modelagens matemáticas rigorosas para processos de destilação, destacando a necessidade de métodos numéricos eficientes para resolver as equações diferenciais e algébricas que descrevem o comportamento dinâmico das colunas.

A convergência dos modelos dinâmicos é frequentemente desafiadora devido à não linearidade inerente aos balanços de massa, energia e às relações termodinâmicas. Diehl et al. (2014) [?] ressaltam que o uso de simuladores comerciais, como Aspen Plus Dynamics, facilita a análise dinâmica ao permitir a identificação de regimes instáveis e oferecer rotinas otimizadas para integração temporal e tratamento de DAEs. Essas ferramentas geralmente incorporam algoritmos de passos variáveis e métodos implícitos que aumentam a robustez frente à rigidez e aos acoplamentos fortes presentes em colunas com múltiplos estágios.

A inicialização de modelos dinâmicos a partir de soluções estacionárias é uma prática consolidada para aumentar a robustez e acelerar a convergência. Conforme discutido em modelos simplificados para colunas binárias [?], perfis estacionários de composição, temperatura e pressão obtidos por simuladores estáticos podem ser transferidos para o modelo dinâmico, reduzindo discrepâncias iniciais e mitigando o risco de divergência do integrador. Essa estratégia é especialmente recomendada para modelos de equilíbrio de estágio, em que a solução estacionária fornece um ponto de partida fisicamente consistente para a simulação transitória.

Adicionalmente, estudos mais recentes, como a tese de Silva (2022) [?], exploram modelagens de não-equilíbrio a nível de estágio e de placa, que podem representar fenômenos cinéticos e de transferência de massa de forma mais realista, embora com maior custo computacional e desafios numéricos. Paralelamente, pesquisas sobre identificação de modelos e aprendizagem de máquina, exemplificadas por Colombo (2020) [?], mostram potencial para complementar modelos físicos com abordagens empíricas que capturam dinâmicas não modeladas, auxiliando no projeto de controladores e na estimação de estados em tempo real.

Em síntese, a literatura destaca três pilares para simulações dinâmicas confiáveis de colunas de destilação: (i) formulação adequada do modelo físico (equilíbrio versus não-equilíbrio), (ii) uso de algoritmos numéricos robustos capazes de tratar rigidez e DAEs, e (iii) estratégias de inicialização, frequentemente baseadas em soluções estacionárias, para melhorar convergência e estabilidade. Esses elementos são fundamentais para aplicações de projeto, análise de controle e otimização em sistemas de destilação.

## 3 Descrição do Processo

### 3.1 Configuração Geral da UTAA

A Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA) considerada neste trabalho é composta por duas torres de destilação operando em série, conforme representado esquematicamente na Figura ?? (a ser desenvolvida).

A água ácida proveniente de diversas unidades da refinaria (hidrotratamento, FCC, coqueamento, etc.) é coletada e alimentada na primeira torre, a torre esgotadora de  $H_2S$ . Esta coluna opera sob pressão moderada e utiliza vapor de despojamento e um refeedor para promover a desvolatilização preferencial do  $H_2S$ , que é mais volátil que a  $NH_3$  nas condições operacionais típicas. O gás ácido de topo, rico em  $H_2S$  e contendo alguma  $NH_3$ , é enviado para a URE. A água de fundo, ainda contendo  $NH_3$  e traços de  $H_2S$ , é bombeada para a segunda torre, onde a  $NH_3$  é removida.

### 3.2 Torre Esgotadora de $H_2S$

A torre esgotadora de  $H_2S$  é o foco principal deste trabalho. Trata-se de uma coluna de destilação com as seguintes características típicas:

- Número de estágios: [a ser especificado]
- Alimentação: água ácida a [temperatura] e [pressão]
- Pressão de operação: [valor] bar
- Vapor de despojamento: injetado no fundo da coluna
- Refeedor: tipo [kettle/termossifão], carga térmica [valor] kW
- Produto de topo: gás ácido para URE
- Produto de fundo: água parcialmente tratada para segunda torre

### 3.3 Desafios Operacionais

A operação da torre esgotadora apresenta os seguintes desafios:

1. **Maximização da recuperação de  $H_2S$ :** É desejável maximizar a concentração de  $H_2S$  no gás ácido para otimizar a operação da URE.
2. **Minimização de  $NH_3$  no gás ácido:** A presença de  $NH_3$  no gás ácido leva à formação de sais de amônio (principalmente  $NH_4HS$ ), que causam corrosão, entupimentos e redução de eficiência na URE.
3. **Prevenção de fervura da coluna:** Em condições extremas de carga térmica ou composição, pode ocorrer o fenômeno de "fervura", caracterizado por um aumento abrupto da taxa de vaporização que leva a arraste excessivo de líquido e  $NH_3$  para o topo.
4. **Eficiência energética:** A carga térmica do refeedor representa um custo operacional significativo, sendo desejável minimizá-la mantendo os objetivos de separação.

## 4 Metodologia

### 4.1 Estratégia de Simulação

A estratégia de simulação adotada neste trabalho segue uma abordagem sequencial:

1. Desenvolvimento do modelo estático em Aspen Plus V14
2. Análise de sensibilidade e validação do modelo estático
3. Exportação do modelo estático convergido para Aspen Plus Dynamics V14
4. Configuração e convergência do modelo dinâmico
5. Simulações dinâmicas para diferentes cenários de alimentação

## 4.2 Modelagem Estática no Aspen Plus V14

### 4.2.1 Seleção do Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico é fundamental para a representação adequada do sistema, que envolve eletrólitos fracos ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) em solução aquosa. Para este trabalho, foi selecionado o modelo GPSWAT (*Gas Processors Association Sour Water*), desenvolvido especificamente pela GPA em 1990 para sistemas de águas ácidas [?, ?].

Conforme discutido na Section 2, o modelo GPSWAT é particularmente adequado para aplicações em torres esgotadoras de sour water, pois:

- Foi desenvolvido e validado especificamente para sistemas aquosos contendo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e outros gases ácidos
- Cobre adequadamente as faixas de temperatura (20–250°C) e pressão (0,1–70 bar) típicas de UTAAAs
- Considera os equilíbrios químicos de dissociação/associação das espécies em solução
- Realiza especiação iônica completa ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc.)
- Apresenta convergência robusta em simuladores comerciais
- É o modelo recomendado pela literatura e amplamente utilizado na indústria de refino

A implementação do modelo GPSWAT no Aspen Plus V14 inclui todos os parâmetros de interação binária necessários e as correlações de propriedades para os componentes de interesse, garantindo previsões confiáveis do equilíbrio líquido-vapor e das propriedades termodinâmicas ao longo da torre esgotadora.

### 4.2.2 Especificações do Processo

As principais especificações do modelo estático incluem:

Tabela 1: Especificações do modelo estático da torre esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Parâmetro	Valor	Unidade
Número de estágios	[valor]	-
Estágio de alimentação	[valor]	-
Pressão de topo	[valor]	bar
Pressão de fundo	[valor]	bar
Vazão de alimentação	[valor]	kg/h
Temperatura de alimentação	[valor]	°C
Vazão de vapor de despojamento	[valor]	kg/h
Razão de refluxo	[valor]	-
Carga térmica do refeedor	[valor]	kW

### 4.2.3 Composição da Alimentação

A composição típica da água ácida de alimentação é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição típica da alimentação de água ácida.

Componente	Concentração	Unidade
$\text{H}_2\text{O}$	[valor]	wt%
$\text{H}_2\text{S}$	[valor]	ppm (w)
$\text{NH}_3$	[valor]	ppm (w)
$\text{CO}_2$	[valor]	ppm (w)
Outros	[valor]	ppm (w)

### 4.2.4 Configuração do Modelo no Aspen Plus

O modelo da torre esgotadora foi construído utilizando o bloco RadFrac do Aspen Plus, configurado da seguinte forma:

- Tipo: coluna de destilação com refeedor e condensador parcial
- Método de convergência: [especificar algoritmo]

- Número máximo de iterações: [valor]
- Tolerância de convergência: [valor]
- Especificações de projeto: [listar variáveis especificadas e calculadas]

### 4.3 Modelagem Dinâmica no Aspen Plus Dynamics V14

#### 4.3.1 Preparação do Modelo Estático

Antes da exportação para o ambiente dinâmico, o modelo estático foi preparado conforme os seguintes passos:

1. Verificação de convergência robusta do modelo estático
2. Dimensionamento de equipamentos (diâmetro de coluna, volumes de pratos, holdups)
3. Especificação de controladores básicos de inventário (nível, pressão)
4. Definição de válvulas de controle e suas características
5. Configuração de instrumentação (transmissores, sensores)

#### 4.3.2 Exportação e Configuração em Aspen Dynamics

O modelo foi exportado do Aspen Plus para o Aspen Plus Dynamics utilizando a funcionalidade de exportação de modelos em regime permanente (*Pressure-Driven mode*). As principais configurações incluem:

- Modo de simulação: modo orientado por pressão (*pressure-driven*)
- Passo de integração: [valor] segundos
- Método de integração: [especificar]
- Configuração de controladores PID para inventários
- Especificação de dinâmicas de válvulas

#### 4.3.3 Condições Iniciais e Convergência Dinâmica

A inicialização do modelo dinâmico utilizou o estado estacionário convergido do modelo estático. As seguintes verificações foram realizadas:

1. Balanços de massa e energia em cada estágio
2. Estabilidade de holdups e taxas de fluxo
3. Resposta de controladores de inventário
4. Tempo de estabelecimento após pequenas perturbações

### 4.4 Cenários de Simulação e Análise

Para investigar o comportamento do sistema em torno do ponto crítico de operação (limite de fervura), foram definidos os seguintes cenários:

1. **Caso Base:** Condições nominais de operação com composição de alimentação típica
2. **Variação de  $H_2S$ :** Aumento/diminuição da concentração de  $H_2S$  na alimentação em [valor]%
3. **Variação de  $NH_3$ :** Aumento/diminuição da concentração de  $NH_3$  na alimentação em [valor]%
4. **Variação de carga térmica:** Aumento/diminuição da carga do refeedor em [valor]%
5. **Variação de vazão:** Aumento/diminuição da vazão de alimentação em [valor]%
6. **Aproximação do limite de fervura:** Condições operacionais progressivamente mais severas até atingir o limite

## 4.5 Métricas de Desempenho

Para avaliar o desempenho operacional da torre em cada cenário, as seguintes métricas serão calculadas:

- **Recuperação de  $\text{H}_2\text{S}$ :** fração mássica de  $\text{H}_2\text{S}$  da alimentação que sai no gás ácido de topo
- **Concentração de  $\text{NH}_3$  no gás ácido:** ppm (mol) de  $\text{NH}_3$  no topo
- **Consumo energético:** carga térmica do refulvador por unidade de massa de água ácida tratada
- **Margem até fervura:** distância operacional até condições críticas
- **Qualidade da água tratada:** concentração residual de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  no fundo

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Modelo Estático: Caso Base

[Apresentar resultados do caso base em regime permanente, perfis de composição, temperatura e pressão ao longo da coluna]

### 5.2 Análise de Sensibilidade Paramétrica

[Apresentar resultados da análise de sensibilidade para variações de composição, carga térmica e vazão]

#### 5.2.1 Efeito da Concentração de $\text{H}_2\text{S}$ na Alimentação

[Discutir como variações de  $\text{H}_2\text{S}$  afetam recuperação, consumo energético e operação]

#### 5.2.2 Efeito da Concentração de $\text{NH}_3$ na Alimentação

[Discutir como variações de  $\text{NH}_3$  afetam o arraste de  $\text{NH}_3$  para o topo e o risco de fervura]

#### 5.2.3 Efeito da Carga Térmica do Refulvador

[Analisar trade-offs entre carga térmica, recuperação de  $\text{H}_2\text{S}$  e arraste de  $\text{NH}_3$ ]

### 5.3 Modelo Dinâmico: Resposta Transitória

[Apresentar resultados de simulações dinâmicas para perturbações típicas]

### 5.4 Identificação do Limite de Fervura

[Apresentar caracterização do ponto crítico de operação, sinais precursores de fervura, margem operacional segura]

### 5.5 Discussão dos Resultados

[Sintetizar principais descobertas, comparar com dados de literatura, discutir implicações práticas para operação de refinaria]

## 6 Conclusões

Este trabalho apresentou o desenvolvimento e análise de modelos de simulação estáticos e dinâmicos de uma Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA), com foco particular na torre esgotadora de  $\text{H}_2\text{S}$ . Os modelos foram implementados em Aspen Plus V14 e Aspen Plus Dynamics V14, utilizando o pacote termodinâmico GPSWAT para representação adequada dos equilíbrios físico-químicos envolvendo eletrólitos em solução aquosa.

[Discutir principais conclusões sobre:]

- Capacidade dos modelos de reproduzir o comportamento esperado do processo
- Trade-offs identificados entre recuperação de  $\text{H}_2\text{S}$ , minimização de  $\text{NH}_3$  e eficiência energética
- Caracterização do ponto operacional crítico (limite de fervura)
- Sensibilidade do sistema a variações de composição e condições operacionais
- Implicações para estratégias de operação e controle

Os modelos desenvolvidos fornecem uma base sólida para otimização operacional da UTAA e para o desenvolvimento de estratégias de controle avançado, conforme discutido na seção de trabalhos futuros.



## 7 Trabalhos Futuros

Este trabalho estabelece as fundações para desenvolvimentos subsequentes em controle avançado da UTAA. As seguintes direções são propostas:

### 7.1 Geração de Dados para Treinamento de Redes Neurais

O modelo dinâmico desenvolvido em Aspen Plus Dynamics será utilizado para gerar extensos conjuntos de dados de treinamento mediante simulação de trajetórias operacionais diversificadas. Especificamente:

- Simulação de múltiplos cenários com variações nas composições de alimentação, vazões e condições operacionais
- Coleta de séries temporais de variáveis de processo (temperaturas, composições, pressões, fluxos)
- Identificação de relações entrada-saída para mapeamento via redes neurais
- Geração de dados próximos ao limite de fervura para capturar não-linearidades críticas

### 7.2 Desenvolvimento de Modelos de Redes Neurais

Com base nos dados gerados, redes neurais artificiais (ANNs) serão treinadas para emular o comportamento dinâmico da torre esgotadora. Arquiteturas candidatas incluem:

- Redes neurais feedforward (FNNs) para mapeamento estático entrada-saída
- Redes neurais recorrentes (RNNs, LSTMs, GRUs) para captura de dinâmicas temporais
- Modelos híbridos combinando conhecimento fenomenológico com componentes baseados em dados

### 7.3 Controle Preditivo Não Linear Baseado em Redes Neurais (NN NMPC)

O objetivo final é desenvolver um controlador preditivo não linear (NMPC) utilizando o modelo de rede neural como preditor interno. A estrutura proposta envolve:

1. **Modelo de predição:** Rede neural treinada substituindo o modelo fenomenológico rigoroso no otimizador do NMPC, reduzindo drasticamente o custo computacional
2. **Função objetivo:** Minimização de um funcional custo considerando rastreamento de referências (recuperação de  $H_2S$ ), penalização de  $NH_3$  no topo, esforço de controle e eficiência energética
3. **Restrições:** Limites operacionais em variáveis manipuladas (carga térmica, vazão de vapor) e variáveis de processo (temperatura, pressão, concentrações)
4. **Estimação de estados:** Filtros estendidos de Kalman (EKF) ou estimadores por horizonte móvel (MHE) para estados não medidos
5. **Operação offset-free:** Incorporação de estados integradores para rejeição de distúrbios e desalinhamentos modelo-planta

### 7.4 Validação e Implementação

O controlador NN NMPC será validado inicialmente em simulações fechadas (closed-loop) utilizando o modelo rigoroso do Aspen Plus Dynamics como "planta virtual". Serão avaliados:

- Desempenho de rastreamento de setpoints
- Rejeição de distúrbios em composição e vazão de alimentação
- Capacidade de operação próxima ao limite de fervura sem violação de restrições
- Robustez a incertezas de modelo e ruídos de medição
- Comparação com estratégias de controle convencionais (PID, MPC linear)

Caso os resultados sejam promissores, estudos de viabilidade para implementação em planta piloto ou industrial poderão ser conduzidos.

## A Reprodutibilidade

O código-fonte, dados e arquivos de simulação para reproduzir as figuras e tabelas estarão disponíveis em: [https://github.com/\[usuario\]/\[repositorio\]](https://github.com/[usuario]/[repositorio])

## Referências

- [1] Knust, K. (2013). [Referência completa do trabalho citado sobre UTAA — adicionar detalhes bibliográficos completos]
- [2] Palmer, D. A.; Fernández-Prini, R.; Harvey, A. H. (Eds.). (2004). *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780080444714/aqueous-systems-at-elevated-temperatures-and-pressures>.
- [3] Aspen Technology, Inc. (2023). *Aspen Plus User Guide, Version 14*. Bedford, MA. Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/resources/documentation/aspen-plus>.
- [4] Aspen Technology, Inc. (2023). *Aspen Plus Dynamics User Guide, Version 14*. Bedford, MA. Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/resources/documentation/aspen-plus-dynamics>.
- [5] Palmer, D. A.; Fernández-Prini, R.; Harvey, A. H. (Eds.). (2004). *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*. Elsevier Ltd. © 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.
- [6] Aspen Technology, Inc. (2023). *Aspen Plus User Guide, Version 14*. Bedford, MA.
- [7] Aspen Technology, Inc. (2023). *Aspen Plus Dynamics User Guide, Version 14*. Bedford, MA.
- [8] Chen, C.-C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. (1982). Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. *AIChE Journal*, 28(4), 588–596. doi:10.1002/aic.690280410.
- [9] Rawlings, J. B.; Mayne, D. Q.; Diehl, M. (2017). *Model Predictive Control: Theory, Computation, and Design*, 2nd ed. Nob Hill Publishing.
- [10] Hagan, M. T.; Demuth, H. B.; Beale, M. H.; De Jesús, O. (2014). *Neural Network Design*, 2nd ed. Martin Hagan.