

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DO CUSTO DE AMINAS NEUTRALIZANTES
UTILIZADAS EM SISTEMAS DE TOPO DE TORRES DE
DESTILAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOSIEL DIMAS FROEHLICH

**PORTO ALEGRE, RS
2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DO CUSTO DE AMINAS NEUTRALIZANTES
UTILIZADAS EM SISTEMAS DE TOPO DE TORRES DE
DESTILAÇÃO**

JOSIEL DIMAS FROEHLICH

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2017**

Froehlich, Josiel D.

Otimização do custo de aminas neutralizantes utilizadas em sistemas de topo de torres de destilação / Josiel Dimas Froehlich. -- 2017.

93 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

destilação de petróleo, aminas, otimização, corrosão. I. Soares, Rafael de P., orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Otimização do custo de aminas neutralizantes utilizadas em sistemas de topo de torres de destilação*, elaborada por Josiel Dimas Froehlich como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

Prof. Pedro Juarez Melo, D.Sc.

Prof. Rodolfo Rodrigues, D.Sc.

Crê em ti mesmo, age e verás os resultados. Quando te esforças, a vida também se esforça para te ajudar.

Chico Xavier

Dedicatória

Esta dedicatória vai para todas as pessoas citadas nos agradecimentos e aos meus familiares, em especial as pessoas muito amadas e importantes da minha vida. De todo meu coração dedico este trabalho aos meus avós paternos Sanita e Rudibert e aos meus avós maternos Erna e José. A minha querida e amada tia Vale, ao meu padrinho do coração Severino, ao amoroso e carinhoso tio Beto. Aos meus primos que considero como irmãos: Nuno, Darlan, Katiane, Dani, Geni e Cleriston e aos meus grandes amigos Marcio Baldez, Orlando Maus e Junior Bonacio, meu muito obrigado de coração.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela saúde e por todas as bênçãos recebidas para conclusão deste trabalho.

Minha gratidão e carinho ao meu orientador Prof. Rafael de Pelegrini Soares e sua esposa Prof. Paula Bettio Staudt, pela amizade, ajuda, paciência e por todos ensinamentos que me passaram durante todo o período do mestrado.

Aos professores da UNIPAMPA e UFRGS (PPGEQ) sou muito grato por todo ensinamento e ajuda durante a minha caminhada acadêmica até o presente momento.

A toda minha família só tenho que agradecer por toda ajuda, força, amor e apoio em todos os momentos. Em especial agradeço de coração ao meu pai, minha mãe, meu irmão e ao meu pai de coração Álvaro por tudo que fizeram e fazem por mim ao longo da vida.

Enorme gratidão do fundo do coração, a minha namorada Carolina Ferrer Gonçalves e toda sua família pela ajuda, paciência e total apoio em todos os momentos de minha vida.

À todos os meus amigos do LVPP, DEQUI, UNIPAMPA e de Maripá (Capital do Universo), meu muito obrigado pelo companheirismo, amizade e apoio em todos os momentos.

Gentilmente agradecido pelo apoio financeiro da PETROBRAS para realização e finalização deste trabalho.

Resumo

O processo de destilação do petróleo bruto é geralmente sujeito à atividade corrosiva dos equipamentos pelos ácidos, naturalmente presentes no petróleo. Este problema da corrosão pode ser atenuado pela adição de misturas de aminas neutralizantes que são inibidores da corrosão. Porém, esta adição significa um custo adicional ao processamento de petróleo. Para reduzir este custo direto da injeção de aminas o presente trabalho tem como objetivo aplicar a minimização do custo de misturas de aminas, utilizando dois diferentes métodos numéricos de otimização. Para isto foi utilizado um *software* desenvolvido no Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP), onde os seguintes parâmetros operacionais são levados em consideração: temperatura de formação de sal, temperatura de orvalho do vapor d'água e pH do condensado da mistura. Esses parâmetros operacionais foram calculados e utilizados como restrições de desigualdade em otimizações com os métodos de Nelder-Mead (NM) e enxame de partículas (PSO). A escolha desses dois métodos numéricos foi devido a apresentarem características diferentes de busca do ótimo da função objetivo. O método NM apresenta caráter de busca local e o método PSO caráter de busca global. Assim, as duas restrições de desigualdade de otimização aplicadas foram: 1) o pH do condensado da mistura deve ser maior ou igual ao valor ótimo de 6,5; 2) a temperatura de formação de sal deve ser menor que temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água. Quatro diferentes casos foram estudados, com estimativas iniciais das misturas escolhidas para satisfazer os itens 1) e 2). Os parâmetros operacionais calculados para as misturas de aminas apresentaram valores de pH abaixo dos valores considerados aceitáveis. Isso exigiu a implementação de uma condição de pH que aumentasse seu valor até a condição satisfatória, conforme restrição 1). A outra condição referente a restrição 2) foi satisfeita no cálculo das misturas para todos os casos estudados, exceto para o caso 2, de modo que a água na fase líquida arraste os sais potencialmente formados. Caso essa condição não fosse cumprida ocorreria a precipitação desses sais incrustando à superfície interna das tubulações e equipamentos, ocasionando um ataque corrosivo. As otimizações dos custos das misturas foram calculadas utilizando-se os próprios dados das misturas, com as condições dos itens 1) e 2) satisfeitas, como estimativa inicial. Para todos casos estudados, o método PSO foi capaz de obter resultados com custos menores que a metade do valor obtido com o método NM.

Palavras-chave: destilação de petróleo, aminas, otimização, corrosão.

Abstract

Crude distillation equipment is usually subject to the corrosive activity of acids. This problem can be mitigated by the addition of amines. With the addition of amines to this process a cost is generated, therefore to reduce this cost of neutralizing the amines the present work applies two different optimization methods, Nelder-Mead (NM) and Particle Swarm Optimization (PSO). This was accomplished using an in house *software*, developed in the Virtual Laboratory of Property Prediction (LVPP), where the following operating conditions are taken into account: salt formation temperature, condensation temperature of the water and pH of the condensate of the mixture. The operational parameters were calculated and used as inequality constraints in optimizations with both Nelder-Mead (NM) and a particle swarm optimization (PSO) methods. Two inequality constraints were considered: 1) The condensate pH of the mixture should be higher or equal than 6.5; 2) The salt temperature should be less than the dew temperature of water vapor. Four different cases were studied, through estimates initials of the mixtures to satisfy items 1) and 2). It has been found that the operating parameters calculated for several amine mixtures produced pH values below the one considered optimal. This required the implementation of a pH condition that would increase its value up to the condition satisfactory, in accordance with restriction 1). The other condition concerning restriction 2) was satisfied in the calculation of the mixtures for all studied cases, except to case 2, through which the water in the liquid phase entrains the salts formed. If this condition were not met, the precipitation of salts would occur on the internal surface of pipes and equipments, causing a corrosive attack. The cost optimizations of the amine mixtures were calculated using their own data, with the constraints of items 1) and 2) satisfied by an initial estimate. Of all the cases studied, the PSO method obtained results with costs lower than half values obtained with the NM method.

Key-words: crude distillation, amines, optimization, corrosion.

Sumário

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Processamento do petróleo	1
1.2 Controle da corrosão	1
1.3 Neutralizantes no processo de destilação	2
1.4 Objetivos	3
1.5 Estrutura do Trabalho	4
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Petróleo	5
2.2 Corrosão	7
2.3 Sistemas de topo de torres de destilação	10
2.4 Equilíbrio de fases em sistemas de topo	19
2.5 Otimização	21
3 Metodologia	29
3.1 Dados de entrada e parâmetros operacionais	29
3.2 Cálculo dos parâmetros operacionais	32
3.3 Aplicação dos métodos de otimização	36
3.4 Cálculo das misturas de aminas	38
3.5 Cálculo das otimizações dos custos das misturas	40
4 Resultados e Discussão	43
4.1 Custo das aminas	43
4.2 Propriedades das aminas	44
4.3 Cuvas de destilação da nafta	45
4.4 Casos estudados	46
4.5 Otimizações do custo de aminas para o Caso 1	48
4.6 Otimizações do custo de aminas para o Caso 2	52
4.7 Otimizações do custo de aminas para o Caso 3	56
4.8 Otimizações do custo de aminas para o Caso 4	59
4.9 Análise de custos	62

5 Conclusões	65
5.1 Conclusões	65
5.2 Sugestões de trabalhos futuros	66
Referências Bibliográficas	67

Lista de Figuras

Figura 2.1	Algumas formas de corrosão em superfícies metálicas. Adaptado de Gentil (1996).	9
Figura 2.2	Processo de refino de petróleo com adição de aminas neutralizantes ao processo. Adaptado de Braden et al. (1999).	11
Figura 2.3	Injeção de inibidores, aminas e água de lavagem no topo de torres de destilação atmosférica. Adaptado de Gutzeit (2006).	12
Figura 2.4	Esquema de fases, espécies e equilíbrio de fases com aplicação de aminas em sistemas de topo. Adaptado de Lencka et al. (2015).	20
Figura 2.5	Exemplo de um simplex com geometria triangular em três dimensões. Adaptado de Haupt e Haupt (2004).	25
Figura 3.1	Esquema representativo dos campos do <i>software</i> de monitoramento de sistema de topo de torres de destilação atmosférica.	30
Figura 3.2	Interface do <i>software</i> de monitoramento de sistemas de topo de torres de destilação desenvolvida pelo LVPP.	31
Figura 3.3	Fluxograma representativo da lógica de programação do ajuste do pH da mistura do vaso de condensado para atingir a condição ótima.	39
Figura 3.4	Fluxograma representativo da lógica de programação de otimização do custo de aminas.	40
Figura 4.1	Curvas de destilação da nafta dos casos estudados.	46
Figura 4.2	Análise de custos otimizados para misturas de aminas dos casos estudados.	62

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Constantes de equilíbrio de formação de sal e dados de pKa para amônia e aminas estudadas.	35
Tabela 3.2	Parâmetros utilizados no método de otimização PSO.	38
Tabela 4.1	Custo por tonelada de aminas.	43
Tabela 4.2	Propriedades das aminas.	44
Tabela 4.3	Volume calculado das aminas.	44
Tabela 4.4	Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 1.	48
Tabela 4.5	Otimização do custo de aminas aplicando os métodos NM e PSO no Caso 1.	50
Tabela 4.6	Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 2.	52
Tabela 4.7	Otimização do custo de aminas aplicando os métodos NM e PSO no Caso 2.	53
Tabela 4.8	Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 3.	56
Tabela 4.9	Otimização do custo de aminas aplicando os métodos NM e PSO no Caso 3.	57
Tabela 4.10	Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 4.	59
Tabela 4.11	Otimização do custo de aminas aplicando os métodos NM e PSO no Caso 4.	60

Lista de Símbolos

Δg_i	Energia de Gibbs do componente i na mistura	kJ/mol
Δg_{rxn}°	Energia de Gibbs de reação	kJ/mol
Δh_i	Entalpia do componente i na mistura	kJ/mol
Δh_{rxn}°	Entalpia de reação	kJ/mol
A, B, C	Constantes empíricas da equação de Antoine	—
a_i	Atividade de espécie iônica i	mol/kg
c_s	Constante de escala	—
CA_i	Custo por litro de aminas	US\$/L
e_s	Número de vetores unitários	—
FA_i	Fluxo por hora de aminas	L/h
g_i°	Energia de Gibbs de referência para o componente i na mistura	kJ/mol
K_1	Constante de equilíbrio do componente 1 na mistura	l/mol min
K_2	Constante de equilíbrio do componente 2 na mistura	l/mol min
$K_{a,HA}$	Constante de equilíbrio de espécie ácida	l/mol min
$K_{a,W}$	Constante de equilíbrio da água	l/mol min
m	Massa de aminas	kg
M_i	Concentração molal iônica da espécie i	mol/kg
n_i	Número de mols do componente i na mistura	mol
n_T	Número de mols total da mistura	mol
P	Pressão total do sistema	Pa
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i na mistura	Pa

P_i	Pressão parcial do componente i na mistura	Pa
P_n	Pontos restantes calculados pelo algoritmo no método de Nelder-Mead	—
P_0	Estimativa inicial estipulada pelo usuário no método de Nelder-Mead	—
$p_{m,n}^{global\ best}$	Valor mínimo global da função objetivo	—
$p_{m,n}^{local\ best}$	Valor mínimo local da função objetivo	—
P_{subl}	Pressão de sublimação de sais de amina	Pa
pH_{ovhd}	pH da mistura no vaso de condensado	—
pK	Constante de ionização	—
R	Constante dos gases ideais	8,314J/mol/K
r_1, r_2	Números aleatórios	—
T	Temperatura total do sistema	K
T_1	Temperatura de referência de sais de amina	K
T_{agua}	Temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água	°C
$T_{sal}=T_2$	Temperatura de formação de sais	°C
V	Volume das aminas	L
w	Peso de inércia	—
x_i	Fração molar na fase líquida do componente i na mistura	—
y_{H_2S}	fração molar na fase vapor do sulfeto de hidrogênio	—
y_{HCl}	fração molar na fase vapor do ácido clorídrico	—
y_{NH_3}	fração molar na fase vapor da amônia	—
y_i	Fração molar na fase vapor do componente i na mistura	—

Letras Gregas

Γ_{1,c_1}	Parâmetros cognitivos	—
Γ_{2,c_2}	Parâmetros sociais	—
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura	—
ν_i	Coefficiente estequiométrico do componente i na mistura	—
$\nu_{m,n}^{new}$	Nova velocidade das partículas	m/s

$v_{m,n}^{old}$	Antiga velocidade das partículas	m/s
ρ	Massa específica	kg/L

Sobrescritos

- Valor no estado padrão (formação)

Siglas

FO	Função objetivo
N	Número de dimensões e lados de uma figura geométrica
n	Número de variáveis e vetores unitários
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
ESLV	Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor
ESV	Equilíbrio Sólido-Vapor
NM	Método numérico de Nelder-Mead
OVHD	Sistema de topo de torres de destilação (<i>OverHead</i>)
PSO	Método numérico enxame de partículas (<i>Particle Swarm Optimization</i>)
rxn	Reação
sat	Saturação
subl	Sublimação

Capítulo 1

Introdução

1.1 Processamento do petróleo

O petróleo (óleo cru) em sua composição química tanto quanto em sua aparência pode variar muito. Basicamente, o petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). O processo de refino do petróleo através da destilação atmosférica é muito importante na produção de diversos derivados e produtos (THOMAS et al., 2001; BRASIL et al., 2012).

Algumas frações obtidas através do refino, incluindo leves e pesadas, são utilizadas como combustíveis em nosso cotidiano, entre elas a gasolina, querosene, diesel, nafta e outros. As frações mais pesadas (maior ponto de ebulição) são coletadas na parte inferior da coluna enquanto que os mais leves (menor ponto de ebulição) são recuperados nas correntes da parte superior da fracionadora (FEARNSIDE; MURPHY, 1995).

1.2 Controle da corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de materiais geralmente metálicos por ação química ou eletroquímica aliada à esforços mecânicos. Pode ocorrer através de um processo espontâneo, como a oxidação, promovendo a transformação e deterioração desses materiais. Ataques corrosivos podem ocorrer nas mais variadas atividades como em indústrias petroquímicas, químicas, naval, entre outras. Muitos

equipamentos metálicos sofrem com ataques corrosivos, entre eles estão: gasodutos, oleodutos, em equipamentos industriais como reatores, trocadores de calor, condensadores e torres de destilação atmosférica.

O controle e o combate a corrosão em materiais metálicos podem ser classificados sob condições ambientais: água, submersa em água e subterrânea. Esse combate e controle podem ser organizados em métodos baseados na modificação dos processos através de condições da superfície como a proteção catódica, a modificação do meio corrosivo através da adição de inibidores de corrosão, a modificação do metal com o tratamento térmico, nos revestimentos protetores com tratamento químico ou eletroquímico das superfícies metálicas, revestimentos orgânicos como tintas e resinas e revestimentos inorgânicos como esmaltes e cimentos. Esse controle representa altos investimentos que exigem uma durabilidade e resistência de equipamentos metálicos. Através desse controle, é possível evitar acidentes com danos materiais incalculáveis ou danos pessoais irreparáveis (GENTIL, 1996).

1.3 Neutralizantes no processo de destilação

Antes da destilação fracionada, a primeira medida para reduzir a corrosão é a operação de dessalinização do petróleo com água que é realizado na dessalgadora (FEARNSIDE; MURPHY, 1998). No entanto, independentemente do tipo de impurezas do petróleo, é geralmente impraticável remover completamente os sais (BRADEN et al., 1999). Os sais, como o NH_4Cl , podem ser formados através da hidrólise no estágio de pré-aquecimento ou através da reação de um ácido (HCl) e uma base (NH_3) ainda na fase vapor. Assim, os equipamentos de destilação terminam sujeitos à atividade corrosiva devido à presença dos sais e de ácidos como H_2S , HCl , H_2CO_3 e ácidos orgânicos à medida que a água condensa na seção de topo (BRADEN et al., 1999).

O vapor d'água é adicionado no fundo da torre para promover a remoção de compostos mais leves presentes na mistura do fundo. A água também pode ser adicionada ao topo da coluna com a função de lavar os sais presentes na corrente de topo (BRADEN et al., 1999). A quantidade de água adicionada ao sistema geralmente é substancial chegando a ser superior a 40% em base molar. Todo o vapor d'água é

condensado nos permutadores (condensadores) e é acumulada temporariamente no tambor de condensado (BRADEN et al., 1999). A mudança de fase que ocorre na mistura, devido a temperatura do vapor d'água estar próxima do seu ponto de orvalho, aumenta a chance de um ataque corrosivo pelas espécies ácidas devido a presença de umidade. Outra possibilidade de ataque corrosivo pode ocorrer quando as espécies ácidas (*e.g.* HCl) reagem com aminas (*e.g.* NH₃) ainda na fase gasosa e a formação do sal ocorre (*e.g.* NH₄Cl). Dependendo das condições de operação os sais podem formar-se a uma temperatura superior à temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água. Quando esses sais precipitam podem depositar-se na superfície interna do equipamento e em presença de umidade desencadear o processo de corrosão causando grandes danos aos equipamentos e perdas financeiras consideráveis (LEHRER; EDMONDSON, 1993).

As aminas neutralizantes são consideradas bases (fracas), quando aplicadas em sistemas de topo de torre, desempenham um papel fundamental na inibição da corrosão pela neutralização das espécies ácidas presentes. Isso aumenta o valor do pH tornando a mistura menos ácida nos sistemas superiores. Um dos parâmetros utilizados para minimizar a corrosão no sistema é o valor do pH da mistura do vaso de condensado que deve ser mantido entre 5 e 6,5 (BRADEN et al., 1999; GUTZEIT, 2006).

No sistema de topo do processo de destilação atmosférica, existem três principais parâmetros operacionais a considerar neste trabalho: temperatura de formação de sal, temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água e pH do vaso de condensado. Os sais formados e precipitação geralmente são detectados durante a destilação de petróleo cru no início do primeiro estágio de condensação.

1.4 Objetivos

Objetivo geral

O uso de aminas neutralizantes para controle de corrosão significa um custo adicional ao processo de destilação atmosférica do petróleo. Assim, o objetivo geral deste trabalho é a implementação de uma ferramenta que permita avaliar os custos

associados ao controle de corrosão por adição de aminas, visando a redução de valores e ao mesmo tempo mantendo os parâmetros operacionais.

Objetivos específicos

Utilizar dois métodos numéricos de otimização: um método de busca local (Nelder-Mead), bem como um método de busca global (Otimização de enxame de partículas - PSO). Esses métodos de otimização foram implementados em um *software* próprio, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Assim os métodos foram comparados através da avaliação de diferentes casos estudados.

1.5 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 1 introduziu-se a motivação e os objetivos do presente trabalho.

No Capítulo 2 estão presentes conceitos básicos referentes aos sistemas de topo de torres de destilação atmosférica, aminas neutralizantes e corrosão importantes ao desenvolvimento do trabalho. Além disso, está apresentada uma revisão sobre métodos numéricos de otimização, com destaque nas propriedades de cada metodologia.

Boa parte do equacionamento proposto será apresentado no Capítulo 3.

No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Por fim, no Capítulo 5 estão apresentadas as principais conclusões e as sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Petróleo

O petróleo (óleo cru), embora conhecido desde a antiguidade, teve sua exploração mundial e refino tornando-se expressivos somente no final do século XIX. Primeiramente com a produção de querosene, substituto do óleo de baleia, utilizado na iluminação e posteriormente com a criação dos motores à combustão interna (ciclo de Otto) que deram origem à demanda por gasolina (BRASIL et al., 2012).

No Brasil, a história do petróleo começa em 1858, através do decreto *n*º 2,266, para extração de material betuminoso para fabricação de querosene. Em meados dos anos 50, o governo brasileiro monopolizou o petróleo através da criação da Petrobras, dando início às pesquisas do petróleo nacional. Nos anos 90, a produção de petróleo no Brasil cresceu graças aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção em plataformas continentais (THOMAS et al., 2001).

Em seu estado natural o petróleo não pode ser utilizado a não ser o de fornecimento de energia via combustão. Suas características físico-químicas e químicas podem variar de acordo com a localização geográfica. Sendo assim, o petróleo é a principal matéria-prima empregada para produzir os derivados como combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos (BRASIL et al., 2012).

Composição e propriedades do petróleo

O petróleo tanto em sua composição química quanto na aparência pode variar muito. Apresenta aspecto viscoso, com tonalidades variando do castanho-escuro até o preto, passando pelo verde. No estado líquido o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água e com cheiro característico (THOMAS et al., 2001). Quando ocorrem óleos mais claros e de baixa densidade apresentam alto potencial de produção de derivados como a gasolina e quando muito escuros apresentam alta densidade e viscosidade característicos de derivados pesados como o asfalto (BRASIL et al., 2012).

Formada por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos) (THOMAS et al., 2001; BRASIL et al., 2012). Os hidrocarbonetos podem ser de cadeias curtas a longas, são misturas de substâncias compostas basicamente por átomos de carbono e hidrogênio. Os não-hidrocarbonetos são compostos por resinas, asfaltenos, oxigenados, nitrogenados e organometálicos (BRASIL et al., 2012). Em estado físico gasoso, essa mistura apresenta uma porcentagem maior de moléculas pequenas como o GLP ($C_3 - C_4$), e em estado físico líquido apresenta moléculas maiores como o querosene ($C_{11} - C_{12}$) (THOMAS et al., 2001).

Refino do petróleo

Entre o final do século XIX e início do século XX, o processo de refino de petróleo era aplicado somente através do processo de destilação atmosférica, onde o petróleo cru era separado em frações com diferentes faixas de ebulição. Com a descoberta de maiores reservas de óleo e o crescimento do mercado, novas pesquisas foram aplicadas na melhoria desse processo, através da destilação a vácuo por exemplo, visando um maior aproveitamento da matéria-prima.

O refino de petróleo pode ser classificado em três grupos: na produção de combustíveis, de óleos básicos e parafinas, e matérias-primas para indústria petroquímica de primeira geração (BRASIL et al., 2012).

Os processos de refino podem ser classificados em função do tipo de transfor-

mação referente à corrente de entrada, como: processos de separação, conversão e de tratamento. Tratando somente de processos de separação, existem dois processos comumente utilizados em refinarias, a destilação atmosférica e a destilação a vácuo. No primeiro ocorre o fracionamento do petróleo em correntes de GLP, naftas, querosene, gasóleos e resíduo atmosférico (RAT) (BRASIL et al., 2012). As frações mais pesadas (maior ponto de ebulição) são coletadas na parte inferior da coluna enquanto que as mais leves (menor ponto de ebulição) são coletadas na parte superior. Quando frações do topo da coluna são resfriadas, passando pelos condensadores, uma parte deste condensado retorna à torre de destilação atmosférica como refluxo de topo e o restante pode ser armazenado como subproduto (nafta) ou seguir para outra etapa do processo (FEARNSIDE; MURPHY, 1995). Na maioria das vezes essas correntes passam por processos adicionais. No segundo é fracionada a corrente menos volátil, proveniente da unidade de destilação atmosférica (resíduo atmosférico) em correntes gasóleos e resíduo de vácuo (BRASIL et al., 2012).

2.2 Corrosão

De um modo geral, a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão pode ocorrer através de um processo espontâneo como a oxidação e constantemente promover a transformação de materiais metálicos, de modo a diminuir sua durabilidade e desempenho para determinada aplicação. A deterioração entre um material e o seu meio operacional pode ser causada pela interação físico-química e representar alterações indesejáveis, como: desgaste, variações químicas e modificações estruturais do material tornando-o inadequado para uso. Assim, na maioria das vezes o produto da corrosão de um metal é semelhante ao minério do qual é extraído. Como exemplo temos o óxido de ferro encontrado na natureza conhecido como hematita (Fe_2O_3) e o (Fe_2O_3) hidratado que representa a oxidação da hematita, também chamada de “ferrugem”.

Os problemas de corrosão são muito frequentes e podem ocorrer nas mais variadas atividades, como exemplo temos as indústrias petrolíferas, petroquímicas, químicas, naval, de construção civil, etc. Muitos equipamentos ou estruturas metálicas

sofrem com ataques corrosivos entre eles podemos citar: gasodutos, oleodutos, instalações industriais com equipamentos como reatores, trocadores de calor, caldeiras, condensadores e torres de destilação.

Todas as instalações e equipamentos citados representam altos investimentos que exigem uma durabilidade e resistência à corrosão justificando os valores investidos e evitando acidentes com danos materiais incalculáveis ou danos pessoais irreparáveis. As perdas econômicas geradas pela corrosão podem ser divididas em diretas e indiretas. As perdas diretas referem-se aos custos de substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão, energia e mão-de-obra, manutenção dos processos de proteção (catódica, recobrimentos e pinturas). Portanto, as perdas indiretas podem totalizar custos mais elevados que as perdas diretas e serem mais difíceis de avaliar. São perdas indiretas as paralisações acidentais (limpeza de equipamentos), perda de produto (água, óleo) através de tubulações corroídas, perda de eficiência (diminuição da transferência de calor em trocadores de calor), contaminação de produtos (arraste pela água de produtos de corrosão) e superdimensionamento de equipamentos (reatores, caldeiras, tanques, tubulação de condensadores) (GENTIL, 1996).

Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas que podem ser detectadas considerando a aparência ou forma de ataque. As diversas formas de corrosão, considerando apenas a morfologia do material, a corrosão pode-se apresentar sobre uma superfície metálica como: alveolar, puntiforme (pite), intergranular (intercristalina, transcristalina), filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno de cordão de solda e por empolamento pelo hidrogênio (GENTIL, 1996). Na figura Figura 2.1, seguem algumas formas de corrosão em superfícies metálicas.

Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância ou uma mistura de substâncias que, em concentrações adequadas, pode reduzir ou eliminar a corrosão em um meio corrosivo. Para que os inibidores sejam satisfatórios considera-se quatro aspectos funda-

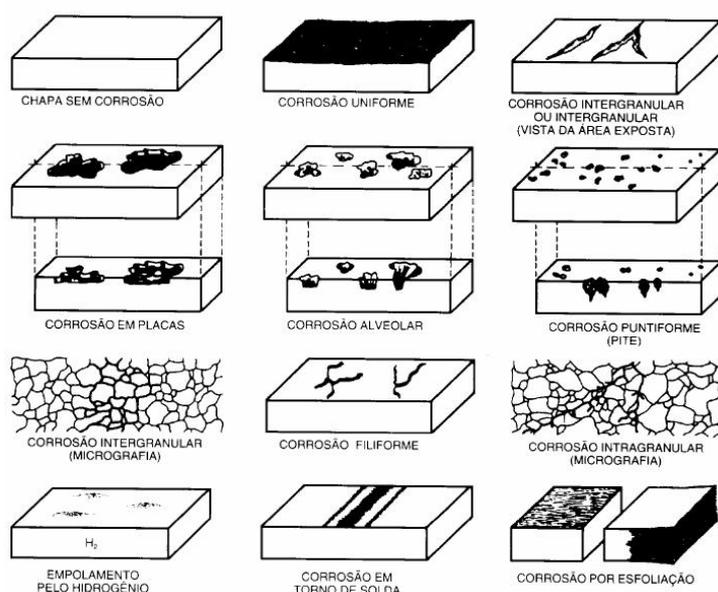


Figura 2.1: Algumas formas de corrosão em superfícies metálicas. Adaptado de Gentil (1996).

mentais: a causa da corrosão, o custo de sua utilização, as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores utilizados e as condições adequadas de adição e controle.

Entre as diversas classificações de inibidores, estas podem se basear na composição ou no comportamento. A primeira classificação é referente aos inibidores orgânicos e inorgânicos. A segunda refere-se a inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção. Podem também ser utilizados inibidores temporários formadores de películas, tendo-se: protetivos temporários contra corrosão aplicados por diluição de água (produtos químicos solúveis em água), tipo óleo (óleos anticorrosivos), aplicados por diluição em solventes voláteis (líquidos anticorrosivos) e aplicados à quente (produtos termoplásticos e à base de ceras) (GENTIL, 1996).

Métodos de combate à corrosão

Adotando-se métodos práticos de combate a corrosão em materiais metálicos, onde condições ambientais são utilizadas (A-água, W-submersa em água, G-subterrânea), podem ser organizados da seguinte forma: métodos baseados na modificação dos processos (condições da superfície-A.W.G, proteção catódica-W.G), modificação do meio corrosivo (diminuição da umidade-A, adição de inibidores de corrosão-W), modifica-

ção do metal (aumento da pureza-A.W.G, tratamento térmico-A.W.G) e nos revestimentos protetores (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica-A.W, revestimentos orgânicos de tintas e resinas-A.W.G, revestimentos inorgânicos como esmaltes e cimentos-A.W.G, metálicos-A.W.G, temporários-A).

Em todos os métodos citados o fator econômico é de extrema importância e pode ser apresentado por algumas equações que fornecem a economia ou prejuízo anual de corrosão (GENTIL, 1996).

2.3 Sistemas de topo de torres de destilação

Antes do petróleo alimentar a torre de destilação, conforme Figura 2.2, este passa por um processo de dessalinização através da adição de água em um tanque dessalinizador. Esse processo é necessário devido espécies ácidas e sais estarem presentes no óleo cru (FEARNSIDE; MURPHY, 1998). Essa etapa do processo auxilia na redução e remoção das espécies ácidas através da dissociação dessas espécies em água. Independente do tipo de petróleo utilizado, os equipamentos do sistema de destilação que operam a temperaturas mais baixas, como trocadores de calor e condensadores de topo, estão sujeitos a corrosão devido a ataques de espécies ácidas, como H_2S , H_2CO_3 e ácidos orgânicos (ácidos carboxílicos) (LACK et al., 2008; FEARNSIDE; MURPHY, 1995). As superfícies metálicas podem sofrer interações físico-químicas com as espécies ácidas presentes no meio e dar início a um processo corrosivo (GENTIL, 1996). Outra possibilidade de ataques corrosivos pode ocorrer quando as espécies ácidas (HCl) reagem, ainda em fase gasosa, com aminas (NH_3) e ocorre a formação de sais (NH_4Cl), que podem apresentar óxidos em sua estrutura e causar a oxidação da superfície metálica. A variação de temperatura que ocorre em conjunto com a mudança de fase da mistura ao passar pelo condensador, devido à temperatura do vapor d'água estar próxima do seu ponto de orvalho (*Dew Point*), aumenta a possibilidade de ocorrer esses ataques (LEHRER; EDMONDSON, 1993).

Conforme apresentado na Figura 2.2, as aminas neutralizantes podem ser introduzidas na torre de destilação em algum ponto acima da alimentação com uma vazão controlada (BRADEN et al., 1999). As aminas neutralizantes são bases (fracas) e

apresentam um papel fundamental no combate e inibição à corrosão por obterem uma grande eficiência na neutralização de espécies ácidas presentes. Conseqüentemente, o valor do pH da mistura aumenta tornando-a menos ácida nos sistemas de topo de torres de destilação (RICH; GURWARA, 1977; LENCKA et al., 2015).

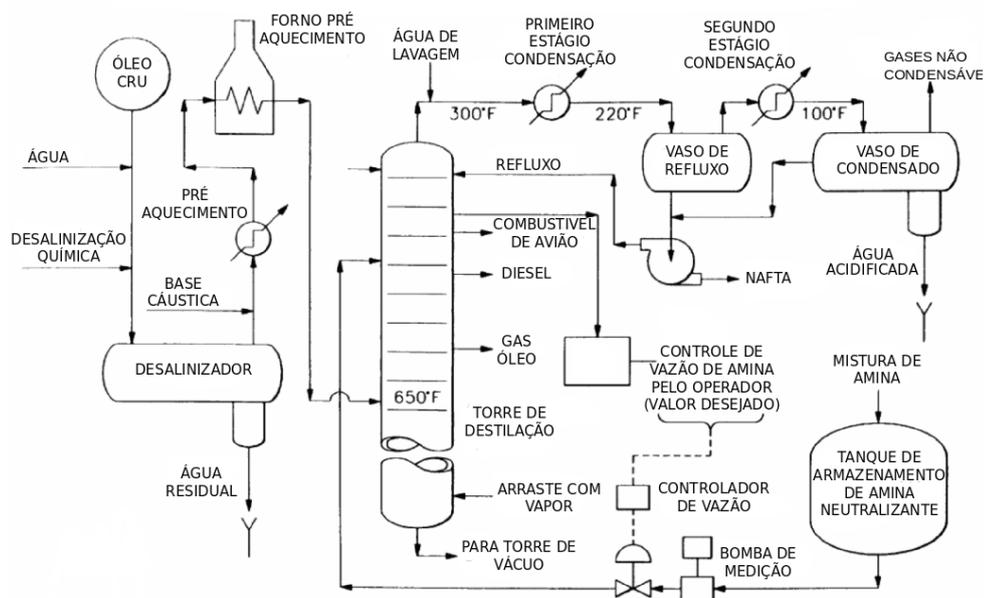


Figura 2.2: Processo de refino de petróleo com adição de aminas neutralizantes ao processo. Adaptado de Braden et al. (1999).

Sistemas de topo de torres de destilação também são denominados *OverHead* (ou simplesmente OVHD) segundo Gutzeit (2006). Diferentemente do método de injeção de aminas apresentado por Braden et al. (1999) na Figura 2.2, as aminas e os inibidores são adicionados no topo das torres juntamente com água de lavagem conforme Gutzeit (2006), como mostra a Figura 2.3.

A importância de adição de aminas neutralizantes ao processo é a neutralização de espécies ácidas. Por outro lado, os inibidores têm a função de formar uma película protetora entre a superfície interna dos equipamentos e o fluido, através de adsorção química ou por forças eletrostáticas, protegendo-os de ataques corrosivos. Aminas neutralizantes e inibidores diferenciam-se na quantidade de carbonos em sua estrutura molecular. As aminas neutralizantes usualmente são cadeias carbônicas curtas (C_3 a C_6) e inibidores são cadeias longas (C_{12} a C_{24}), compostas de grupos polares com N_2 ,

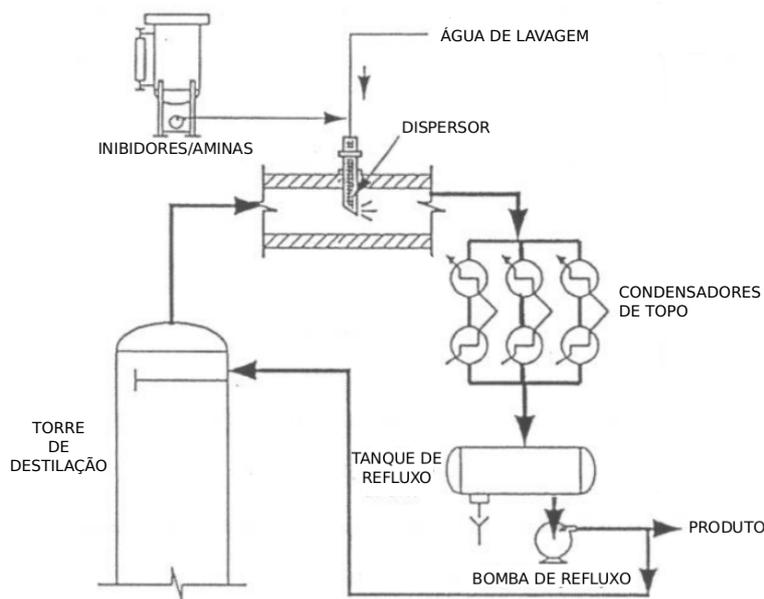


Figura 2.3: Injeção de inibidores, aminas e água de lavagem no topo de torres de destilação atmosférica. Adaptado de Gutzeit (2006).

S_2 ou O_2 (GUTZEIT, 2006; RICH; GURWARA, 1977; LENCKA et al., 2015).

Como precaução e recomendação, tanto as aminas neutralizantes como os inibidores não devem ser injetados puros ao processo, mas sim diluídos com algum tipo de solvente. Os solventes podem ser produtos formados a base de hidrocarbonetos leves ou pesados (pouco solúveis em água) ou a base de água. Para o caso dos solventes pouco solúveis em água recomenda-se a adição de hidrocarbonetos aromáticos (NEVES, 2009).

Água de lavagem (*Wash Water*)

No sistema de topo da torre, entre a destilação e o primeiro estágio de condensação, é adicionada água de lavagem (BRADEN et al., 1999; GUTZEIT, 2006), como mostrado na Figura 2.3.

Água de lavagem adicionada na corrente de topo tem várias finalidades como a remoção de espécies ácidas (H_2S e H_2CO_3), a dissolução e remoção de cloreto de amônio ($NH_3 \cdot HCl$) e de ácido clorídrico (HCl) (LEHRER; EDMONDSON, 1993). E também a dissolução de cloridratos de aminas ($R-NH_2 \cdot HCl$) que ficam depositados

em áreas de maior temperatura no sistema de topo (HAMBORG; VERSTEEG, 2009). No sistema de topo, se a temperatura de condensação da água estiver acima da temperatura de formação de sais, sendo considerado uma condição ótima de operação, a água na fase líquida promoverá o arraste dos sais que ainda se encontram dispersos na fase vapor. As finalidades citadas têm como propósito a prevenção e inibição de ataques corrosivos por espécies ácidas e sais formados (GUTZEIT, 2006).

No sistema de topo, o contato da água de lavagem com as espécies ácidas e sais, formam misturas e a água condensada se torna muito ácida com um baixo valor de pH. Quando aminas neutralizantes são adicionadas puras ou em solução ao processo ocorrerá a elevação do pH da água no vaso de condensado. O que irá definir o valor do pH no vaso, será a quantidade e quais aminas serão adicionadas ao processo.

Temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água (*Water Dew Point*)

Quando a corrente de topo (hidrocarbonetos, água, ácidos, aminas, etc) ainda na formação da fase vapor é encaminhada para os estágios de condensação ocorrerá a aparição de novas fases em função do resfriamento nos condensadores (BRADEN et al., 1999), conforme Figura 2.2.

A temperatura de condensação do vapor da água (ponto de orvalho) pode ser obtida a partir da pressão parcial da água na mistura (MCLAUGHLIN; WU, 1997). Para o cálculo dessa temperatura, primeiramente assume-se que a água irá condensar praticamente pura, ou seja, considerando apenas gases dissolvidos em pequenas quantidades ou óleos pouco miscíveis com a água. Com isso, pode-se aplicar a lei de Raoult modificada que também é representada em função da pressão total e da pressão de saturação de cada componente:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.1)$$

sendo γ_i é o coeficiente de atividade, P_i^{sat} a pressão de saturação do componente i , y_i e x_i são as frações molares do componente no vapor e líquido, respectivamente. Quando assume-se a fase aquosa como água pura, x_i e γ_i são iguais a 1, resultando:

$$P_{H_2O}^{sat} = y_{H_2O} P \quad (2.2)$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ é a pressão de saturação e $y_{\text{H}_2\text{O}}$ fração molar de água na fase vapor.

A pressão de saturação da água pode ser obtida através de correlações para pressão de saturação em função da temperatura, ou sua inversa, ambas estão disponíveis em IAPWS (2016). Alternativamente, a pressão de saturação pode também ser calculada pela equação de Antoine:

$$\ln(P^{\text{sat}}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.3)$$

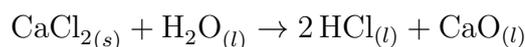
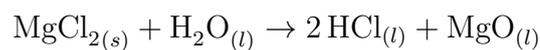
A , B e C são constantes empíricas da equação de Antoine e T é a temperatura (KORITSKY, 2012).

Geração de HCl e outras reações de interesse

Como na destilação e no hidrotreatamento há presença de espécies ácidas, os sais também podem ser formados através de impurezas presentes na mistura, como compostos de enxofre (S), cloro (Cl) e nitrogênio (N). Nas frações inferiores da torre de destilação, com temperaturas elevadas, podem ser encontrados os compostos sulfurados que decompõem-se para formar o sal hidrosulfureto de amônio (NH_4HS).

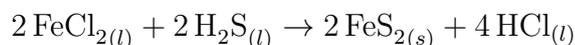
Compostos nitrogenados também podem ser formados na coluna fracionadora e em todo o sistema de topo onde podem reagir com o ácido clorídrico formando o sal cloreto de amônio (NH_4Cl) (MCLAUGHLIN; WU, 1997).

Compostos clorados podem ser formados desde o processo de dessalinização até o hidrotreatamento através de vários mecanismos de reação, entre eles a reação do cloreto de sódio (NaCl) e ácidos orgânicos (H_2CO_3) e pela hidrólise de cloretos de cálcio (CaCl_2) e magnésio (MgCl_2), conforme as reações:



Estes sais hidrolisam entre 350 °F a 450 °F (176,67 a 232,22 °C) durante a passagem da mistura pelos estágios de pré-aquecimento e pela etapa de dessalinização, localizados a montante da coluna fracionadora onde água é adicionada ao processo (BRADEN et al., 1999), como mostra a Figura 2.2.

Uma reação que também ocorre na zona de condensação e apresenta grande potencial corrosivo é a reação entre o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e cloreto de ferro II (FeCl_2):

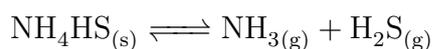
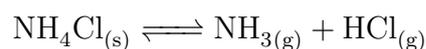


O H_2S é formado no interior de tubulações e está dissolvido no condensado de água. Contudo que a fonte do ataque corrosivo seja o HCl , o resultado da corrosão será a formação de FeS_2 . O sulfeto de ferro FeS_2 é precipitado conforme a reação acima, através da reação de corrosão entre o HCl e o metal de equipamentos e tubulações (FEARNSIDE; MURPHY, 1995).

Constantes de equilíbrio para sólido-vapor

Na presença de aminas e HCl , sais hidrocloreto podem ser formados e podem precipitar da fase gasosa, são detectados geralmente durante a destilação do petróleo bruto e no início do primeiro estágio de condensação.

Tomando como exemplo os sais NH_4Cl e NH_4HS formados na fase vapor, têm-se as seguintes reações:



Em baixas pressões, o vapor se comporta como um gás ideal e a temperatura de formação desses sais pode ser calculada em função das constantes de equilíbrio e das pressões parciais de cada componente da mistura, conforme:

$$K_1(T) = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}} \quad (2.4)$$

$$K_2(T) = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.5)$$

$K_1(T)$ e $K_2(T)$ representam as constantes de equilíbrio das respectivas reações, P_{NH_3} , P_{HCl} e $P_{\text{H}_2\text{S}}$ são as pressões parciais de cada componente da reação, sendo repre-

sentadas também em termos de fração molar:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} P \quad (2.6)$$

$$P_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_T} P \quad (2.7)$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_T} P \quad (2.8)$$

Onde P é a pressão total do sistema, n_T é número de mols total da mistura na fase vapor e n_{NH_3} , n_{HCl} e $n_{\text{H}_2\text{S}}$ são o número de mols de cada componente na reação.

Considerando as pressões parciais das reações químicas descritas acima, as constantes de equilíbrio $K_1(T)$ e $K_2(T)$ também podem ser representadas em função das frações molares:

$$K_1(T) = P^2 y_{\text{NH}_3} y_{\text{HCl}} \quad (2.9)$$

$$K_2(T) = P^2 y_{\text{NH}_3} y_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.10)$$

y_{NH_3} , y_{HCl} e $y_{\text{H}_2\text{S}}$ são as frações molares das respectivas espécies químicas (MCLAUGHLIN; WU, 1997).

Considerando o estudo do sal NH_4Cl , uma maneira de obter sua constante de equilíbrio é através de dados de seu equilíbrio de fases quando puro (pressão de sublimação do sal). Neste caso, a pressão total (P) do sistema é a própria pressão de sublimação e ambas as composições das espécies gasosas são 0,5, resultando em:

$$K_1(T_1) = 0,25 P_{\text{subl}}^2 \quad (2.11)$$

P_{subl} é a pressão de sublimação do sal, sendo uma função somente da temperatura.

Por outro lado, as constantes de equilíbrio também podem ser determinadas através da variação da energia de Gibbs:

$$\ln K_1(T_1) = -\frac{\Delta g_{\text{rxn}}^\circ}{RT} \quad (2.12)$$

Se Δg_{rxn}° é conhecido na temperatura de interesse, então é possível calcular a constante de equilíbrio $K_1(T_1)$. Assim $\Delta g_{rxn}^\circ = \sum \nu_i g_i^\circ$ pode ser determinado através de tabelas de propriedades de formação encontradas na literatura, porém estas propriedades nem sempre estão disponíveis para qualquer espécie e são geralmente disponibilizadas para uma temperatura de referência de 298,15 K. No entanto, é possível corrigir a constante $K_1(T_1)$ em uma determinada temperatura para uma outra temperatura T_2 . Da termodinâmica clássica, sabe-se que:

$$\Delta g_{rxn}^\circ = \Delta h_{rxn}^\circ - T \Delta s_{rxn}^\circ \quad (2.13)$$

Derivando com relação à temperatura com a pressão constante e aplicando as propriedades termodinâmicas na Equação 2.13, em que $(\partial \Delta g_{rxn}^\circ / \partial T)_P = -\Delta s_{rxn}^\circ$, obtém-se:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta h_{rxn}^\circ}{RT^2} \quad (2.14)$$

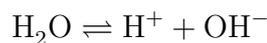
Integrando a equação Equação 2.14 para um Δh_{rxn}° constante, é possível relacionar as constantes de equilíbrio entre duas temperaturas da seguinte forma:

$$\ln K_1(T_2) = \ln K_1(T_1) - \frac{\Delta h_{rxn}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.15)$$

Onde $K_1(T_2)$ é a constante de equilíbrio a ser corrigida em uma determinada temperatura (T_2), $K_1(T_1)$ é a constante na temperatura de referência (T_1), R é a constante dos gases ideais, Δh_{rxn}° é a entalpia de reação de formação (KORETSKY, 2012).

pH da água

A água apresenta uma alta polaridade, em fase líquida a mesma torna-se levemente ionizada. A ionização da água pode ser representada através da seguinte reação:



conforme a reação acima é possível representá-la em função da constante de equilíbrio:

$$K_{a,W} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{W}}} \approx \frac{M_{\text{H}^+} M_{\text{OH}^-}}{M} \quad (2.16)$$

$K_{a,W}$ é a constante de equilíbrio da água, a_i são usualmente denominadas de atividade das espécies, ou seja, são representações iônicas da solução e podem ser apresentadas em função de concentrações molales (M_i) das espécies presentes.

Por fim, o pH de soluções aquosas pode ser definido como:

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (2.17)$$

pH do condensado

Para espécies ácidas, sua dissociação pode ser representada pela seguinte reação:



assim como no caso da água, o equilíbrio pode ser representado por:

$$K_{a,HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{M_{H^+} M_{A^-}}{M} \quad (2.18)$$

$K_{a,HA}$ é constante de equilíbrio de espécies ácidas e a_i representa a atividade dessas espécies, que em termos de concentração molal apresentam-se como (M_i).

Para as constantes de equilíbrio ($K_{a,W}$ e $K_{a,HA}$) é usual apresentar seus valores na forma de pK , conforme a relação.

$$pK_{a,HA} = -\log(K_{a,HA}) \quad (2.19)$$

De acordo com a definição da constante de dissociação (pK) acima, aplicando o logaritmo ao íon positivo da solução (a_{H^+}) ou na concentração molal (M_{H^+}), é possível determinar seu (pH) através da equação.

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (2.20)$$

O pH de uma solução é de grande importância devido a função de indicar a acidez ou a basicidade da mesma, servindo para a água assim como para espécies ácidas. Portanto, as definições acima apresentadas são aplicadas tanto para ácidos fortes (H_2SO_4) e fracos (H_2CO_3), e também para bases fortes como o hidróxido de sódio ($NaOH$) e fracas como a amônia (NH_3) (HAMBORG; VERSTEEG, 2009; SANDLER, 2006).

2.4 Equilíbrio de fases em sistemas de topo

O processo de refino do petróleo ocorre através da destilação fracionada em uma ampla faixa de temperatura. Na mistura de petróleo, água e aminas podem ser formadas em sistemas de múltiplas fases, que podem ser: gasosas, líquidas ricas em água, líquidas ricas em hidrocarbonetos e sólidas contendo cloridratos de aminas (sais). Para a neutralização dessas espécies ácidas, em refinarias, tipicamente são utilizadas aminas neutralizantes nos sistemas de topo de torres de destilação (GUTZEIT, 2006).

Aminas neutralizantes dividem-se nos seguintes grupos orgânicos nitrogenados: aminas primárias de alquilo (metilamina - CH_5N), secundárias (dimetilamina - $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$) e terciárias (trimetilamina - $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$), alcoxi aminas (3-metoxipropilamina - $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$), ciclo éter amina (N-metilmorfolina - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$) e alcanolaminas (dietanolamina - $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$). Devido esses grupos de aminas apresentarem diferenças em suas estruturas moleculares diferem também em suas volatilidades e nos equilíbrios de fases.

Em sistemas de topo, a mistura pode estar presente em diferentes fases de equilíbrio. As fases podem apresentar-se em Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL), Equilíbrio Sólido-Vapor (ESV) e Equilíbrio Sólido-Líquido-Vapor (ESLV). Através da Figura 2.4, está representado um esquema de fases, espécies e equilíbrio de fases de misturas presentes em sistemas de topo (LENCKA et al., 2015).

Em uma mistura aquosa de aminas e espécies ácidas, como N-metilmorfolina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) e ácido clorídrico (HCl), poderá ocorrer a formação de sais. Como exemplo da mistura citada, temos a formação do sal cloridrato de metilamina ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$). Além da formação desses sais, podem ocorrer fases aquosas concentradas de sais na mistura que podem ser potencialmente corrosivas nos sistemas de topo (LENCKA et al., 2015).

O equilíbrio entre as fases líquida e vapor (ELV) de um sistema multicomponentes é muito importante em refinarias de petróleo (RIAZI, 2005). No ELV de uma mistura de aminas em água é necessário a predição da quantidade de aminas presentes nas

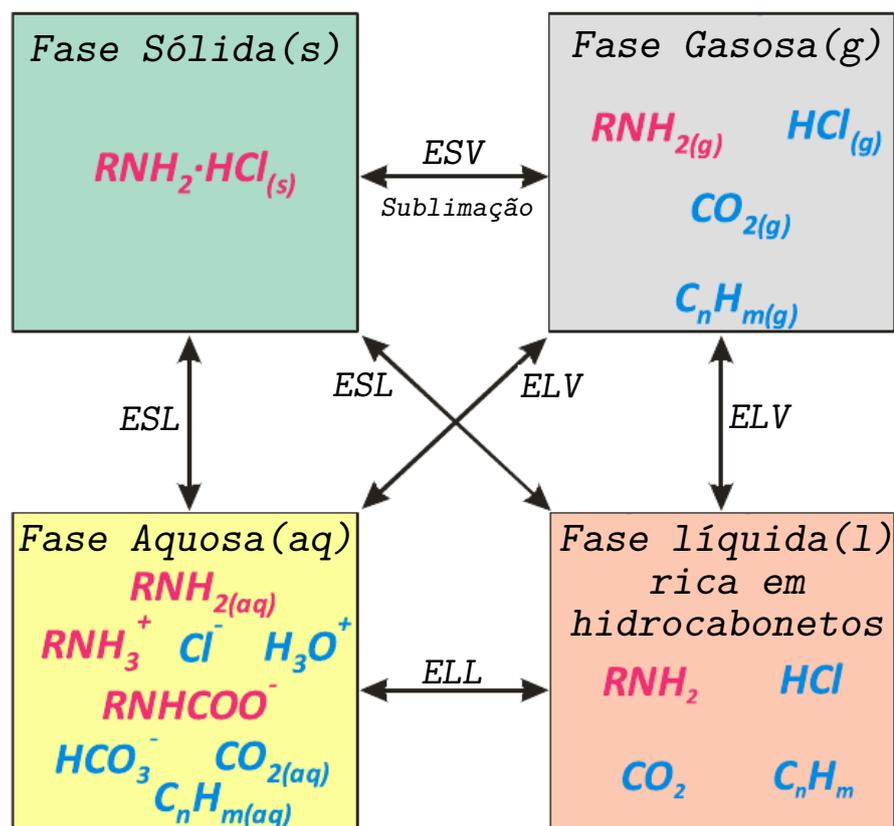


Figura 2.4: Esquema de fases, espécies e equilíbrio de fases com aplicação de aminas em sistemas de topo. Adaptado de Lencka et al. (2015).

fases vapor e aquosa. Na Figura 2.4, está representado a fase gasosa onde as espécies ácidas e as aminas que não se dissociam. Já na fase líquida, as aminas apresentam-se tanto na forma aquosa como dissociadas em íons (LENCKA et al., 2015).

No ELL as interações entre moléculas com os mesmos componentes (a–a) são mais fortes que moléculas com componentes diferentes (a–b), a fase líquida pode se separar em duas fases parcialmente miscíveis. Essas fases ocorrem através da diminuição da energia de Gibbs total (KORETSKY, 2012).

O ESV pode ocorrer a formação de hidratos nos processos de refino do petróleo. Os hidratos são moléculas de gás (hidrocarbonetos leves - C_1 a C_4), N_2 , CO_2 ou H_2S dissolvidas em cristais sólidos de água (RIAZI, 2005). Essas moléculas gasosas ocupam os espaços vazios da rede cristalina da água e sua forma assemelha-se a uma neve úmida. Os hidratos de gás são sólidos, semi-estáveis, e podem causar obstrução

de oleodutos de transmissão de gás natural, equipamentos de movimentação e unidades de separação de gás. No ESV da mistura entre aminas e espécies ácidas existe a possibilidade de precipitação dessas aminas em forma de sais a partir da fase gasosa. Esta precipitação pode ocorrer devido as aminas assim como espécies ácidas não se dissociarem na forma iônica em fase gasosa. Assim, a transição entre as fases sólida e gasosa é comumente conhecida como sublimação (GUTZEIT, 2006).

O ESLV é representado pelo equilíbrio entre as fases sólida, líquida e vapor. Quando ocorre a redução de temperatura em um sistema, os hidrocarbonetos pesados presentes no petróleo fluido podem precipitar em uma fase líquida em equilíbrio tanto com a fase sólida como a fase vapor (RIAZI, 2005). Tanto o equilíbrio ESL como ESLV para cloridratos de amina em água apresentam a transição entre sua fase sólida e em solução concentrada. A especificação da fase aquosa envolvendo o equilíbrio entre as formas moleculares e iônicas das aminas, dissociação de ácidos na fase vapor e a formação de íons carbamato na presença de CO_2 . O fracionamento de aminas e ácidos entre a fase vapor e a fase líquida rica em hidrocarbonetos influenciam na eficiência das aminas e do HCl em fase aquosa (LENCKA et al., 2015).

2.5 Otimização

Em um problema de otimização, a resolução de qualquer problema resulta numa das seguintes situações: o problema não admite solução, admite uma única solução e admite mais de uma solução. Na primeira situação, as metas do projeto apresentam números excessivos ou inconsistentes. A segunda apresenta metas consistentes, porém não deixam graus de liberdade. Na terceira, as metas são insuficientes dando margem a graus de liberdade, mas é possível a melhor busca dentre as soluções viáveis através da solução ótima. O termo otimizar refere-se à tornar ótimo ou buscar o valor ótimo, e otimização à busca da solução ótima. Quando trata-se de otimização de um determinado problema, é apresentado suas propriedades e características, é possível aplicar um determinado método analisando suas restrições e a função objetivo (PERLINGEIRO, 2005).

Problemas e restrições de otimização

Os problemas de otimização apresentam os seguintes elementos que de vem ser identificados, como: variáveis de decisão, critério, função objetivo e região viável.

As variáveis de decisão são variáveis independentes do problema de otimização, também chamadas de variáveis manipuladas. Como exemplo na engenharia de processos, elas são as variáveis de projeto escolhidas dentre as não-especificadas não afetando a solução ótima, apenas o esforço computacional envolvido.

Critério é o que define a solução ótima do problema comumente utilizado de natureza econômica como lucro ou custo.

A função objetivo representa a expressão matemática de otimização em termos das variáveis físicas do processo. Pode assumir os aspectos mais diversos, incluindo o modo de abordar o problema de otimização e na possibilidade de sucesso da sua resolução. Apresenta três características fundamentais: continuidade, modalidade e convexidade.

Região viável, também conhecida como região de busca, apresenta a região do espaço definida pelas variáveis de decisão, delimitadas pelas restrições. O limite dessa região é representado pela fronteira onde se localiza o máximo ou mínimo da função objetivo.

Todo problema de otimização apresenta um conjunto de fatores conflitantes. Um desses fatores pode ser: a descontinuidade na função objetivo ou restrições, a não-linearidade da função objetivo ou restrições, a sensibilidade da função em relação às variáveis de projeto e a multimodalidade da função. Com isso, é impossível existir um método universal de otimização, pois cada método existente é dependente do tipo de problema.

Os problemas de otimização podem ser classificados conforme o número de variáveis e suas restrições. Pelo número de variáveis os problemas podem ser univariáveis irrestritos ou multivariáveis restritos. Quando em problemas multivariáveis, as restrições são incorporadas à função objetivo, transformando-se em problemas univa-

riáveis. Os métodos de resolução de problemas multivariáveis, restritos e irrestritos, apresentam etapas em que se resolve repetidamente um problema univariável.

As restrições em um problema de otimização são os limites naturais que coordenam o comportamento do sistema. Condicionam valores que as variáveis podem assumir durante a solução do problema. Elas podem ser de dois tipos: de igualdade ($f(x) = 0$) ou desigualdade ($f(x) \leq 0$ ou $f(x) \geq 0$). As restrições de igualdade são as equações do modelo matemático do processo. Enquanto que as restrições de desigualdade são os limites físicos de variáveis de projeto (PERLINGEIRO, 2005).

Métodos de otimização

Os métodos de otimização podem ser classificados em: métodos analíticos, experimentais, gráficos, de estudo de caso e numéricos.

Os métodos analíticos apresentam busca indireta da função objetivo e utilizam cálculo diferencial buscando pontos onde as derivadas são nulas. Esse método caracteriza-se com as próprias condições de existência de pontos extremos na função objetivo nos pontos estacionários.

Nos métodos gráficos, o uso de uma representação gráfica da função e da determinação do ponto ótimo por inspeção direta, é um método que tem como vantagem a possibilidade de mostrar se o ponto ótimo existe ou não. Os métodos de estudo de caso apresentam avaliações de um número de soluções, na qual a melhor solução encontrada é admitida como ótima.

Os métodos numéricos consistem no uso de procedimentos iterativos capazes de resolver problemas não lineares. Apresentam métodos de busca direto e indireto da função objetivo. Como solução, fornecem apenas um intervalo de valores aceitáveis em função da tolerância estabelecida. Nos métodos diretos utilizam-se apenas o valor da função objetivo. Nos métodos indiretos, é utilizado o valor da derivada da função como informação adicional (HIMMELBLAU, 1972; PERLINGEIRO, 2005).

Na engenharia química são muito utilizados métodos numéricos em áreas como

simulação e controle de processos, termodinâmica e reatores. Entre os métodos numéricos comumente utilizados na engenharia química estão: Nelder-Mead (NM) e o enxame de partículas PSO (Particle Swarm Optimization). O primeiro método apresenta característica de busca de um mínimo local, enquanto que o segundo apresenta busca de um mínimo global da função objetivo.

Método de Nelder-Mead - NM

O método foi proposto por Nelder e Mead (1964), trata-se de um algoritmo que utiliza um simplex com uma geometria e suas dimensões conforme Figura 2.5 e não necessita do cálculo de derivadas. O método requer uma estimativa inicial (P_0) e a partir desta premissa buscar por um valor mínimo ou máximo da função objetivo.

Do método proposto por Nelder e Mead (1964) e Haupt e Haupt (2004), o simplex pode ser representado através de uma região no espaço resultante de um conjunto de semi-espacos (polítopo). Através da mais elementar figura geométrica que pode ser formada em (N) dimensões, é possível obter-se ($N + 1$) lados. Portanto, se a região do espaço for representada em duas dimensões por exemplo, a figura geométrica obtida é um triângulo em um espaço bidimensional. Assim, onde (n) variáveis dependentes são comparadas entre os valores da função objetivo. No simplex do triângulo em um plano seus vértices representam diferentes valores da função objetivo.

Assim, o simplex inicia-se com ($N + 1$) pontos que dão origem a estimativa inicial. Com isso somente um ponto do simplex é iniciado através de P_0 estipulada pelo usuário, entretanto os pontos restantes são obtidos pela seguinte relação:

$$P_n = P_0 + c_s e_n \quad (2.21)$$

Onde c_s é a constante de escala, e_n representa o número n de vetores unitários e P_n são os pontos restantes da geometria escolhida calculados pelo algoritmo. Assim, P_0, P_i , com $i = 1..n$, até P_n , são os pontos de $N + 1$ no espaço dimensional definindo um simplex. Considerando a minimização da função objetivo (FO) para o método de Nelder-Mead, os valores de P_n podem representar os valores mínimos locais ou

globais da FO , somente após a sua convergência. Na Figura 2.5, está representado um exemplo do simplex com geometria de um triângulo em três dimensões.

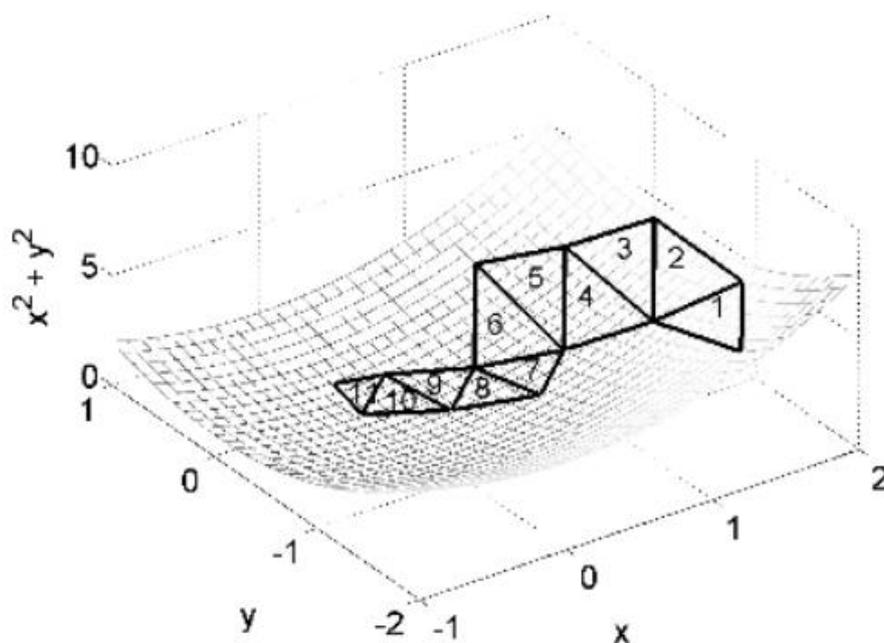


Figura 2.5: Exemplo de um simplex com geometria triangular em três dimensões. Adaptado de Haupt e Haupt (2004).

Na figura acima, a etapa 1 até 2 representa a expansão dos pontos P_n , da etapa 2 até 6 é representado a reflexão desses pontos, na etapa 6 para 7 é obtido a contração dos pontos e da etapa 7 até 11 novamente é obtido a reflexão dos pontos.

Método enxame de partículas - PSO

Algoritmos heurísticos são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca. Com isso, poderá aumentar a probabilidade de encontrar o valor ótimo global da função objetivo, consequentemente aumentando o custo computacional (SCHWAAB, 2005; KENNEDY; EBERHART, 1995; HAUPT; HAUPT, 2004).

O método heurístico PSO (*Particle Swarm Optimization*) ou também conhecido

como método de otimização enxame de partículas foi proposto por Kennedy e Eberhart (1995). O método PSO não necessita de estimativa inicial, e assim como o método NM também não utiliza o cálculo de derivadas. Além disto, o método tem características de busca pelo ótimo global da função objetivo.

De acordo Schwaab (2005 apud KENNEDY; EBERHART, 1995) e Ravindran et al. (2006) neste método a busca pelo valor ótimo da função objetivo é realizado através da troca de informações entre os elementos do grupo (partículas). Cada movimento da partícula em cada iteração corresponde à soma de três termos: o primeiro é referente à inércia da partícula (como essa partícula se move), o segundo é relativo à atração da partícula ao melhor ponto encontrado, e o terceiro relativo à atração da partícula ao melhor ponto já encontrado. Através das definições citadas, Haupt e Haupt (2004) demonstram que o método proposto por Kennedy e Eberhart (1995) para as equações da velocidade (ν) e da posição no espaço de busca (p).

Cada partícula sofre a influência do melhor ponto encontrado por ela mas também das partículas vizinhas, não somente pelo melhor valor de todo o enxame (KENNEDY; EBERHART, 1995). Com isso é proposto por Shi e Eberhart (1998a), Shi e Eberhart (1998b) a introdução de um novo parâmetro no método de Kennedy e Eberhart (1995), denominado de peso de inércia (w), ponderando a velocidade prévia da partícula conforme a equação:

$$\nu_{m,n}^{new} = w\nu_{m,n}^{old} + c_1r_1 (p_{m,n}^{local\ best} - p_{m,n}^{old}) + c_2r_2 (p_{m,n}^{global\ best} - p_{m,n}^{old}) \quad (2.22)$$

$$p_{m,n}^{new} = p_{m,n}^{old} + \nu_{m,n}^{new} \quad (2.23)$$

Na Equação 2.22 os parâmetros internos são representados por c_1 e c_2 , constantes denominadas de parâmetros cognitivo e social respectivamente, r_1 e r_2 , $\nu_{m,n}^{old}$ e $\nu_{m,n}^{new}$ são a antiga e nova velocidade das partículas, $p_{m,n}^{local\ best}$ e $p_{m,n}^{global\ best}$ são os melhores valores da função objetivo local e global, respectivamente, encontrados pelas partículas. Na Equação 2.23 temos que $p_{m,n}^{old}$ é o valor local e $p_{m,n}^{new}$ o valor global da função objetivo.

O papel do peso de inércia w , também representando um parâmetro interno, é balancear o caráter local e global dessa busca, este peso pode ser constante ou uma função do tempo (iterações) positiva linear ou não linear.

Com isso, Shi e Eberhart (1998a), Shi e Eberhart (1998b) avaliaram que se o número de iterações necessárias aumenta para atingir um valor mínimo, o valor de w aumentará. Com isso, conseqüentemente o valor mínimo de busca global ($p_{m,n}^{new}$) também aumentará. Quando o número de iterações diminuiu, o número de falhas e o caráter de busca local ($p_{m,n}^{local\ best}$) aumentam. Propuseram então que o valor de w deve diminuir linearmente entre 0,9 e 0,4, pois valores inferiores a 0,4 paralisam o enxame de partículas rapidamente, enquanto que valores superiores a 0,9 causam uma explosão das partículas. Avaliando a convergência das partículas, através de resultados da teoria de sistemas dinâmicos, Trelea (2003) mostrou que para valores de w menores que 1, o conjunto de partículas sempre converge, obtendo uma busca global da função objetivo.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de cálculo dos parâmetros operacionais, das misturas de aminas, das otimizações do custo das misturas com a aplicação dos métodos de otimização NM e PSO na busca do mínimo local ou global da função objetivo. Onde o objetivo é reduzir o uso de aminas neutralizantes utilizadas no sistema de topo de torres de destilação, através da minização de seu custo, respeitando as restrições de desigualdade operacionais utilizadas.

3.1 Dados de entrada e parâmetros operacionais

Para uma melhor compreensão de como foram obtidos os parâmetros operacionais, segue abaixo explicações referentes aos dados de entrada e de como esses parâmetros operacionais foram calculados, respectivamente.

Os dados de entrada utilizados neste trabalho são similares aos tipicamente encontrados em refinarias brasileiras. Esses dados são inseridos pelo usuário no *software* de monitoramento de sistema de topo onde são calculados os parâmetros operacionais desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do sul (UFRGS).

Na Figura 3.1, está representado um esquema simplificado dos campos (dados de entrada) no *software* desenvolvido junto a representação esquemática da torre de destilação.

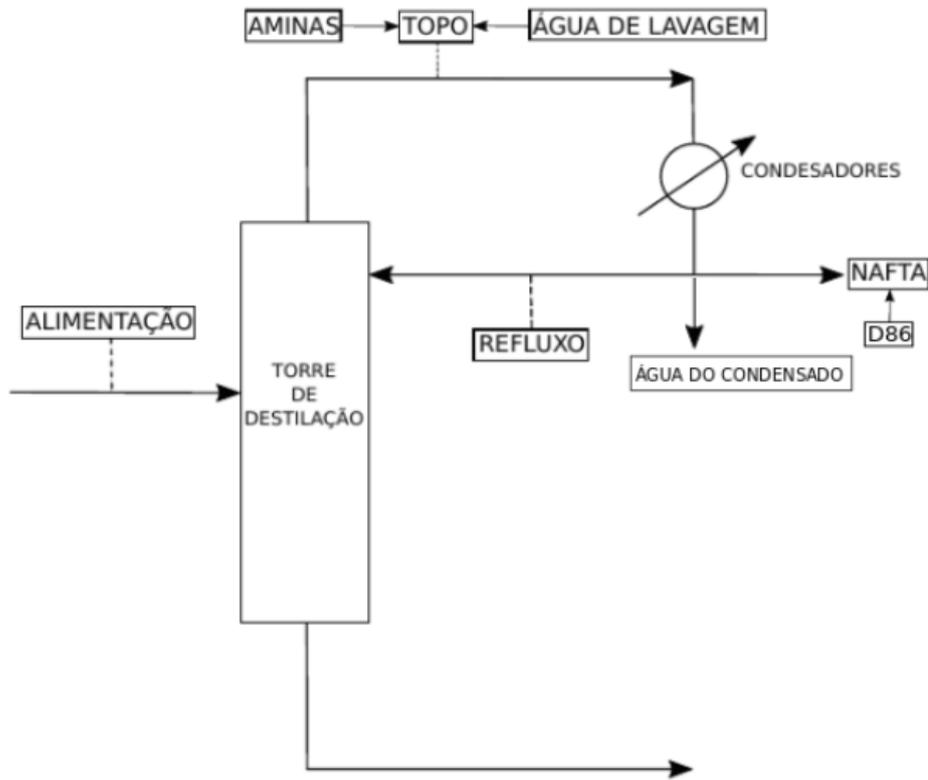


Figura 3.1: Esquema representativo dos campos do *software* de monitoramento de sistema de topo de torres de destilação atmosférica.

Os campos presentes na Figura 3.1, estão representados na Figura 3.2, respectivamente, através dos seguintes itens: “Alimentação” (*Feed*) onde estão presentes os dados de vazão volumétrica de pretróleo (m^3/h) e a quantidade de água (%) alimentando a torre de destilação. No “Topo” (*Overhead*) estão presentes os dados de pressão e temperatura do sistema. Uma parte da “água de lavagem” representa água condensada que é reciclada (quando presente). No vaso de condensado (*Overhead Condensed Vessel*) está a temperatura da água na fase vapor ($^{\circ}\text{C}$), as concentrações (ppm) das espécies químicas: cloretos, sulfetos, amônia, ácidos carboxílicos e o excesso de água no processo (ton/h). Nas “aminas” (*Cold Top*) estão presentes o fluxo total (L/h) e o custo por hora ($(\text{US}\$)/\text{h}$) de aminas, utilizadas no sistema. Dados do subproduto “nafta” (*Naphtha Product*) apresentam vazão volumétrica (m^3/h), massa específica (kg/L) e pressão de operação (kgf/cm^2). Dados da curva de destilação da nafta, utilizando o método ASTM “D86” (*Naphtha Overhead*), apresentam frações de líquido vaporizadas em porcentagem volumétrica (%) com suas respectivas temperaturas ($^{\circ}\text{C}$). No “refluxo” (*Feed - Reflux*) está presente o dado de sua vazão volumétrica (m^3/h).

A Figura 3.2, apresenta o *software* de monitoramento de sistema de topo com os dados do processo. Com o propósito de calcular os parâmetros operacionais através dos dados de entrada que são fornecidos pelo usuário essa interface é dividida em: dados de entrada presentes com os campos (*Feed, Overhead, Overhead Condensed Vessel, Cold Top, Naphtha Product, Naphtha Overhead*) e com os parâmetros operacionais (*Results*).

AMINE(%)	COST/ton (US\$)
NH3	430
MOPA	3100
MEA	1700
DMEA	1.0E10
NMM	3910
TMA	887
EDA	1730
PYRID	2400
FLOW L/h	1.267

Percentage	Temperature (°C)
0%	29.00
10%	50.70
30%	68.40
50%	82.00
70%	92.30
90%	107.20
100%	121.00

Parameter	Value	Unit
Washing Water Flow	11.55	m³/h
Water Dew Point	98.36	°C
Salt Point	91.79	°C
Neutral/HCL Molar	1.40268	
Cost (US\$/h)	1.8984	
Cost/Mol HCL	-	
pH Dew Water	3.0079	
pH OVHD Accum	6.500	

Parameter	Value	Unit
Feed	1000.00	m³/h
Water	0.00	%
Total Steam	2.46	ton/h
Reflux	50.67	m³/h

Parameter	Value	Unit
Temperature	50.00	°C
Chlorides	122.00	ppm
Ammonia	0.00	ppm
Remaining Water	5.0	ton/h
H2S	13.00	ppm
CH3COOH	23.00	ppm

Figura 3.2: Interface do *software* de monitoramento de sistemas de topo de torres de destilação desenvolvida pelo LVPP.

A principal função desse *software*, juntamente com a aplicação dos dados de entrada citados, é monitorar sistemas de topo de torres de destilação. Esse monitoramento consiste na verificação dos resultados dos parâmetros operacionais calculados.

Na Figura 3.2, estão representados os seguintes parâmetros operacionais calculados: vazão de água (*WASHING WATER FLOW*), temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água (*WATER DEW POINT*), temperatura de formação de sal (*SALT POINT*), neutralizante (*NEUTRAL/HCL MOLAR*), custo por hora de aminas (*COST (US\$/h)*), pH da água (*pH DEW WATER*) e pH do vaso de condensado (*pH OVHD ACCUM*).

3.2 Cálculo dos parâmetros operacionais

Conforme discutido anteriormente, um pH adequado da fase aquosa é crucial para reduzir os efeitos de corrosão. Neste trabalho, o pH da fase aquosa no recipiente de destilado será utilizado como parâmetro. Serão também considerados dois outros parâmetros: a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água e a temperatura de formação do sal.

Com a implementação dos parâmetros operacionais no *software* de monitoramento, os mesmos foram calculados com os dados de entrada inseridos. Para auxiliar na realização dos cálculos desses parâmetros, o *software* apresentou implementações de bibliotecas prontas como: pacotes dos métodos de otimização NM e PSO, e pacotes termodinâmicos.

Além da amônia (NH_3), a implementação também suporta a sua mistura com as seguintes aminas: 3-Metoxipropilamina (MOPA), Monoetanolamina (MEA), Trimetilamina (TMA), Etilenodiamina (EDA), Piridina (PYRID), N-Metilmorfolina (NMM). Além do cálculo dos parâmetros operacionais, dado o custo de cada amina, o *software* também pode calcular o custo operacional atual para a mistura neutralizante atualmente selecionada. Finalmente, dadas as condições operacionais, o código pode otimizar a composição da mistura de neutralização para obter o custo operacional mínimo através da otimização.

Durante o passo de otimização, as seguintes restrições de desigualdade devem ser respeitadas: o pH do vaso de condensado deve ser superior ou igual a 6,5, a temperatura de formação de sal deve ser menor do que a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água.

Temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água

O ponto de orvalho do vapor d'água pode ser calculado pela sua pressão parcial em relação à sua pressão de saturação (MCLAUGHLIN; WU, 1997), a partir da lei

Raoult modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.1)$$

A fase líquida aquosa (se presente) foi considerada como água pura. Assim, o produto $x_i \gamma_i$ reduz para 1, resultando em água simplesmente:

$$P_{H_2O}^{sat} = y_{H_2O} P \quad (3.2)$$

Assim, a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água $T = T_{gua}$ pode ser calculado para determinadas condições operacionais (P e y_{H_2O}) usando uma correlação dependente da temperatura para $P_{H_2O}^{sat}$. Neste trabalho, a equação de Antoine foi usada:

$$\ln(P^{sat}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.3)$$

Onde A, B e C são constantes empíricas da equação de Antoine para a água.

Temperatura de formação de sal

As aminas também podem formar sais de cloridrato. A temperatura de formação de sais serão exemplificados nesta seção usando cloridrato de amônio, como se segue:



Novamente, assumindo que a fase sólida é pura e que a fase de vapor é um gás ideal (baixas pressões), a constante de equilíbrio pode estar relacionada às pressões parciais por:

$$K_1(T) = P_{NH_3} P_{HCl} \quad (3.4)$$

Onde $K_1(T)$ é a constante de equilíbrio, $P_{NH_3} = P y_{NH_3}$ e $P_{HCl} = P y_{HCl}$ são as pressões parciais das respectivas espécies. Através da Equação 3.4 é possível representar as constantes de equilíbrio através das frações molares e pressão total do sistema (MCLAUGHLIN; WU, 1997):

$$K_1(T) = P^2 y_{NH_3} y_{HCl} \quad (3.5)$$

Onde y_{NH_3} e y_{HCl} são as frações molares de suas substâncias químicas. Levando novamente NH_4Cl como exemplo, a constante de equilíbrio pode ser obtida com base em dados de pressão de sublimação de sal puro. Quando o sal puro sublima o vapor será uma mistura equimolar de NH_3 e HCl com $y_{\text{NH}_3} = y_{\text{HCl}} = 0,5$. Assim, a Equação 3.5 reduz-se simplesmente a:

$$K_1(T) = 0,25P_{\text{subl}}^2 \quad (3.6)$$

Onde P_{subl} é a pressão de sublimação do sal, sendo função da temperatura somente. A constante de equilíbrio determinada pela Equação 3.6 também pode ser traduzida para a energia livre de Gibbs de reação da seguinte forma:

$$\ln K_1(T_2) = \ln K_1(T_1) - \frac{\Delta h_{\text{rxn}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.7)$$

Assim, a temperatura de formação de sal é $T_2 = T_{\text{sal}}$. Utilizando dados P_{subl} dos sais de amina é possível determinar $\Delta g_{\text{rxn}}^\circ$ e $\Delta h_{\text{rxn}}^\circ$. Para obter $\Delta h_{\text{rxn}}^\circ$, dados de pressão de sublimação em pelo menos duas temperaturas diferentes são necessários. Para algumas aminas dados de apenas uma temperatura está disponível na literatura, tornando impossível determinar o valor da entalpia de sublimação através da pressão. No entanto, estes dados de entalpia são geralmente muito semelhantes para diferentes aminas, o valor relativo ao NH_4Cl de $\Delta h_{\text{rxn}}^\circ = 176,340\text{kJ/mol}$ (CALLANAN E; SMITH, 1971) foi assumido para todas as aminas neste trabalho, com exceção do sal de EDA. Como o sal da EDA contém-se 2 HCl , então a aproximação de $\Delta h_{\text{rxn}}^\circ = 352,680\text{kJ/mol}$ foi assumida. Os dados necessários para as aminas investigadas, assim como suas constantes de dissociação (pK_a) estão listados na Tabela 3.1.

Cálculo pH da água

O cálculo do pH da água inicia-se através do conceito de ionização da água em fase líquida, que está representada através da reação:



é possível representar a reação acima em termos de sua constante de equilíbrio:

$$K_{a,W} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{W}}} = \frac{M_{\text{H}^+} M_{\text{OH}^-}}{M} \quad (3.8)$$

Tabela 3.1: Constantes de equilíbrio de formação de sal e dados de pKa para amônia e aminas estudadas.

Sais de Amina	P_{subl} (Pa)	Δg_{rxn}° (KJ/mol)	Temp. Ref.(K)	pK _a
NH ₃ -HCl	0,0021[6]	91,42	298,15	9,21[1]
MOPA-HCl	1,0700[8]	75,19	372,04	10,33[2]
MEA-HCl	1,0700[8]	75,19	372,04	9,44[3]
NMM-HCl	0,9380[5]	77,04	377,59	7,14[5]
TMA-HCl	70,0000[9]	52,93	400,00	9,76[1]
EDA-HCl	0,0038[5]	175,62	380,37	10,70[5]
PYRID-HCl	45,6000[5]	52,66	377,59	5,25[5]

[1](HALLJR, 1957),[2](BROWN et al., 1971),[3](HAMBORG; VERSTEEG, 2009)
 [4](LITTEL et al., 1990),[5](LEHRER; EDMONDSON, 1993),
 [6](CALLANAN E; SMITH, 1971),[7](SWIFT JR.; HOCHANADEL, 1945)
 [8](FEARNSIDE; MURPHY, 1998),[9](BELUSSO et al., 2017)

onde $K_{a,W}$ é a constante de equilíbrio da água, a_i são representações iônicas da solução e podem ser demonstradas em função de concentrações molares (M_i) das espécies presentes. Com $K_{a,W}$ é possível calcular a constante de dissociação ($pK_{a,W}$):

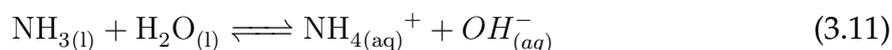
$$pK_{a,W} = -\log(K_{a,W}) \quad (3.9)$$

De forma semelhante, o pH é definido como:

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (3.10)$$

Cálculo pH da mistura no vaso de condensado

O pH da mistura no vaso condensado representa o cálculo da acidez do condensado composto por: água, aminas e espécies ácidas. Assim, este pH pode ser calculado através de reações simultâneas de base ácida de todas as espécies presentes. Para as bases, tomando o NH₃ como exemplo:



Para os ácidos, tomando HCl como exemplo:



Cada uma dessas reações terá uma constante de equilíbrio associada. Um conjunto de equações envolvendo todos os ácidos e bases presentes na solução deve ser resolvido simultaneamente para determinar a concentração de $H_{(aq)}^+$. Assim, a relação para calcular o pH foi através da Equação 3.10.

3.3 Aplicação dos métodos de otimização

Nesta seção serão apresentados como os métodos de otimização foram aplicados e implementados no *software* do monitoramento de sistemas de topo de torres de destilação atmosférica incluindo a aplicação das restrições de desigualdade. Ambos os métodos de otimização NM e PSO foram aplicados com o número de variáveis multi-variáveis e com caráter de busca direta da função objetivo.

Aplicação das restrições de otimização

As restrições de desigualdade foram aplicadas na função objetivo através dos parâmetros operacionais calculados do sistema de topo de torres de destilação, entre eles estão: a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água, a temperatura de formação de sal, e o pH do vaso de condensado.

A primeira restrição de desigualdade aplicada é referente ao pH do vaso de condensado ($pH_{ovhd} > 6,5$) na condição de que seu valor ótimo de 6,5 em sistemas de topo é satisfeito. Caso contrário, o pH é recalculado até que valor ótimo seja atingido (GUTZEIT, 2006).

A segunda restrição de desigualdade é referente as temperaturas de ponto de orvalho do vapor d'água e de formação de sal. Onde a temperatura de formação de sal tem que ser menor que o ponto de orvalho do vapor d'água ($T_{sal} < T_{gua}$). Assim, ocorre a precipitação dos sais em equipamentos e tubulações, porém sem sua incrustação. A não deposição dos sais ocorre devido à temperatura de orvalho do vapor d'água ser maior que a de formação de sal para que a água na fase líquida arraste os sais ainda na fase vapor. Caso essa condição não seja atendida, ocorrerá à precipitação dos sais com incrustação em tubulações e equipamentos do sistema de topo desencadeando um processo corrosivo (VALENZUELA; DEWAN, 1999). Assim, como na primeira restrição caso a condição não for satisfeita, o algoritmo recalcula até se atingir o valor desejado.

Portanto, as restrições de desigualdade citadas acima, foram implementadas nos

métodos numéricos utilizados. Na Figura 3.4, está representado a lógica de programação referente as restrições implementadas no *software* de monitoramento.

Aplicação do método NM

O método NM foi implementado computacionalmente no *software* de monitoramento de sistemas de topo de torre de destilação. Como esse método apresenta estimativa inicial foi então aplicada a seguinte relação:

$$x_1[i] = 0,8989x_0[i] + 0,04899 \quad (3.13)$$

Onde $x_1[i]$ representa a estimativa inicial dada pelos pontos (P_0) da Equação 2.21, sendo dependente de $x_0[i]$ que é o somatório das frações volumétricas do fluxo total de aminas. A tolerância de convergência desse método representada pelo limites inferior e superior da região de busca da função objetivo (FO) é de 0 a 10 L/h do fluxo total de aminas adicionadas no processo. Segue a relação da FO abaixo:

$$FO = \sum_{i=1}^i CA_i FA_i + Penalizações \quad (3.14)$$

Onde CA_i é o custo por litro de cada amina neutralizante utilizada e FA_i é o fluxo por hora dessas aminas. O termo “*Penalizações*” na Equação 3.14, referem-se a aplicação de penalidades na FO (custo/h), através de funções quadráticas caso as restrições de desigualdade de otimização impostas não fossem satisfeitas. Segue abaixo, as penalizações aplicadas de acordo com as restrições de temperatura e pH, respectivamente:

$$custo = \sum 10^5 (T_{sal} - T_{agua})(T_{sal} - T_{agua}) \quad (3.15)$$

$$custo = \sum 10^5 (pH_{ovhd} - 6,49)(pH_{ovhd} - 6,49) \quad (3.16)$$

Na Equação 3.15, a penalização da FO , através de funções quadráticas das temperaturas: de orvalho do vapor d’água (T_{agua}) e de formação de sal (T_{sal}) foi aplicada caso a restrição de desigualdade ($T_{sal} < T_{agua}$) não fosse satisfeita. Na Equação 3.16, a penalização da FO , é referente as funções quadráticas do pH do vaso de condensado

(pH_{ovhd}), também sendo aplicada caso a restrição de desigualdade ($pH_{ovhd} > 6,5$) não fosse satisfeita.

Aplicação do método PSO

O método PSO, assim como o NM, também foi implementando computacionalmente no *software* de monitoramento de sistemas de topo. Considerando a minimização da função objetivo (FO), assim $p_{m,n}^{new}$ da Equação 2.23 é o valor mínimo global dessa função, conforme Equação 3.14. Como o método PSO não necessita de estimativa inicial, apresenta parâmetros utilizados em seus cálculos, conforme a tabela abaixo:

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados no método de otimização PSO.

Parâmetros	Sigla	Valores
Número de simulações	n_s	1
Número de iterações	n_i	250
Número de partículas	n_p	50
Peso da inércia anterior da partícula na iteração final	w_1	0.0
Peso da inércia anterior da partícula na iteração inicial	w_2	0.9
A melhor posição da partícula	c_1	1.70
A melhor posição de qualquer partícula em enxame	c_2	0.72
Limite da região de busca da função objetivo	—	0 - 10

Alguns dos parâmetros contidos na Tabela 3.2, estão presentes na equação Equação 2.22 da seção Capítulo 2. Entre eles, estão: c_1 e c_2 que podem também ser denominados de parâmetros internos. A região de busca da função objetivo refere-se a localização do máximo e mínimo dessa função.

3.4 Cálculo das misturas de aminas

Com os dados de entrada de cada caso estudado, inserido pelo usuário, foram calculados os parâmetros operacionais através do *software* de monitoramento de sistemas de topo. Inicialmente, o fluxo de aminas para cada mistura foi de 1 L/h. Como dados de entrada, as duas misturas de aminas foram escolhidas conforme as mesmas restrições de otimização de temperatura e pH fossem satisfeitas. No cálculo dessas

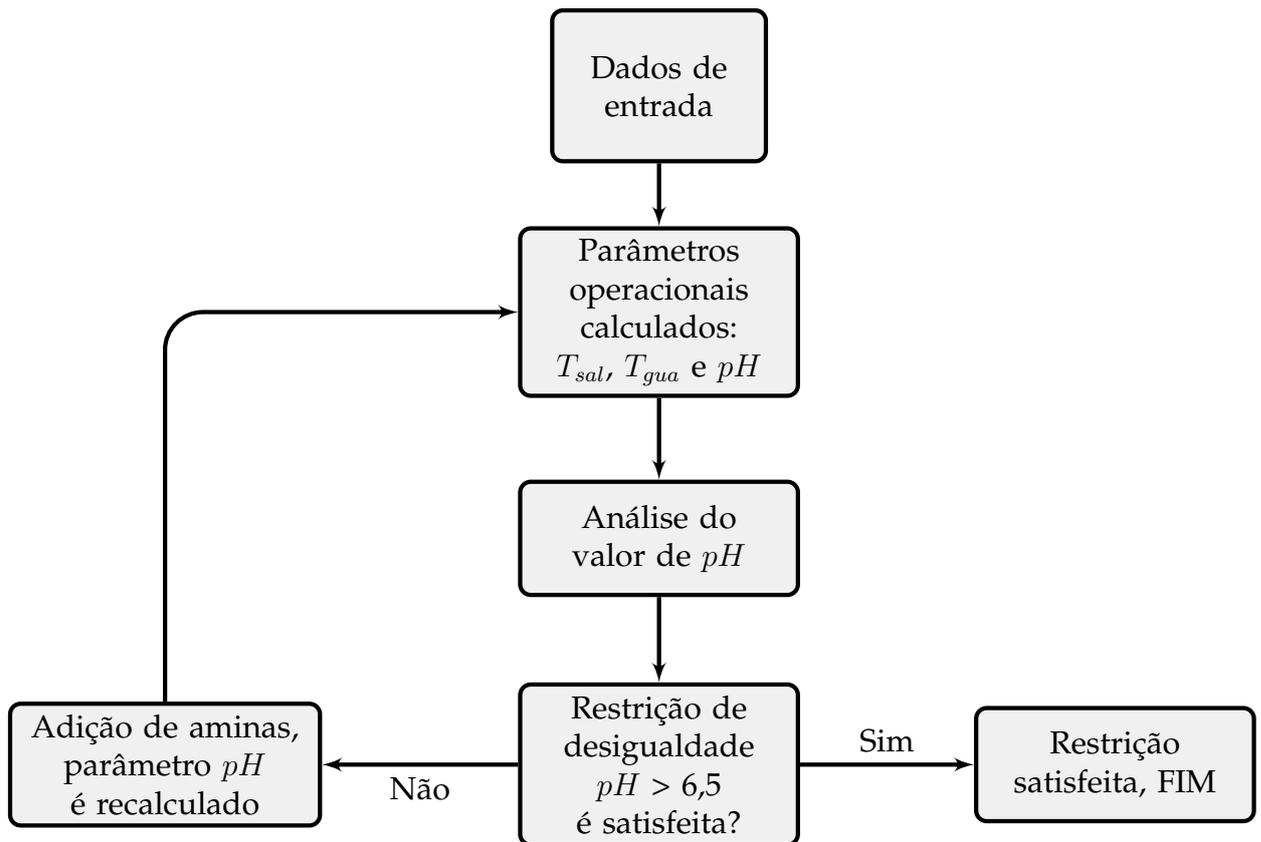


Figura 3.3: Fluxograma representativo da lógica de programação do ajuste do pH da mistura do vaso de condensado para atingir a condição ótima.

misturas foi observado que só a restrição de $(T_{sal} < T_{gua})$ era satisfeita. Através da Figura 3.4, está representado a lógica de programação do algoritmo que ajusta o pH do vaso de condensado para o valor ótimo 6,5.

De acordo com a figura Figura 3.4, foi implementado um algoritmo nesse *software* que toda vez que a mistura calculada não atende-se a a restrição de desigualdade de pH, o seu valor seria recalculado e ajustado com adição de aminas através do aumento do fluxo dessa mistura no processo. Quando todas as restrições foram satisfeitas, o cálculo de cada mistura estava finalizado. Portanto, as misturas 1 e 2, calculadas e presentes na seção Capítulo 4, de valores e tipos diferentes foram escolhidas com o intuito de satisfazer as restrições de desigualdade impostas na otimização.

3.5 Cálculo das otimizações dos custos das misturas

Para o cálculo das otimizações dos custos das misturas de aminas, primeiramente foi utilizado os valores calculados das misturas conforme a seção Seção 3.4. Os métodos numéricos NM e PSO utilizados foram aplicados a um problema do presente trabalho que apresentou o número de variáveis multivariáveis e de caráter de busca direta da função objetivo. As misturas de aminas foram utilizadas como estimativa inicial nas otimizações utilizando o método NM. Como o método PSO não necessita de estimativa inicial, qualquer estimativa de entrada não afetaria o método de busca. Na Figura 3.4, está representado um esquema da lógico de programação da otimização do custo das misturas de aminas.

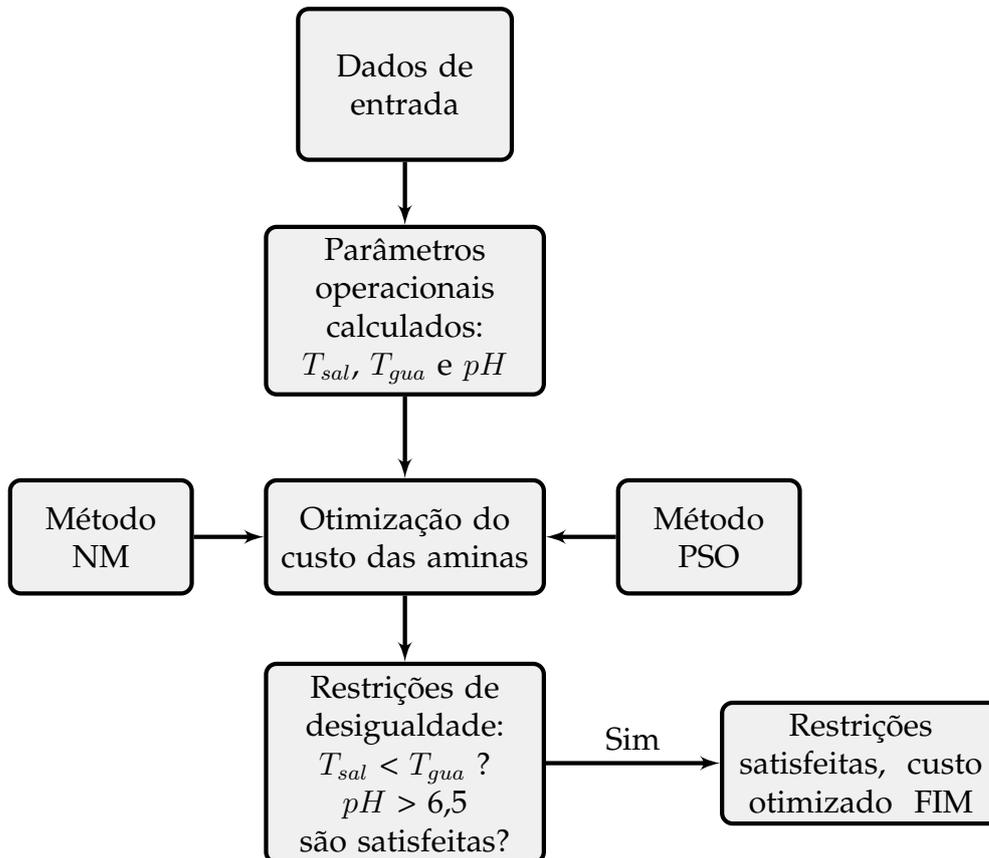


Figura 3.4: Fluxograma representativo da lógica de programação de otimização do custo de aminas.

Como todas as misturas apresentaram as restrições de otimização satisfeitas, isso permitiu o otimizador de buscar os valores mínimos globais e locais da função objetivo, aumentando assim a probabilidade de busca dessa função dentro do seu limite. Finalizando, as otimizações 1 e 2 do Seção 3.4, são referentes aos valores minimizados dos custos das respectivas misturas. Ambas otimizações citadas são realizadas utilizando o método numérico NM. Na otimização 3, foram utilizadas as misturas 1 e 2 aplicadas no método PSO. Nos resultados está somente um resultado dessa otimização, isso ocorreu devido ambas otimizações apresentarem os mesmos valores devido apresentar caráter de busca global da função objetivo.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os dados de custo por tonelada de cada amina, suas propriedades: temperatura, massa específica e volume calculados, e os custos otimizados das misturas de aminas estudadas em quatro casos. Cada caso estudado apresenta diferentes dados de entrada similares aos observados em refinarias brasileiras inseridos no *software* de monitoramento de sistemas de topo. Assim, através dos métodos de otimização implementados no *software* foram calculados os custos otimizados das misturas de aminas.

4.1 Custo das aminas

Na Tabela Tabela 4.1, estão presentes os dados de custo por tonelada (US\$/ton) de cada amina utilizada neste trabalho. Esses dados foram utilizados para o cálculo do custo total (US\$/h) da mistura de aminas utilizadas nos casos estudados.

Tabela 4.1: Custo por tonelada de aminas.

Molécula	Nomenclatura	Sigla	US\$/ton	Referência
NH ₃	Amônia	NH ₃	430,00	(ALIBABA.COM, 2016)
C ₄ H ₁₁ NO	3-Metoxipropilamina	MOPA	3100,00	(Focus Technology Co., 2016)
C ₂ H ₇ NO	Monoetanolamina	MEA	1700,00	(ALIBABA.COM, 2016)
C ₅ H ₁₁ NO	N-Metilmorfolina	NMM	3910,00	(MOLBASE, 2016)
C ₃ H ₉ N	Trimetilamina	TMA	887,00	(MOLBASE, 2016)
C ₂ H ₈ N ₂	Etilenodiamina	EDA	1730,00	(Focus Technology Co., 2016)
C ₅ H ₅ N	Piridina	PYRID	2400,00	(ALIBABA.COM, 2016)

Cabe salientar que apenas os custos relativos entre as aminas listadas em Tabela 4.1 são relevantes. Além disso, estes custos podem ser atualizados para regiões geográficas específicas e o ponto ótimo recalculado.

4.2 Propriedades das aminas

Na Tabela 4.2, estão presentes os dados de temperatura (T) e massa específica (ρ).

Tabela 4.2: Propriedades das aminas.

Molécula	Nomenclatura	Sigla	$T(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{kg/L})$	Referência
NH_3	Amônia	NH_3	20,00	0,900	(SIGMA, 2016)
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$	3-Metoxipropilamina	MOPA	25,00	0,874	(SIGMA, 2016)
$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	Monoetanolamina	MEA	25,00	1,012	(SIGMA, 2016)
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$	N-Metilmorfolina	NMM	25,00	0,920	(SIGMA, 2016)
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	Trimetilamina	TMA	20,00	0,630	(SIGMA, 2016)
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Etilenodiamina	EDA	25,00	0,899	(SIGMA, 2016)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridina	PYRID	25,00	0,978	(SIGMA, 2016)

Com os dados da Tabela 4.2 de cada amina foram calculados seus respectivos volumes (V) através da relação de massa específica (FOX et al., 2010). Nesse trabalho, foi considerado que todas as aminas da Tabela 4.2 são adicionadas no sistema de topo de torres de destilação, com suas respectivas temperaturas fixas, não alterando assim suas massas específicas. Assim, os volumes calculados estão presentes na tabela abaixo.

Tabela 4.3: Volume calculado das aminas.

Molécula	Nomenclatura	Sigla	Volume(L)
NH_3	Amônia	NH_3	1111,11
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$	3-Metoxipropilamina	MOPA	1144,16
$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	Monoetanolamina	MEA	988,14
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$	N-Metilmorfolina	NMM	1086,96
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	Trimetilamina	TMA	1587,30
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Etilenodiamina	EDA	1112,35
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridina	PYRID	1022,49

O custo de cada amina na Tabela 4.1 foi dado em (US\$/ton), por isso houve a necessidade em calcular o volume de cada uma delas, para assim converter essa unidade para (US\$/L) do custo CA_i , pois FA_i apresenta unidade em (L/h) e a função objetivo ($FO = \sum_{i=1}^i CA_i FA_i$) em (US\$/h).

Cada amina presente na Tabela 4.3 apresenta características similares referente ao estado físico que é sólido, exceto o TMA que geralmente é adicionado no topo das torres de destilação geralmente em solução aquosa ou em fase gasosa (LEHRER; EDMONDSON, 1993).

O TMA é uma exceção comparado ao restante das aminas por apresentar um ponto de fusão muito baixo vaporizando a baixas temperaturas. Portanto, necessita ser armazenado somente em solução aquosa para que na temperatura de operação do sistema de topo vaporize a uma temperatura mais elevada que seu ponto de ebulição (FELSING; PHILLIPS, 1936).

4.3 Cuvas de destilação da nafta

As frações volumétricas da nafta com suas respectivas temperaturas foram inseridas como dados de entrada no *software* de monitoramento de sistemas de topo de torre de destilação da Figura 3.2. Assim, os dados de pressão e temperatura também foram utilizados como dados de entrada no *software* para o cálculo dos parâmetros operacionais.

Na Figura 4.1, estão representadas as curvas de destilação de cada um dos casos estudados. É possível observar que as curvas de destilação da nafta para os Casos 2 e 4 são iguais pelo fato de que apresentam valores de mesma procedência. Portanto, os Casos 1 e 3 apresentam valores diferentes para as curvas de nafta, devido apresentarem procedências diferentes. No Caso 1, as frações volúmetricas de nafta são obtidas à temperaturas mais altas que nos Casos 2, 3 e 4 até 0,5%. Com as frações citadas acima, o Caso 1 apresenta temperatura inferior aos outros três Casos. O comportamento dessas frações de nafta podem mudar conforme as temperaturas e pressões de topo da torre de destilação atmosférica são alterados.

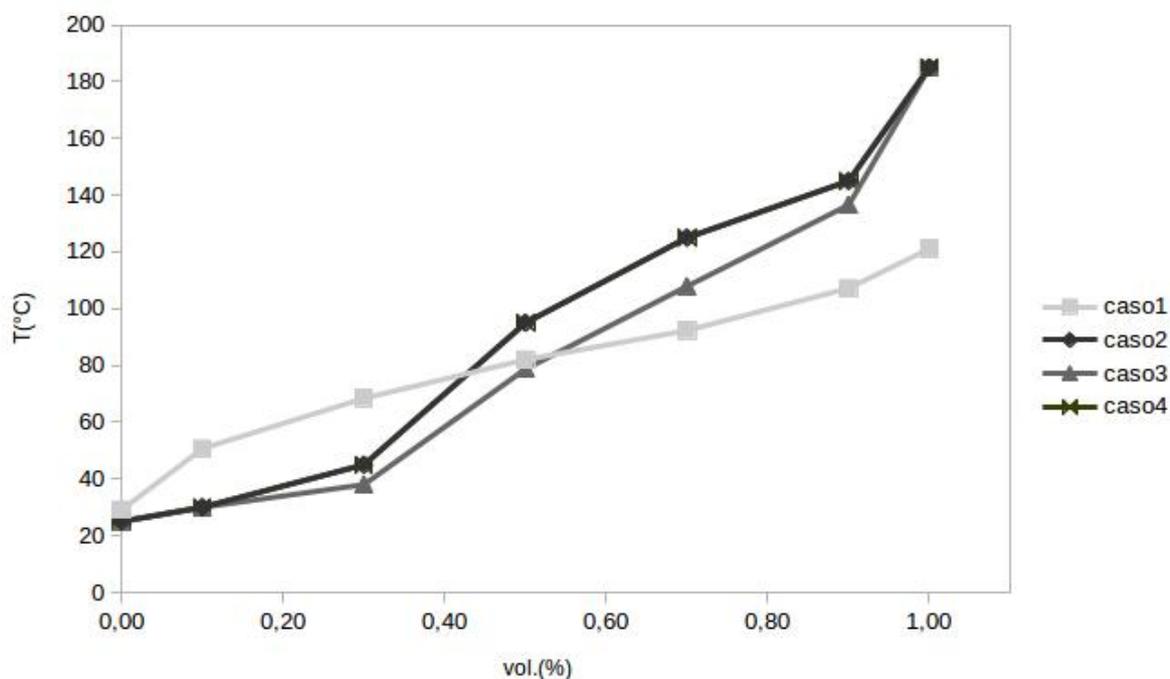


Figura 4.1: Curvas de destilação da nafta dos casos estudados.

4.4 Casos estudados

Nos quatro casos estudados neste trabalho, individualmente são detalhadas suas principais características através dos seus dados de entrada, para realização dos cálculos das misturas e das otimizações do custo dessas misturas.

Caso 1

O Caso 1 é de interesse por caracterizar-se com uma alta concentração de cloretos (HCl ligado a um composto orgânico) e considerável concentração de sulfetos e ácidos orgânicos no vaso de condensado, porém à ausência de amônia (NH_3). Com isso, não há a formação do sal NH_4Cl , apenas de outros sais a não ser que NH_3 seja utilizado como neutralizante na mistura. Com 122 ppm de cloretos, 13 ppm de sulfetos e 23 ppm de ácidos orgânicos na mistura do vaso, a tendência de formação de sais e sem a presença de amônia proveniente de outras fontes. Como o sistema não apresentou amônia e sim uma considerável quantidade de espécies ácidas: cloretos, sulfetos e ácidos orgânicos foi necessário um fluxo maior de aminas.

Caso 2

A grande particularidade que caracteriza o Caso 2 é a menor quantidade de cloretos, sulfetos e ácidos orgânicos que no Caso 1, porém uma concentração muito maior de amônia. Nesse caso, ocorrerá a formação do sal NH_4Cl devido a presença de NH_3 e HCl e de outros sais provenientes de sulfetos e ácidos orgânicos mesmo sem a adição de neutralizantes de outras fontes. A concentração de 47 ppm de cloretos, 6 ppm de sulfetos e 15 ppm de ácidos orgânicos na mistura a tendência de formação de sais, porém com a presença de amônia. Como o sistema apresentou maior concentração de amônia e menor concentração das espécies ácidas que no caso anterior foi necessário um fluxo menor de aminas.

Caso 3

O Caso 3 é estudo característico e interessante por apresentar uma menor concentração de cloretos e ácidos orgânicos e uma maior concentração de amônia no vaso de condensado comparados ao Caso 1. Incomum aos Casos 1 e 3, apresentam a mesma concentração de sulfetos. Devido a presença de amônia (NH_3), ocorrerá há a formação do sal NH_4Cl e de outros sais pela presença de espécies ácidas. Com 11 ppm de cloretos, 13 ppm de sulfetos e 5,7 ppm de ácidos orgânicos na mistura, a tendência de formação de sais. Com uma concentração de amônia considerável nesse caso o fluxo de aminas de suas misturas é menor do que no Caso 1. Isto ocorreu pois quanto maior a concentração de amônia no sistema, menor o fluxo de aminas neutralizantes necessário.

Caso 4

Os dados de entrada do Caso 4 são os mesmos do Caso 2, porém a diferença entre os casos é que no Caso 4 o vaso de condensado não apresenta concentração de amônia na água vaporizada 0 ppm. Contudo, apresenta concentrações consideráveis de cloretos 47 ppm, sulfetos 6 ppm e de ácidos orgânicos 15 ppm na mistura. Essas concentrações de espécies ácidas podem ocasionar o aumento na formação de sais. As

explicações citadas caracterizam e interessa a aplicação desse caso. Foram calculados os parâmetros operacionais e os custos otimizados das aminas em cada mistura. Esse caso apresentou duas misturas de aminas escolhidas conforme as condições ótimas de operação citadas nos casos anteriores. Conforme os Casos 1 e 3, também foi realizado a minimização do custo das aminas para todas as misturas no presente caso.

4.5 Otimizações do custo de aminas para o Caso 1

Na Tabela 4.4, estão presentes os dados de entrada do Caso 1, similares aos tipicamente utilizados em refinarias brasileiras, inseridos pelo usuário no *software* de monitoramento de sistemas de topo da Figura 3.2.

Tabela 4.4: Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 1.

Sistema de Topo	Dados	Valor
Alimentação e refluxo	Alimentação (m ³ /h)	1000,00
	Água (%)	0,00
	Vapor total (ton/h)	2,46
	Refluxo (m ³ /h)	50,67
Topo	Temperatura (°C)	105,00
	Pressão Manométrica (kgf/cm ²)	1,90
	Fluxo de aminas (L/h)	1,00
Vaso de Condensado	Temperatura (°C)	50,00
	cloretos (ppm)	122,00
	Amônia (ppm)	0,00
	Água em excesso (ton/h)	5,00
	Sulfetos (ppm)	13,00
	Ácidos orgânicos (ppm)	23,00
Nafta	Vazão (m ³ /h)	16,00
	SG (kg/L)	0,76
Curva de destilação da Nafta (ASTM D86)	T ₀ % (°C)	29,10
	T ₁₀ % (°C)	50,70
	T ₃₀ % (°C)	68,40
	T ₅₀ % (°C)	82,00
	T ₇₀ % (°C)	92,30
	T ₉₀ % (°C)	107,20
	T ₁₀₀ % (°C)	121,00

Com os dados de entrada da Tabela 4.4, foram calculados os parâmetros operacionais e o custo otimizado das aminas neutralizantes utilizadas em cada mistura presentes na Tabela 4.5. Esse caso apresenta duas misturas de aminas diferentes, onde foram impostas duas restrições de desigualdade na função objetivo da otimização como condições ótimas de operação. A primeira condição é que a temperatura de formação de sal deve ser menor que a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água. A segunda condição é que o pH do vaso de condensado deve ser maior ou igual a 6,5. A minimização do custo das aminas em todas as misturas foi gerado através dos cálculos de ambos métodos numéricos de otimização: NM e PSO.

Tabela 4.5: Otimização do custo de amins aplicando os métodos NM e PSO no Caso 1.

	Variáveis de Otimização			Parâmetros Operacionais						
	Amins	Fluxo de amins (L/h)	%	Fluxo de água (m ³ /h)	Temp. de água (°C)	Temp. de sal (°C)	Neutralização HCl molar	pH vaso	Custo (US\$/h)	Tempo de CPU (ms)
Mistura 1	TMA	0,86	50,00	11,55	98,36	91,79	1,402	6,500	2,490	-
	PYRID	0,86	50,00							
	TOTAL	1,72	100,00							
Otimização 1 NM	NH ₃	0,07	5,46	11,55	98,36	91,79	1,402	6,500	1,898	865
	MOPA	0,09	6,93							
	MEA	0,05	4,34							
	TMA	0,50	39,39							
	EDA	0,06	4,48							
	PYRID	0,50	39,40							
	TOTAL	1,27	100,00							
Mistura 2	NH ₃	0,10	5,00	11,55	98,36	95,35	0,823	6,500	1,140	-
	TMA	0,76	40,00							
	PYRID	0,29	15,00							
	WATER	0,76	40,00							
	TOTAL	1,91	100,00							
Otimização 2 NM	NH ₃	0,13	14,30	11,55	98,36	95,35	0,823	6,500	1,028	2117
	NMM	0,04	4,80							
	TMA	0,43	48,50							
	EDA	0,12	13,76							
	PYRID	0,17	18,64							
	TOTAL	0,89	100,00							
Otimização 3 PSO	NMM	0,88	100,00	11,55	98,36	91,79	1,402	6,500	0,341	6927
	TOTAL	0,88	100,00							

As misturas 1 e 2 são quantidades ótimas de aminas utilizadas para satisfazer as condições ótimas de operação citadas, porém apenas a condição de temperatura de formação de sal menor que a de água foi satisfeita. Quando os parâmetros operacionais foram calculados e a condição de pH do vaso de condensado não foi satisfeita o algoritmo implementado recalculou os parâmetros e adicionou mais aminas até que essa condição fosse satisfeita. O resultado das misturas para o pH foi de 6,5, estando dentro das condições ótimas de operação (GUTZEIT, 2006). Portanto, todas as condições foram satisfeitas e o custo das aminas foi calculado.

Os resultados das otimizações 1 e 2 NM apresentaram valores diferentes de custo abaixo dos calculados para as suas misturas. Essa diferença deve-se ao método NM apresentar em seus cálculos valores ótimos locais da função objetivo (Custo - (US\$/h)).

A otimização 3 PSO apresentou os mesmos valores para as duas misturas estudadas. Isso ocorreu devido esse método não necessitar de estimativa inicial e quando calculado gerou o mesmo valor ótimo global da função objetivo para todas as misturas. Esses mesmos valores ótimos calculados da função objetivo ($FO = \sum_{i=1}^i CA_i, FA_i$), podem estar relacionados com a simplicidade dessa função que representa o produto de duas variáveis: o fluxo (FA_i) e o custo (CA_i) total das aminas.

O fluxo total das aminas (L/h) em cada mistura é representado pelo somatório das frações volumétricas (%) de todas as aminas utilizadas. Em todas as otimizações da Tabela 4.5, as simulações apresentaram baixo tempo computacional na ordem de 800 a 2000 milisegundos utilizando o método NM e na ordem de 6900 milisegundos utilizando o método PSO. Assim o método PSO apresenta um tempo computacional maior que o método NM, pois sua função objetivo apresenta característica de busca global aumentando o tempo de simulação. O maior tempo computacional também está relacionado com o número de partículas e iterações do método PSO.

4.6 Otimizações do custo de aminas para o Caso 2

Na Tabela 4.6, estão presentes os dados de entrada que também foram inseridos pelo usuário no *software* de monitoramento de sistemas de topo para o Caso 2.

Tabela 4.6: Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 2.

Sistema de Topo	Dados	Valor
Alimentação e refluxo	Alimentação (m ³ /h)	1000,00
	Água (%)	0,00
	Vapor total (ton/h)	4,00
	Refluxo (m ³ /h)	100,75
Topo	Temperatura (°C)	127,00
	Pressão Manométrica (kgf/cm ²)	1,10
	Fluxo de aminas (L/h)	1,00
Vaso de Condensado	Temperatura (°C)	55,00
	cloretos (ppm)	47,00
	Amônia (ppm)	31,00
	Água em excesso (ton/h)	5,00
	Sulfetos (ppm)	6,00
	Ácidos orgânicos (ppm)	15,00
Nafta	Vazão (m ³ /h)	8,00
	SG (kg/L)	0,69
Curva de destilação da Nafta (ASTM D86)	T _{0%} (°C)	25,00
	T _{10%} (°C)	30,00
	T _{30%} (°C)	45,00
	T _{50%} (°C)	95,00
	T _{70%} (°C)	125,00
	T _{90%} (°C)	145,00
	T _{100%} (°C)	185,00

Com os dados de entrada do Caso 2 foram calculados os parâmetros operacionais e o custo otimizado das aminas neutralizantes utilizadas em cada mistura. Como no Caso 1, o Caso 2 também apresenta duas misturas de aminas. Na Tabela 4.7, estão presentes os resultados da minimização do custo das aminas utilizadas no Caso 2.

Tabela 4.7: Otimização do custo de aminas aplicando os métodos NM e PSO no Caso 2.

	Variáveis de Otimização			Parâmetros Operacionais						
	Aminas	Fluxo de aminas (L/h)	%	Fluxo de água (m ³ /h)	Temp. de água(°C)	Temp. de sal(°C)	Neutralização HCl molar	pH vaso	Custo (US\$/h)	Tempo de CPU(ms)
Mistura 1	TMA	0,50	50,00							
	PYRID	0,50	50,00							
	TOTAL	1,00	100,00	14,21	94,30	101,11	3,612	7,710	1,453	-
Otimização 1 NM	TMA	0,50	50,00							
	PYRID	0,50	50,00							
	TOTAL	1,00	100,00	14,21	94,30	101,11	3,612	7,710	1,453	1097
Mistura 2	NH ₃	0,05	5,00							
	TMA	0,40	40,00							
	PYRID	0,15	15,00							
	WATER	0,60	40,00							
	TOTAL	1,20	100,00	14,21	94,30	101,62	2,687	7,630	0,595	-
Otimização 2 NM	TMA	0,40	72,73							
	PYRID	0,15	27,27							
	TOTAL	0,55	100,00	14,21	94,30	101,62	2,687	7,590	0,575	962
Otimização 3 PSO	TOTAL	0,00	0,00	14,21	94,31	101,12	3,612	6,610	0,000	1962

Nas misturas 1 e 2 a condição ótima de operação em que a temperatura de formação de sal é menor que a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água não foi satisfeita. Porém, a condição de pH ótimo de 6,5 do vaso de condensado foi satisfeita para todas as misturas. Quando calculado os parâmetros operacionais, o algoritmo não precisou recalculá-los, pois o pH apresentou-se acima de seu valor ótimo, sem a necessidade de adicionar mais aminas ao processo. As misturas apresentaram a temperatura de formação de sal maior que a temperatura de água. Isso implica em um grande problema para o sistema de topo, pois a água condensada irá seguir o fluxo do sistema e os sais na fase vapor não serão levados por arraste pela água. Assim, os sais podem precipitar e incrustar em tubulações e equipamentos do sistema de topo, desencadeando um processo corrosivo.

Na mistura 1 por não utilizar NH_3 , o fluxo de aminas foi menor que na mistura 2 aonde foi utilizado amônia. Isto ocorreu porque a amônia apresenta menor poder de neutralização do que as outras aminas utilizadas, conseqüentemente com maior tendência em formar sais.

Na otimização 1 NM com a utilização do método NM, todos os resultados obtidos apresentaram a restrição de otimização das temperaturas não ser satisfeita. Onde a temperatura de formação de sal foi maior que a de orvalho do vapor d'água, ocasionando a formação de sal no sistema de topo e por conta disso não ocorrendo a diminuição do custo das aminas na otimização. Portanto, na otimização 2 NM, assim como na otimização 1 NM, a mesma restrição de otimização também não foi satisfeita, porém houve pouca minimização do custo das aminas. Pelo fato de ocorrer a minimização do custo na otimização 2 NM, o resultado do custo otimizado não é válido, pois não foi satisfeita a restrição de otimização das temperaturas, caracterizando o presente caso.

A otimização 3 PSO não apresentou as restrições de desigualdade de otimização referentes as temperaturas de formação de sal e de orvalho do vapor d'água satisfeitas. Todos os resultados dessa otimização apresentaram valores de custo iguais a zero. O ocorrido deve-se a elevada concentração de amônia no vaso de condensado do sistema de topo. Nas simulações realizadas, esse otimizador não necessita de nenhuma amina para neutralização das espécies ácidas como dado de entrada do sistema.

O fluxo total das aminas (L/h) em cada mistura é representado pelo somatório das frações volumétricas (%) de todas as aminas utilizadas. Em todas as otimizações da Tabela 4.7, as simulações apresentaram tempo computacional, porém não foram contabilizadas conforme explicado anteriormente.

Tanto os dados de entrada quanto as misturas de aminas (variáveis de otimização), influenciaram significativamente nos resultados das misturas como das otimizações de custos obtidos.

4.7 Otimizações do custo de aminas para o Caso 3

Como nos casos anteriores, na Tabela 4.8 estão presentes os dados de entrada do Caso 3.

Tabela 4.8: Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 3.

Sistema de Topo	Dados	Valor
Alimentação e refluxo	Alimentação (m ³ /h)	1000,00
	Água (%)	0,00
	Vapor total (ton/h)	4,00
	Refluxo (m ³ /h)	90,57
Topo	Temperatura (°C)	127,00
	Pressão Manométrica (kgf/cm ²)	2,72
	Fluxo de aminas (L/h)	1,00
Vaso de Condensado	Temperatura (°C)	58,80
	cloretos (ppm)	11,00
	Amônia (ppm)	3,10
	Água em excesso (ton/h)	5,00
	Sulfetos (ppm)	13,00
	Ácidos orgânicos (ppm)	5,70
Nafta	Vazão (m ³ /h)	10,00
	SG (kg/L)	0,69
Curva de destilação da Nafta (ASTM D86)	T _{0%} (°C)	25,00
	T _{10%} (°C)	30,00
	T _{30%} (°C)	38,00
	T _{50%} (°C)	78,70
	T _{70%} (°C)	107,90
	T _{90%} (°C)	136,54
	T _{100%} (°C)	185,00

Com os dados de entrada do Caso 3 foram calculados os parâmetros operacionais e os custos otimizados das aminas utilizadas. Assim, como nos Casos 1 e 2, o Caso 3 apresenta duas misturas de aminas com suas respectivas otimizações de custo.

Na Tabela 4.9, estão presentes os resultados da minimização do custo das aminas utilizadas nesse caso.

Tabela 4.9: Otimização do custo de amins aplicando os métodos NM e PSO no Caso 3.

	Variáveis de Otimização			Parâmetros Operacionais						
	Aminas	Fluxo de amins (L/h)	%	Fluxo de água (m ³ /h)	Temp. de água(°C)	Temp. de sal(°C)	Neutralização HCl molar	pH vaso	Custo (US\$/h)	Tempo de CPU(ms)
Mistura 1	NH ₃	0,13	10,00							
	PYRID	0,52	40,00							
	WATER	0,65	50,00							
	TOTAL	1,29	100,00	14,13	108,33	90,17	5,514	6,500	1,260	-
Otimização 1 NM	NH ₃	0,12	18,80							
	MOPA	0,01	1,45							
	NMM	0,03	4,73							
	TMA	0,05	7,20							
	EDA	0,03	5,53							
	PYRID	0,41	62,30							
	TOTAL	0,65	100,00	14,13	108,33	90,17	5,514	6,500	1,210	1453
Mistura 2	MOPA	0,10	5,00							
	MEA	0,76	40,00							
	NMM	0,29	15,00							
	TMA	0,76	40,00							
	TOTAL	1,91	100,00	14,13	108,33	99,20	6,658	8,340	0,876	-
Otimização 2 NM	NH ₃	0,06	6,40							
	MOPA	0,03	3,20							
	NMM	0,01	1,00							
	TMA	0,81	86,20							
	EDA	0,03	3,20							
	TOTAL	0,94	100,00	14,13	108,33	99,20	9,777	8,288	0,637	2191
Otimização 3 PSO	NH ₃	0,13	100,00							
	TOTAL	0,13	100,00	14,13	108,33	90,17	5,514	6,500	0,050	3573

No Caso 3, assim como no Caso 1, as misturas 1 e 2 satisfizeram as condições ótimas de operação onde a temperatura de formação de sal foi menor que a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água. O pH ótimo de 6,5 do vaso de condensado também foi a outra condição satisfeita. Porém, na mistura 1 foi necessário o aumento do fluxo de aminas pelo algoritmo para que a condição do pH atingisse seu valor ótimo. Na mistura 2, isso não foi necessário, pois em seus parâmetros calculados ela já apresentou todas as condições ótimas satisfeitas.

Como no Caso 1, os resultados das otimizações 1 e 2 NM do Caso 3 apresentaram valores diferentes de custo, abaixo dos calculados para as suas misturas. Essa diferença é porque o método NM apresenta valores ótimos locais da função objetivo.

Na otimização 3 PSO também utilizado na otimização do custo das duas misturas de aminas do Caso 3 apresentou os mesmos valores de minimização dos custos. Assim como no Caso 1, esse método não necessita de estimativa inicial e encontrou o mesmo valor ótimo global da função objetivo para as duas misturas otimizadas.

Em todas as otimizações da Tabela 4.9, as simulações apresentaram baixo tempo computacional na ordem de 1400 a 2100 milisegundos utilizando o método NM e na ordem de 3500 milisegundos utilizando o método PSO. Portanto, o método PSO apresenta um tempo computacional maior que o método NM, pois apresenta característica de busca global fazendo aumentar seu tempo de otimização.

Os dados de entrada, as misturas de aminas influenciaram nos resultados das minimizações dos custos obtidos nas otimizações, pois a amônia é um componente de menor custo unitário. A amônia por ser uma amina e estar presente no vaso de condensado nesse caso, tanto o fluxo como os custos otimizados das aminas diminuíram em relação aos valores obtidos nos cálculos das misturas.

4.8 Otimizações do custo de aminas para o Caso 4

Na Tabela 4.10, estão presentes os dados de entrada do Caso 4.

Tabela 4.10: Dados de entrada no sistema de topo para o Caso 4.

Sistema de Topo	Dados	Valor
Alimentação e refluxo	Alimentação (m ³ /h)	1000,00
	Água (%)	0,00
	Vapor total (ton/h)	4,00
	Refluxo (m ³ /h)	100,75
Topo	Temperatura (°C)	127,00
	Pressão Manométrica (kgf/cm ²)	1,10
	Fluxo de aminas (L/h)	1,00
Vaso de Condensado	Temperatura (°C)	55,00
	cloretos (ppm)	47,00
	Amônia (ppm)	0,00
	Água em excesso (ton/h)	5,00
	Sulfetos (ppm)	6,00
Nafta	Ácidos orgânicos (ppm)	15,00
	Vazão (m ³ /h)	8,00
Curva de destilação da Nafta (ASTM D86)	SG (kg/L)	0,69
	$T_{0\%}$ (°C)	25,00
	$T_{10\%}$ (°C)	30,00
	$T_{30\%}$ (°C)	45,00
	$T_{50\%}$ (°C)	95,00
	$T_{70\%}$ (°C)	125,00
	$T_{90\%}$ (°C)	145,00
$T_{100\%}$ (°C)	185,00	

Na Tabela 4.11, estão presentes os resultados da minimização do custo das aminas utilizadas no Caso 4.

Tabela 4.11: Otimização do custo de aminas aplicando os métodos NM e PSO no Caso 4.

	Variáveis de Otimização			Parâmetros Operacionais						
	Aminas	Fluxo de aminas (L/h)	%	Fluxo de água (m ³ /h)	Temp. de água(°C)	Temp. de sal(°C)	Neutralização HCl molar	pH vaso	Custo (US\$/h)	Tempo de CPU(ms)
Mistura 1	NH ₃	0,05	5,00							
	MOPA	0,05	5,00							
	TMA	0,70	70,00							
	WATER	0,20	20,00							
	TOTAL	1,00	100,00	14,21	94,30	93,71	1,696	7,585	0,546	-
Otimização 1 NM	NH ₃	0,05	5,90							
	MEA	0,03	4,34							
	TMA	0,70	89,76							
	TOTAL	0,78	100,00	14,21	94,30	77,30	1,696	7,532	0,467	1756
Mistura 2	MOPA	0,05	5,00							
	TMA	0,80	80,00							
	WATER	0,15	15,00							
	TOTAL	1,00	100,00	14,21	94,31	93,71	1,802	7,725	0,583	-
Otimização 2 NM	MOPA	0,01	1,20							
	MEA	0,04	4,70							
	TMA	0,80	94,10							
	TOTAL	0,85	100,00	14,21	94,31	93,71	1,802	7,698	0,530	2180
Otimização 3 PSO	NH ₃	0,61	100,00							
	TOTAL	0,61	100,00	14,21	94,31	93,71	1,696	6,500	0,237	5590

Nas misturas 1 e 2 as condições ótimas de otimização foram satisfeitas para as temperaturas. Assim, como nos Casos 1 e 3, o pH do vaso de condensado também satisfaz a restrição com o valor ótimo. Nas misturas desse caso, o algoritmo que calcula os parâmetros operacionais não precisou recalcular, pois satisfizeram as condições ótimas de pH injetando amônia na mistura 1. Portanto na mistura 2, por não apresentar amônia foi compensado a injeção de neutralizante por outras aminas com maior capacidade de neutralização para obter-se as condições ótimas de operação.

Com todas as condições ótimas das misturas satisfeitas, nas otimizações 1 e 2 NM o custo foi minimizado apresentando valores diferentes entre elas. Isto ocorreu devido o caráter de busca local do valor ótimo da função objetivo e apresentar estimativa inicial.

Na otimização 3 PSO as duas misturas do Caso 4, apresentaram os mesmos valores para a minimização dos custos das aminas. Assim, como nos Casos 1 e 3, esse método não necessita de estimativa inicial e encontrou o mesmo valor ótimo global da função objetivo para o caso estudado.

Em todas as otimizações da Tabela 4.11, as simulações apresentaram baixo tempo computacional na ordem de 1700 a 2100 milisegundos utilizando o método NM e na ordem de 5500 milisegundos utilizando o método PSO. O método PSO apresenta um tempo computacional maior que o método NM, pois sua função objetivo apresenta característica de busca global fazendo aumentar seu tempo de simulação.

Os dados de entrada, as misturas de aminas e a ausência de amônia no vaso de condensado do sistema de topo, influenciaram nos resultados das minimizações dos custos obtidos nas otimizações.

4.9 Análise de custos

O custo minimizado das misturas de aminas foi fornecido em ((US\$/h)) de produto de nafta e não em ((US\$/to)). Um dos motivos de utilizar a unidade de custo por hora foi devido a uma grande parte das unidades de carga da torre de destilação atmosférica fornecerem suas unidades em carga por hora. Outro motivo foi devido à consideração somente do custo pontual de adição de aminas, e não do custo total de um processo de refino de petróleo que geralmente é expresso em toneladas. Assim, foram utilizados e contabilizados apenas a carga de nafta como um subproduto do processo de refino.

Conforme Figura 4.2, são representados os quatro casos estudados referentes ao custo das misturas e de suas minimizações.

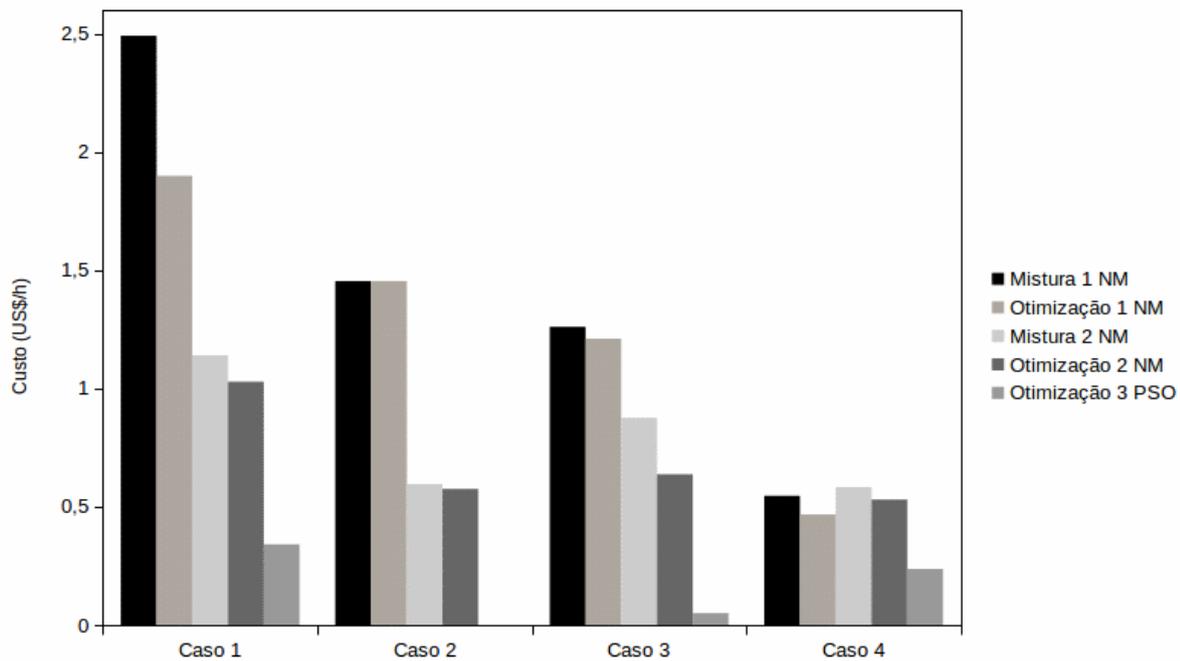


Figura 4.2: Análise de custos otimizados para misturas de aminas dos casos estudados.

Caso 1: a otimização 1 NM apresentou valor de mínimo local da função objetivo com maior diferença entre o valor calculado de sua mistura. Na otimização 2 NM, essa diferença entre o valor do custo calculado da mistura com o minimizado é bem menor,

pela adição de amônia em sua mistura. Na otimização 3 PSO os valores de mínimo global da função objetivo apresentaram os mesmos valores para todas as misturas. Pelo caráter de busca da função objetivo de cada método, as otimizações 1 e 2 NM apresentaram valores de custos otimizados muito maiores comparado com a otimização 3 PSO.

Caso 2: a otimização 1 NM, os custos otimizados são consistentes e de mesmo valor da mistura e minimizados, respectivamente. Na otimização 2 NM os custos também foram consistentes, porém de valores muito próximos da mistura com o minimizado. Isto ocorreu devido não satisfazerem a condição de otimização de temperatura, e os dados de entrada do vaso de condensado apresentou uma alta concentração de amônia e moderada de espécies ácidas na água vaporizada. A otimização 3 PSO apresentou condição de temperatura não satisfeita e custos otimizados iguais a zero. Os resultados nas otimizações são consequência da alta concentração de amônia no sistema, resultando em dados inconsistentes ou nulos, conforme descrito.

Caso 3: a otimização 1 NM apresentou valor de mínimo local da função objetivo muito próximo quando comparado com o de sua mistura. Portanto o custo minimizado na otimização 2 NM apresentou uma pequena variação entre os valores de sua mistura e otimização. Portanto o mínimo global da função objetivo da otimização 3 PSO foi bem menor do que as otimizações 1 NM e 2 PSO. Uma das principais influências nos valores minimizados dos custos foi devido a concentração moderada da amônia presente na água vaporizada do vaso de condensado, não necessitando de mais aminas ao sistema.

Caso 4: as otimizações 1 e 2 NM apresentaram um mínimo local da função objetivo com pouca variação de valores comparados ao de suas misturas. Na otimização 3 PSO foi observado uma expressiva diminuição no valor do custo minimizado comparado as otimizações 1 e 2 NM. Comparadas as otimizações de custo dos outros casos, esse caso apresentou os menores valores para métodos de otimização utilizados.

A significativa diferença nas minimizações dos custos entre todos os casos deve-se a cada um deles apresentar valores de dados de entrada diferentes. A principal influência nos diferentes resultados de cada caso foi devido a alta concentração de amônia no vaso de condensado do Caso 2 e moderada concentração no Caso 3. Nos

Casos 1 e 4 havia ausência de NH_3 e assim suficiente para influenciar na minimização dos custos através da quantidade de aminas utilizadas pelo otimizador. Consequentemente, o parâmetro operacional (fluxo) e as variáveis de otimização (aminas) para cada caso foram diferentes.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Neste trabalho, a otimização da adição de aminas neutralizantes em sistemas de topo de destilação atmosférica foi estudada. Os custos de adição de amina foram estudados para quatro casos.

Nos casos estudados foi possível observar que os parâmetros operacionais das misturas de aminas, calculados pelo *software* de monitoramento de sistemas de topo de torre de destilação atmosférica, apresentaram valores de pH abaixo dos considerados ótimos. Isso exigiu a implementação de condições de pH que aumentassem seu valor nos cálculos até a condição ótima de 6,5. Outra condição aplicada foi que a temperatura de formação do sais tem que ser menor que a temperatura do ponto de orvalho do vapor d'água, de modo que a água na fase líquida arraste os sais ainda na fase vapor. Se essa condição não fosse cumprida, ocorreria a precipitação desses sais incrustando na superfície interna de tubulações e equipamentos ocasionando um ataque corrosivo. Portanto, essas condições foram aplicadas como restrições de desigualdade de otimização em ambos os métodos numéricos utilizados.

Com as condições aplicadas aos cálculos foi observado o aumento do custo e do fluxo de aminas no sistema de topo. Isso já era esperado, pois o pH só poderia chegar em seu valor ótimo com a adição de mais aminas no processo, tornando assim a mistura menos ácida.

Para otimizar o custo das aminas através da sua melhor adição no sistema de

topo, dois métodos de otimização foram utilizados: de NM e PSO. Observou-se que ambos os métodos numéricos utilizados minimizaram o custo das aminas nos casos estudados. Uma vez que o método NM usa como pesquisa o mínimo local da função objetivo (custo por hora de aminas) sua resposta foi dependente da estimativa inicial. O método PSO não utiliza uma estimativa inicial buscando o mínimo global da função objetivo. Como resultado, o método NM apresentou valores mais altos da função objetivo em comparação com os valores do método PSO. No entanto, o tempo de simulação PSO foi maior que o tempo de simulação do método NM, devido à característica de busca global da função objetivo.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Como proposta de trabalhos futuros e com foco de aplicação em destilação atmosférica de petróleo em refinarias é proposto a utilização de diferentes aminas para amenizar ataques corrosivos em todo sistema de topo de topo de torres de destilação.

A utilização de outros métodos numéricos de otimização para comparação entre valores minimizados de custo de aminas.

Referências Bibliográficas

- ALIBABA.COM. ALIBABA. 2016. Disponível em: <<https://www.alibaba.com/>>.
- BELUSSO, A. C.; SILVA, G. P. M.; SOARES, R. P.; STAUDT, P. B. Determinação de pressão e entalpia de sublimação de cloridratos de aminas através da técnica termogravimétrica. IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica, Porto Alegre – RS, 2017.
- BRADEN, V.; FEARNSIDE, P.; MURPHY, C. *Amine blend neutralizers for refinery process corrosion*. [S.l.]: Google Patents, 1999. US Patent 5,965,785.
- BRASIL, N. do; CAMARGO, P.; PINTO, R.; ARAÚJO, M.; FARAH, M.; KRAHL, I.; CORDEIRO, F.; SOUSA, E.; ABADIE, E.; LAGE, D.; PASSOS, C.; QUELHAS, A. *Processamento de Petróleo e Gás*. [S.l.]: LTC, 2012. ISBN 9788521619963.
- BROWN, K. L.; CHERNOFF, D.; KELJO, D. J.; KALLEN, R. G. . Coenzyme B12 model studies. Equilibriums and kinetics of axial ligation of methylcobaloxime by primary amines and 4-substituted pyridines. *Journal of the American Chemical Society*, v. 94, p. 6697–6704, 1971.
- CALLANAN E; SMITH, O. Sublimation pressures of solid solutions III. NH₄Cl + NH₄Br. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, p. 531–538, 1971.
- FEARNSIDE, P.; MURPHY, C. *Processo para inibir a corrosão em sistemas de condensação*. 1995. PI 9403883-0 A.
- FEARNSIDE, P.; MURPHY, C. *Process using amine blends to inhibit chloride corrosion in wet hydrocarbon condensing systems*. [S.l.]: Google Patents, 1998. US Patent 5,714,664.
- FELSING, W. A.; PHILLIPS, B. A. Partial Vapor Pressures of Aqueous Methylamine Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 58, n. 10, p. 1973–1975, 1936.
- Focus Technology Co. FOCUS. 2016. Disponível em: <<http://www.made-in-china.com/>>.
- FOX, R.; PRITCHARD, P.; MCDONALD, A. *Introdução a Mecânica dos Fluidos*. 7ª. ed. [S.l.]: LTC, 2010. 710 p.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª. ed. [S.l.]: LTC, 1996. 345 p.
- GUTZEIT, J. *crude unit corrosion guide a complete how-to manual*. [S.l.]: Process Corrosion Consultants - PCC, 2006. 450 p.

- HALLJR, H. K. Correlation of the Base Strengths of Amines. *Journal of the American Chemical Society*, p. 5441–5444, 1957.
- HAMBORG, E. S.; VERSTEEG, G. F. Dissociation Constants and Thermodynamic Properties of Amines and Alkanolamines from (293 to 353) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, p. 1318–1328, 2009. ISSN 1095-9203.
- HAUPT, R. L.; HAUPT, S. E. *Practical Genetic Algorithms*. 2004: Wiley, 2004. 253 p. ISBN 9786468600.
- HIMMELBLAU, D. *Applied nonlinear programming*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1972.
- IAPWS. *International Association for the Properties of Water and Steam*. 2016. Disponível em: <<http://www.iapws.org/>>.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. *Proceedings of the 1995 IEEE International Conference on Neural Networks*, p. 1942–1948, 1995.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. [S.l.]: Wiley Global Education, 2012. 711 p. ISBN 9780470259610.
- LACK, J.; DUGGAN, G.; ZETLMEISL, M. *Multi-amine neutralizer blends*. [S.l.]: Google Patents, 2008. US Patent 7,381,319.
- LEHRER, S.; EDMONDSON, J. *Neutralizing amines with low salt precipitation potential*. [S.l.]: Google Patents, 1993. US Patent 5,211,840.
- LENCKA, M. M.; KOSINSKI, J. J.; WANG, P.; ANDERKO, A. Thermodynamic modeling of aqueous systems containing amines and amine hydrochlorides: Application to methylamine, morpholine, and morpholine derivatives. *Fluid Phase Equilibria*, p. 1–15, 2015. ISSN 03783812.
- LITTEL, R. J.; BOS, M.; KNOOP, G. J. Dissociation constants of some alkanolamines at 293, 303, 318, and 333 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, p. 276–277, 1990.
- MCLAUGHLIN, B.; WU, Y. *Water washing to remove salts*. [S.l.]: Google Patents, 1997. US Patent 5,656,152.
- MOLBASE. *MOLBASE*. 2016. Disponível em: <<http://www.molbase.com/>>.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308–313, 1964. ISSN 00104620.
- NEVES, D. L. C. *Estudo comparativo entre técnicas de controle da corrosão por condensação ácida em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo*. 176 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, 2009.
- PERLINGEIRO, C. A. G. *Engenharia de Processos - Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*. [S.l.]: Blucher, 2005. 208 p. ISBN 9788521203681.

- RAVINDRAN, A.; RAGSDELL, K. M.; REKLAITIS, G. V. *Engineering Optimization*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 667 p. ISBN 9780471558149.
- RIAZI, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. [S.l.]: ASTM International, 2005. 421 p. ISBN 0-8031-3361-8.
- RICH, D.; GURWARA, S. *Solid phase synthesis of protected peptides*. [S.l.]: Google Patents, 1977. US Patent 4,062,746.
- SANDLER, S. I. *Chemical Biochemical and Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 914 p. ISBN 9780471661740.
- SCHWAAB, M. *Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros*. 149 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, 2005.
- SHI, Y.; EBERHART, R. A modified particle swarm optimizer. *Evolutionary Computation Proceedings, 1998. IEEE World Congress on Computational Intelligence., The 1998 IEEE International Conference on*, p. 69–73, 1998. ISSN 1549-9596.
- SHI, Y.; EBERHART, R. C. Parameter Selection in Particle Swarm Optimization. *Evolutionary Programming VII SE - 57*, v. 1447, p. 591–600, 1998. ISSN 19314973.
- SIGMA. *Sigma-Aldrich*. 2016. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>.
- SWIFT JR., E.; HOCHANADEL, H. P. The Vapor Pressure of Trimethylamine from 0 to 40. *Journal of the American Chemical Society*, v. 1171, n. 2, p. 1944–1945, 1945. ISSN 00027863.
- THOMAS, J.; ROSSI, N. D.; TRIGGIA, A.; CORREIA, C.; FILHO, C.; XAVIER, J.; MACHADO, J.; N.C.M; PITOMBO, N.; GOUVEA, P.; CARVALHO, R.; BARRAGAN, R. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. [S.l.]: Interciência, 2001. ISBN 8571930465.
- TRELEA, I. C. The particle swarm optimization algorithm: Convergence analysis and parameter selection. *Information Processing Letters*, v. 85, n. 6, p. 317–325, 2003. ISSN 00200190.
- VALENZUELA, D. P.; DEWAN, A. K. Refinery crude column overhead corrosion control, amine neutralizer electrolyte thermodynamics, thermochemical properties and phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 829–834, 1999. ISSN 03783812.