



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Maria Aparecida de Paula Lima

LIMITAÇÕES E DIFICULDADES DA IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA DE
SEGURANÇA INERENTE ÀS PLANTAS DE PROCESSO

Rio de Janeiro
2018



UFRJ

Maria Aparecida de Paula Lima

LIMITAÇÕES E DIFICULDADES DA IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA DE
SEGURANÇA INERENTE ÀS PLANTAS DE PROCESSO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Assed Naked Haddad, Prof. D.Sc.

Rio de Janeiro
2018

Paula Lima, Maria Aparecida.

Limitações e dificuldades da implementação da metodologia de segurança inerente às plantas de processo/ Maria Aparecida de Paula Lima – 2018.

102 f. : 8 il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2018.

Orientador: Assed Naked Haddad

1. Segurança de Processos. 2. Planta de Processo. 3. Segurança Inerente. 4. Eliminação de Riscos. I. Haddad, Assed Naked. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Mestrado.



UFRJ

LIMITAÇÕES E DIFICULDADES DA IMPLEMENTAÇÃO DA METODOLOGIA DE
SEGURANÇA INERENTE ÀS PLANTAS DE PROCESSO

Maria Aparecida de Paula Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Assed Naked Haddad, Prof. D.Sc.

Aprovada pela Banca:

Presidente, Prof. Assed Naked Haddad, D.Sc, UFRJ

Prof. Isaac José Antonio Luquetti dos Santos, D.Sc, UFRJ

Prof. Rita Maria de Brito Alves, D.Sc, USP

Prof. Ofélia de Queiroz, Ph.D

Rio de Janeiro
2018

Dedico essa dissertação à minha mãe Maria Lúcia de Paula que apesar de não ter tido muitas oportunidades de estudo, desde sempre me incentiva a estudar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Empresa Radix Engenharia e Desenvolvimento de Software, o auxílio, concedido por meio de flexibilidade do horário de trabalho para que eu pudesse comparecer às aulas e visitas à Universidade; um grande exemplo de incentivo à pesquisa, que deve ser replicado por todas as empresas de engenharia do país. Agradeço a amiga “Lorenita” e pelo companheirismo durante a etapa de Disciplinas do mestrado do PEA. Agradeço a todos os amigos da Unidade de Negócio de Óleo e Gas. Primeiro, por minha liberação para realização do mestrado e segundo, por todo conhecimento que adquiro nesses anos convividos. Agradeço ao Programa de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica (PEA/UFRJ) o aprendizado alcançado que vai me acompanhar em minha carreira técnica me beneficiando como profissional. Agradeço ao Professor Assed Naked Haddad todos os ensinamentos a mim repassados e toda a disponibilidade a mim concedida durante a orientação do trabalho. Agradeço aos Docentes, membros da banca, pela disponibilidade do tempo e principalmente pela transferência do conhecimento. Agradeço aos meus amigos pelo apoio, companheirismo e compreensão em todos os momentos. Agradeço à Tainá por todo o companheirismo e suporte em todos os momentos desde que comecei a escrever esta dissertação. Agradeço (em especial) à minha família por todo apoio que sempre me deram.

A todos o meu Muito Obrigada!

“Negócios que se utilizam da informação de perigo e risco para se planejar, se desenvolver e se manter estável possuem uma maior probabilidade de manter o sucesso por um longo prazo.” (CCPS, 2007)

RESUMO

Paula Lima, Maria Aparecida. Limitações e dificuldades da implementação da metodologia de segurança inerente às plantas de processo. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

São inúmeros os acidentes em plantas de processo que ocorrem todos os anos. Seria então óbvia a justificativa de implementação da filosofia de segurança inerente entendida como preventiva ao invés de corretiva quando comparada com as tradicionais estratégias de mitigação de risco. Qualquer projeto se tornaria mais seguro e, desta forma, essa seria a solução mais adequada. No entanto, há diversos fatores limitantes e até impossibilitantes para a implantação de tal filosofia. Do ponto de vista teórico, não há uma metodologia sistemática analítica e há diversas configurações que levam a um maior nível de segurança inerente, o que acaba restringindo a aplicação que requer um julgamento subjetivo e compensações entre vários fatores. Adicionalmente, a seleção e utilização de tecnologia inerentemente mais segura não garante por si só que uma planta irá resultar em uma operação mais segura entre seus sistemas complexos e inter-relacionados. O presente estudo contemplou uma avaliação das limitações e dificuldades da aplicação da filosofia de segurança inerente a plantas de processo utilizando como base um estudo de caso específico no qual foram avaliadas algumas variáveis que apresentavam potencial risco a planta. Com os resultados obtidos a partir deste estudo de caso, foi possível extrapolar para um caso genérico de forma representativa quais são as maiores dificuldades encontradas com a utilização da filosofia em questão. Isto poderá nortear futuros estudos sobre o tema que poderão se voltar a entender os limitadores da utilização da filosofia de Segurança Inerente nas plantas de processo e, conseqüentemente, focar na busca de soluções para eles.

Palavras-chave: 1. Segurança de Processos. 2. Planta de Processo. 3. Segurança Inerente. 4. Eliminação de Riscos.

ABSTRACT

Paula Lima, Maria Aparecida. Limitações e dificuldades da implementação da metodologia de segurança inerente às plantas de processo. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

There are many accidents in process plants that occur every year. It would then be obvious the justification for implementing this solution that can be understood as preventive rather than corrective when compared to traditional risk mitigation strategies. This complete elimination of the risk would make any project safer, and this would be the most adequate solution for any engineering project. However, there are several limiting and even impossible factors for the implementation of this safety philosophy. From the theoretical point of view, there is no systematic analytical methodology and there are several configurations that lead to a higher level of inherent safety, which ends up restricting the application. In addition, the inherent safety is not absolute; it is specific to each plant and place. The application of inherent safety requires subjective judgment and compensation between various factors. In addition, the selection and use of inherently safer technology does not by itself guarantee that a plant will result in safer operation between its complex and interrelated systems. The present study contemplated an evaluation of the limitations and difficulties of applying the safety techniques inherent to process plants based on a specific case study in which some variables that presented potential risk to the plant were evaluated. From this case study, it was possible to extrapolate to a generic case in a representative manner, what are the greatest difficulties encountered when applying the techniques in question. The results obtained in this study may guide future studies on the topic, allowing them to understand the real limitations of using IS techniques in process plants and, consequently, to focus on finding solutions for them.

Kew-words: 1 Process Plant. 2. Proces Safety. 3. Risk Elimination. 4. Inherent Safety.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Exemplo de Curva Benefícios x Estágio Fonte: (LAWRENCE, 1996 apud KLETZ e AMYOTTE, 2010).....	35
Figura 3.2: Fluxograma Básico de Processo da Planta de DSIDA.....	41
Figura 4.1 Fluxograma de Processo de plantas de Desidrogenação PACOL UOP fonte: (VORA, 2012).....	55
Figura 4.2: Representação de fluoreto orgânico	63
Figura 5.1: Formas de Redução de Inventários de Torres de Destilação	72
Figura 5.2: A Unidade de destilação Hige da ICI. Extraído de (RAMSHAW, 1983))	74
Figura 5.3: Uma instalação de Hige. ((Extraído de Bulletin 394, Glitsch, Inc.)	75
Figura 5.4 : A correlação de inundações de Sherwood.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Resumo das técnicas de Segurança Inerente.....	34
Tabela 3.2: Porque e quando plantas Inerentemente mais seguras são mais baratas. Fonte:(KLETZ e AMYOTTE, 2010).	36
Tabela 3.3: Lista de Artigos escritos sobre a temática de Segurança Inerente (IS) ..	38
Tabela 3.4: índices de desempenho de segurança inerente. Fonte:(KHAN e AMYOTTE, 2003).....	46
Tabela 5.1: Compacidade de diversos tipos de trocador de calor.....	80
Tabela 5.2: Resumo das modificações propostas no estudo de caso em questão ...	88

LISTA DE REAÇÕES

Reação 3.1: Reação química de formação do DSIDA a partir da DEA em catálise alcalina	40
Reação 4.1: Reação de Equilíbrio de n-parafinas e n-olefinas.....	56
Reação 4.2: Reações de redução dos catalisadores	57
Reação 4.3: Dissociação do Óxido de Alumínio.....	63
Reação 4.4: Formação de Olefinas a partir de fluoreto Orgânico Ácido	63

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 4.1: Equação para a velocidade espacial (LHSV)	59
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

APP	Análise Preliminar de Perigos
AQR	Análise Quantitativa de Riscos
CCPS	Center for Chemical Process Safety
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HAZOP	Estudo de Perigos e Operabilidade
HC	Hidrocarbonetos
HSE	Health and Safety Executive
IP	Intensificação do Processo
ISD	Inherently Safer Design
IST	Inherently Safer Technology
PACOL	Parafins converted to Olefins
SI	Segurança Inerente
DSIDA	Disódio Iminoacetato
INSIDE	<i>Inherent She In Design</i>
INSET	<i>Inherent She Evaluation Tool</i>
NPF	N-parafinas frescas
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
DMDS	dimetildissulfeto
LAB	alquilbenzeno linear
LABS	alquilbenzeno sulfonato linear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Apresentação.....	18
1.2	Relevância	20
1.3	Objetivo.....	21
2	MÉTODO	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1	Segurança Inerente e Projeto Inerentemente mais seguro – técnicas qualitativas 24	
3.1.1	O que é a segurança inerente?	24
3.1.2	Etapas de um projeto de engenharia de plantas de processo	24
3.1.3	Benefícios de um Projeto Inerentemente mais Seguro.....	27
3.1.4	Critérios de Segurança Inerente	28
3.1.4.1	Intensificação	28
3.1.4.2	Substituição	30
3.1.4.3	Atenuação ou Moderação	31
3.1.4.4	Simplificação.....	32
3.1.4.5	Limitação de efeitos	33
3.1.5	Quando considerar a segurança inerente?.....	34
3.1.6	Aplicação da filosofia apresentada em um Projeto Inerentemente Seguro ..	35
3.2	Segurança Inerente: como medir.....	42
3.2.1	Índices de perigo	42
3.2.2	O kit de ferramentas do INSIDE Project	43
3.2.3	Índices de Segurança Inerente.....	46
3.2.4	Índice de Segurança Inerente Baseado em Lógica Difusa	47
4	ESTUDO DE CASO	49
4.1	Descrição do Processo	49
4.1.1	Histórico.....	49
4.1.2	Relevância do Processo	51
4.1.3	Contextualização	51
4.1.4	Conversão de n-Parafina em n-Olefinas – PACOL UOP.....	52
4.2	Parâmetros de Processo da Desidrogenação	56
4.2.1	Seletividade e Conversão	56
4.2.2	Rendimento da Reação	57
4.2.3	O catalisador da PACOL	57

4.2.4 Razão Molar H ₂ / Hidrocarbonetos	58
4.2.5 Velocidade Espacial	59
4.2.6 Pressão	60
4.3 Descrição dos Principais Equipamentos e Sistemas	61
4.3.1 Coluna de Esgotamento(<i>stripper</i>) de Oxigênio	61
4.3.2 Vaso de Alimentação do Reator	61
4.3.3 Tratadores de Alumina	62
4.3.4 Sistema de Reação	64
4.3.5 Coluna de esgotamento da Pacol.....	65
5 Aplicações.....	66
5.1.1 Propostas de Intensificação.....	66
5.1.1.1 Reação	68
5.1.1.2 Destilação - Colunas de <i>Stripping</i> (Esgotamento)	70
5.1.1.3 Destilação Hígea.....	73
5.1.1.4 Transferência de calor	79
5.1.1.5 Estocagem.....	82
5.1.2 Propostas de Substituição	83
5.1.3 Propostas de Atenuação	86
5.1.4 Propostas de Limitação de Efeitos	87
5.1.4.1 Eliminação de Operações Perigosas.....	87
6 Conclusão	Erro! Indicador não definido.
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Segurança é um fator chave ao definir as condições de projeto, desde o início até o fim do ciclo de vida do processo. Uma planta não segura não pode ser rentável devido à perda de produção e capital, custo de seguro e responsabilidade pública. O risco é entendido como a representação quantitativa da segurança. O método sistemático de gerir risco é chamado de gerenciamento de risco.

Ele é a aplicação de uma grande variedade de estratégias, técnicas, procedimentos, políticas e sistemas que podem reduzir o risco de um processo e as probabilidades de um acidente. A segurança inerente tem se mostrado uma estratégia atraente de gerenciamento de risco, posicionada em primeiro lugar na hierarquia de estratégias de gerenciamento de risco conforme mostra a Figura 1.1.

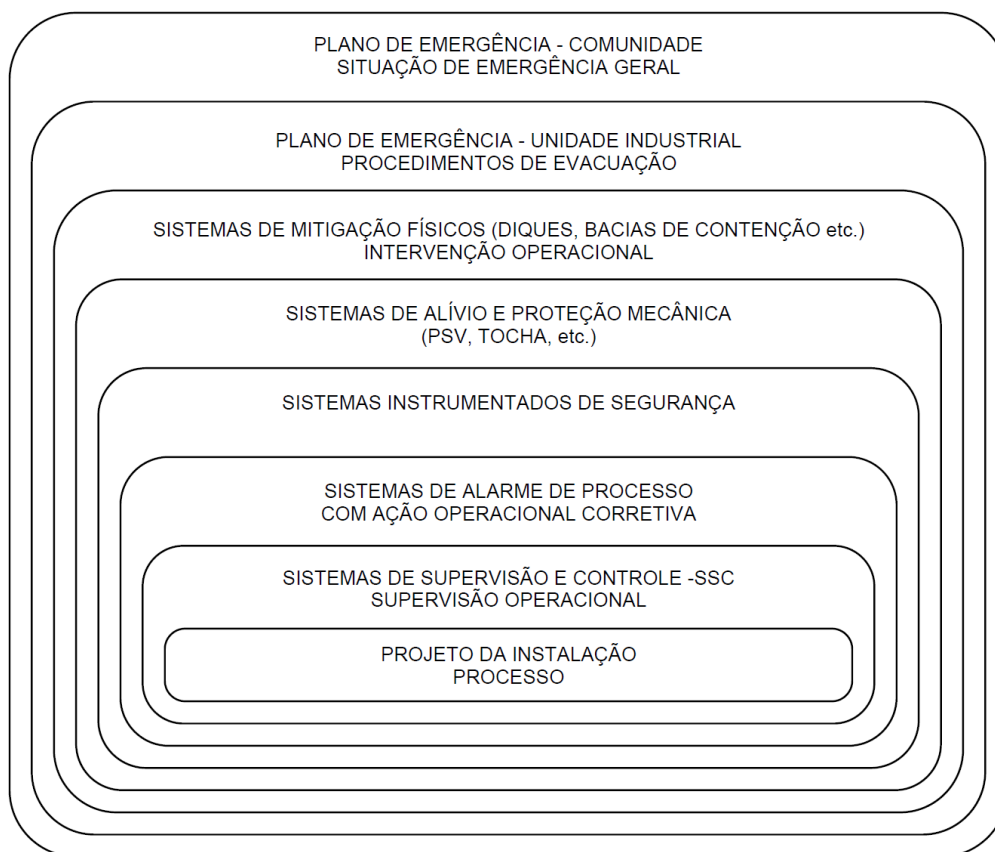


Figura 1.1: Hierarquia das Estratégias de Gerenciamento de Risco (Fonte: CCPS, 2001)

A tecnologia ou projeto de segurança inerente é uma filosofia- uma abordagem de segurança que foca na eliminação ou redução dos perigos associados a um conjunto de condições. A tecnologia de segurança inerente(IST) é aplicável através de todo o ciclo de vida do processo/produto e também por todo sistema que produz, transporta, estoca ou usa materiais perigosos ou condições perigosas. Essa tecnologia elimina ou reduz permanentemente os perigos do processo que devem ser contidos e controlados para evitar incidentes ao invés de controlar os perigos através da adição de equipamentos de proteção. Apesar da IST se aplicar a todo o ciclo produtivo de um processo, planta ou material, as maiores oportunidades para obtenção de benefícios através do uso de IST são no início do ciclo de vida – antes que a tecnologia se torne profundamente integrada na infraestrutura de uma indústria, de fornecedores de materiais brutos até usuários do produto final e antes que maiores investimentos em plantas e equipamentos sejam feitos(HENDERSHOT, 2010).

Um material, tecnologia ou processo só pode ser descrito como inerentemente seguro quando comparado a um material, processo ou tecnologia diferente. Esta descrição deve incluir definição do perigo particular ou conjunto de perigos que foram considerados para fazer a comparação. Portanto, não é apropriado dizer simplesmente que uma tecnologia é inerentemente mais segura que uma tecnologia alternativa.

Uma descrição apropriada seria: a tecnologia A é mais inerentemente segura que a tecnologia B com respeito ao perigo de toxicidade aguda do vapor e ao perigo de inflamabilidade do vapor. Essa afirmação não faz julgamento a respeito de características de segurança inerente relativas a outros possíveis perigos. A tecnologia A pode ser relativamente menos inerentemente segura que a tecnologia B com respeito a outros perigos tais como reatividade química, toxicidade crônica ou potencial para decomposição perigosa(CCPS, 2009).

As opções de tecnologia de segurança inerente podem depender da localização e da liberação do cenário e as populações expostas de maneira diferente podem não concordar com as características de segurança inerente relativas ao mesmo conjunto de opções. Por exemplo, um gás tóxico pode ser entregue em cilindros de 1 tonelada por caminhões de 10 toneladas de carga. Para uma população muito distante do local, os cilindros de uma tonelada deveriam ser inerentemente seguros porque o tamanho da máxima liberação potencial é menor e menos provável de expô-los a uma

concentração perigosa do gás. Entretanto, os operadores que deveriam conectar e desconectar 10 cilindros para cada dez toneladas de material usado, ao invés de um único caminhão, considerariam os embarques de caminhão inerentemente mais seguros(HENDERSHOT, 2010).

Portanto, avaliar as opções de tecnologia inerentemente segura pode ser bastante complexo e altamente dependente do ambiente local. Atualmente, não há consenso de um método quantitativo para tecnologia de segurança inerente e não há nenhum método científico para avaliação de opções de tecnologia de segurança inerente(HENDERSHOT, 2010).

As condições do processo produtivo favoreceram a ocorrência de muitos acidentes com perda de contenção de produtos químicos ou perigosos e resultaram em consequências catastróficas com perdas pessoais, patrimoniais e/ou ambientais.

Esta dissertação apresenta as técnicas de segurança inerente mais comuns relacionadas à segurança de processo aplicadas a uma planta industrial, avaliando suas limitações e dificuldades de implantação e analisando criticamente, com o propósito de identificar quais delas apresentaram maior e menor grau de dificuldade.

1.2 Relevância

São inúmeros os acidentes em plantas de processo apresentados na literatura: Desastre de Bhopal, Explosão da Plataforma P-36, Acidente de Seveso, Acidente nuclear de Chernobyl, Explosão da Deepwater Horizon, etc. Pode-se observar, no entanto, que muitos deles poderiam ter sido evitados caso houvesse alguma forma de preveni-los diretamente nas suas fontes, ou seja, eliminando o fato gerador dos mesmos. Por esse motivo, na maior parte das vezes, a segurança inerente atua eliminando completamente o risco e não apenas levando-o a um patamar considerado como aceitável.

Seria então óbvia a justificativa de implementação desta solução que pode ser entendida como preventiva ao invés de corretiva quando comparada com as tradicionais estratégias de mitigação de risco: salvaguardas ativas, passivas, procedimentais, etc. Esta eliminação total do risco tornaria qualquer projeto mais seguro e, desta forma, essa seria a solução mais adequada a qualquer projeto de engenharia.

No entanto, há diversos fatores limitantes e até impossibilitantes para a implantação desta técnica. Do ponto de vista teórico, não há uma metodologia sistemática analítica e há diversas configurações que levam a um maior nível de segurança inerente, o que acaba restringindo a aplicação. Além disso, a segurança inerente não é absoluta ela é específica para cada planta e lugar. Portanto, uma solução que pode ser a inerentemente mais segura pra uma planta pode não ser a inerentemente mais segura para outra planta igual em outro local com um ambiente diferente.

A aplicação de segurança inerente requer julgamento subjetivo (tal subjetividade pode ser reduzida por meio da utilização de técnicas quantitativas) e compensações entre vários fatores. Adicionalmente, a seleção e utilização de tecnologia inerentemente mais segura não garante por si só que uma planta irá resultar em uma operação mais segura entre seus sistemas complexos e inter-relacionados. A identificação dessas limitações aliadas a maior efetividade em termos de segurança das tecnologias de segurança inerente são os principais motivadores do estudo de caso proposto.

Além desses fatos, foi constatado um número deficiente de estudos sobre o tema principalmente no que tange a segurança inerente, ou seja, não foi encontrado estudo com o enfoque proposto. Este estudo viabiliza a identificação de que elementos são limitantes ou dificultam a aplicação das técnicas de segurança inerente nas plantas de processo. Em posse desses dados as indústrias terão subsídio para a tomada de decisão no que se refere à realização de um estudo de segurança inerente com base no critério de aceitabilidade adotado utilizando-se as técnicas pertinentes.

1.3 Objetivo

O objetivo desta dissertação é avaliar quais as limitações e dificuldades encontradas para se implementar as técnicas que visam obter plantas de processo inerentemente mais seguras, concluindo embasada e criticamente quando deve ser feito investimento em tais práticas nessas plantas.

Com isso, espera-se conseguir uma maior aderência na aplicação das técnicas visto que uma das maiores dificuldades dessa aplicação vem justamente da incerteza dos resultados obtidos após a realização do esforço, que muitas vezes pode levar a situações inconclusivas.

Vale ressaltar que este estudo não reduz a importância da realização ou revisão das técnicas de análise de risco tradicionais das unidades de processo. Ele vem como complementar servindo como uma ferramenta para a eliminação dos principais riscos ao invés de apenas mitigá-los a um nível considerado aceitável. Além disso, há grande chance de diminuição do número de intervenções a serem realizadas na planta para torna-la mais segura, o que vai ao encontro do projeto de plantas mais econômicas, e consequentemente, eficientes.

Este objetivo será alcançado por meio de algumas etapas específicas que servem de base para a exemplificação do tema por meio de um estudo de caso de uma planta de processos.

2 MÉTODO

Este item apresenta o procedimento utilizado para a aplicação da filosofia de Segurança Inerente na planta em estudo, premissas utilizadas e respectivos resultados. De forma resumida, seguem abaixo as etapas seguidas no estudo:

- a) Realização de levantamento do referencial teórico sobre segurança inerente adotado por plantas de processo levando em conta aspectos tanto qualitativos quanto quantitativos;
- b) Apresentação do estudo de caso envolvendo a descrição do processo estudado com os seus principais parâmetros e as respectivas funções, representação gráfica do processo sob a forma de um diagrama de blocos contendo os principais equipamentos e, por fim, descrição detalhada dos equipamentos incluindo suas funções e principais parâmetros relevantes;
- c) Levantamento dos principais equipamentos / operações utilizados pelo processo em questão e seleção daqueles que historicamente possuem maiores riscos associados para avaliação do nível de segurança adotado;
- d) Identificação e relação das novas medidas de segurança inerente que podem ser utilizadas no processo em estudo;
- e) Construção de uma proposta de medidas de segurança inerente que aumente a performance de segurança de processo na instalação estudada atualmente;
- f) Levantamento das melhorias e revezes da utilização das novas configurações do processo;
- g) Avaliação qualitativa em seguir ou não com as modificações propostas em função das melhorias e revezes inseridos por elas no processo;
- h) Identificação dos principais fatores impeditivos / dificultadores da implantação das sugestões propostas a planta;
- i) Avaliação da possibilidade ou não de generalização de cada dificuldade encontrada;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este item apresenta alguns conceitos sobre Segurança Inerente e sua importância dentro do conceito de segurança de processo, apresenta também as principais técnicas para tornar as plantas inerentemente mais seguras e por último descreve as metodologias de comparação quantitativa dos níveis de plantas inerentemente mais seguras após a aplicação dessas técnicas.

3.1 Segurança Inerente e Projeto Inerentemente mais seguro – técnicas qualitativas

3.1.1 O que é a segurança inerente?

Kletz e Amyotte (2010) defendem fábricas químicas que utilizam materiais menos perigosos, em quantidades menores, temperaturas e pressões mais baixas. Isto é dito ser inerente ou intrinsecamente seguro. O termo "inerente" é usado em preferência a "intrínseco" apenas porque "intrinsecamente seguro" tem um significado técnico em relação ao maquinário. Uma planta que seja feita mais segura adicionando controle é extrinsecamente segura.

Rogers e Hallam (1991) dão uma definição alternativa de inerentemente seguro: " Um processo inerentemente seguro pode ser considerado aquele cujo projeto não produz um perigo se ocorrer uma falha ". Isto é um pouco diferente da definição de Kletz. Kletz escreveu em primeiro lugar de evitar o perigo e, se isso não for possível, reduzir o tamanho do perigo, tanto quanto possível. Rogers e Hallam referem-se a fazer um processo que seja inerentemente mais seguro fora da operação normal.

Há muitos exemplos no dia-dia da segurança inerente ou a falta desta. O exemplo mais taxativo é o de Kletz, com relação ao uso de escadas. As escadas são responsáveis por mais acidentes em casa do que facas ou equipamentos elétricos. A maneira de tornar as escadas extrinsecamente mais seguras é adicionando corrimãos, plataformas, fazer os degraus mais curtos ou fazê-las menos íngremes. A maneira inerentemente mais segura é viver em um bangalô. Desta forma, o perigo, que é a escada, é removido.

3.1.2 Etapas de um projeto de engenharia de plantas de processo

O projeto de engenharia de uma planta química vai desde a primeira ideia de um produto até o *start-up* da planta. É possível dividir esse projeto em etapas distintas.

Em cada etapa, o nível de detalhamento do projeto aumenta. Projetar uma planta não é um processo único, é iterativo. Em vários estágios, pode ser necessário rever o projeto e voltar para uma etapa anterior. Isso pode ocorrer devido à inviabilidade econômica do projeto proposto, problemas com materiais de construção ou baixa integração energética. Os estágios abaixo são um exemplo de como pode ser realizada essa divisão do projeto (LAWRENCE, 1996).

Desenho do produto

A primeira etapa do projeto é uma tarefa mais relacionada ao marketing do que uma tarefa de engenharia. Um nicho de mercado é reconhecido e um produto é concebido para isso. O produto pode ser um novo medicamento, um novo tipo de plástico ou um novo sabão em pó. O nível de detalhe é simplesmente a especificação do produto necessário (COULSON e RICHARDSON, 1985).

Pesquisa e desenvolvimento

Ao escolher um produto, o projeto se volta para os produtos químicos. Serão pesquisados e desenvolvidos os químicos adequados para atender às especificações do produto. Assim sendo, as matérias-primas e os métodos necessários para produzir um composto químico é o próximo nível do projeto. Isso é conhecido como uma rota química. Mais de uma rota química pode ser possível para produção de um produto (LAWRENCE, 1996).

Projeto preliminar

Se mais de uma rota for possível, a "melhor" é escolhida com base em índices técnicos (impactos ambientais, controlabilidade, flexibilidade, resiliência) e avaliação econômica do processo. As avaliações econômicas mostram se o processo será economicamente viável. O processo escolhido pode então ser ampliado de escala de laboratório para uma planta piloto com intuito de uma maior exploração.

Fluxograma de Processo

O fluxograma de processo incorpora os principais equipamentos de processo, por exemplo reatores, equipamentos de separação e trocadores de calor. Os fluxogramas do processo são geralmente elaborados usando programas de simulação que executam cálculos de balanço de massa e energia de modo a definir as condições de processo (temperatura, pressão) e parâmetros específicos a cada operação unitária

(razão de refluxo, estágio ótimo de alimentação, carga térmica, etc...). Nesta etapa, é realizado o dimensionamento preliminar dos principais equipamentos de processo, o qual pode ser através do uso de simuladores ou correlações empíricas.

Diagrama de tubulação e instrumentação (P&ID)

O diagrama de tubulação e instrumentação (*Piping and Instrumentation Diagram - P & ID*) é desenvolvido incrementalmente ao fluxograma de processo. Além dos principais equipamentos e principais correntes, estão presentes tubulações, válvulas e bombas. Linhas pneumáticas e elétricas também são adicionadas para mostrar o controle dos Equipamentos do processo.

Projeto detalhado

O P & ID é progressivamente detalhado. Dimensões precisas dos maiores e menores equipamentos são calculados, juntamente com a tubulação. São projetados o *layout* da planta física, incluindo a construção e a infra-estrutura.

Projeto de equipamentos de grande porte

Os equipamentos maiores, por exemplo, reatores ou colunas de destilação serão concebidos a partir das especificações do projeto detalhado.

Com a identificação dos estágios dos projetos de engenharia de processo, é possível entender como funciona a ideia de ISD (*Inherently Safer Design*) e ver como os estágios de projeto acima interagem com as ideias de projeto intrinsecamente mais seguro.

Kletz e Amyotte (2010) e CCPS (2009) realizaram um vasto estudo tentando agrupar e simplificar as possíveis estratégias associadas a filosofia segurança inerente. As abordagens para o projeto de processos inerentemente mais seguros podem ser agrupadas em quatro grandes grupos de acordo com CCPS (2009): Minimizar, Substituir, Moderar e Simplificar. Por minimizar entende-se a diminuição do uso de materiais perigosos – técnica também conhecida como minimização. Substituir implica na troca do material utilizado por uma substância menos perigosa. Moderar quer dizer a utilização de condições menos perigosas, o uso de um estado menos perigoso de uma substância ou instalações que minimizam o impacto de uma liberação de material perigoso ou energia - também conhecidos como atenuação ou limitação de efeitos. Simplificar significa projetar instalações que eliminam

complexidades desnecessárias tornando os erros operacionais menos prováveis e mais aceitáveis – também conhecido por tolerância ao erro.

3.1.3 Benefícios de um Projeto Inerentemente mais Seguro

Plantas inerentemente mais seguras são usualmente mais baratas que as convencionais pois elas não precisam de muitos equipamentos de proteção adicionais. É difícil precificar o quão mais baratas elas são pois os projetistas não costumam manter arquivados os custos com segurança.

Gupta et al. (2003) forneceram evidências da ligações entre a segurança inerente e o custo da segurança do processo. Seu trabalho ajuda estabelecer um plano de negócios claro para o uso dos princípios de segurança inerente em frentes de gestão direcionadas para melhorar a segurança de processo. Estima-se que entre 5 e 10% dos custos de implantação de uma nova indústria possam ser reduzidos em função de uma redução no inventário de materiais perigosos e conseqüentemente numa redução dos gastos com equipamentos de segurança tais como intertravamentos, alarmes, detectores de fogo e gás, válvulas de isolamento de emergência, isolamento de fogo, *sprinklers* e equipamento de combate a incêndio.

Há também uma significativa redução nos custos de teste e manutenção de equipamentos. Para instrumentos, esse custo é igual ao custo de capital instalado, ou seja, os instrumentos custam o dobro do que se espera. E ainda, muitas horas de gerenciamento são gastas para garantir que os equipamentos estão recebendo testes, operação e manutenção corretas. Elas seriam reduzidas com um projeto inerentemente mais seguro. Além disso, seria muito mais fácil convencer os órgãos reguladores e a população de que a planta não irá explodir ou gerar qualquer espécie de dano às regiões vizinhas. Isso facilita a etapa de busca do local para as instalações, além de poder reduzir o tamanho necessário já que os equipamentos não precisarão estar tão espalhados no local (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

Com a redução de inventários, há uma grande redução no número de equipamentos (tais como reatores, colunas, trocadores, vasos, etc...) da planta e também de suas dimensões e uma conseqüente redução nos itens de tubulação, estrutura, fundações, etc. A maior parte dos custos de capital de uma instalação estão relacionados ao projeto de estrutura civil e seus componentes (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

O grande questionamento a respeito dessa redução de volume seria saber se ela não terá implicações negativas como tornar o controle dos processos mais difícil. Grandes inventários podem ter um efeito de amortecimento, suavizando as variações na composição de entrada, calor fornecido entre outras variáveis. No entanto, engenheiros de controle concordam que superar reduções de inventário não é um problema sem solução mesmo que, em alguns casos, instrumentos com resposta mais rápida possam ser necessários. Portanto, essa limitação não é real.

3.1.4 Critérios de Segurança Inerente

3.1.4.1 Intensificação

A intensificação de processos (IP) tem como objetivo o aprimoramento das operações de fabricação e o processamento. Para isso, é necessário repensar os esquemáticos das operações existentes criando novos mais precisos e eficientes do que as operações atuais. A IP frequentemente envolve a combinação de operações unitárias separadas como reação e de separação em um único equipamento. Isso resulta em um processo de fabricação mais eficiente, limpo e econômico. No nível molecular, as tecnologias PI melhoram significativamente a mistura, que melhora a transferência de massa e calor, a cinética, rendimentos e especificidade da reação. Essas melhorias se traduzem na quantidade de equipamentos, área ocupada pelas instalações e complexidade do processo. Portanto, minimizam custos e riscos em instalações de processo químico (<http://www.energy.gov>).

A intensificação de processo(IP) resulta em melhorias substanciais na escala, limpeza, eficiência energética, custo-benefício e segurança das unidades projetadas para efetuar mudanças físicas ou transformações moleculares nos materiais. A redução do tamanho das operações da unidade e das plantas químicas é um objetivo fundamental da intensificação de processo(KLETZ e AMYOTTE, 2010).

A motivação para a intensificação de processos vem, muitas vezes, do lado econômico da equação do negócio. No mundo de hoje, a necessidade econômica de IP está cada vez mais moldada dentro do contexto de Competitividade Global e desenvolvimento sustentável (CHARPENTIER, 2007a).

Às vezes, no entanto, a força motriz da IP é o benefício de segurança, como parece o caso do projeto IMPULSE (Unidades de Processo Integradas com Elementos Localmente Estruturados). Neste trabalho, há a expectativa de que dispositivos

menores e mais eficientes, como microrreatores e trocadores de calor compactos apresentem um menor risco de incêndio e explosão, bem como menos emissões nocivas, do que os equipamentos tradicionais das plantas de processo. Khoshabi e Sharratt (2007) concluem com a declaração de que, enquanto grandes liberações e perigos são menos prováveis para as plantas IMPULSE, o potencial de exposição do operador e problemas menores (por exemplo, o vazamento de uma bomba) podem ser maiores. Esta observação é um lembrete útil de que a segurança inerente envolve tanto mudanças, que devem ser gerenciadas, quanto os *trade-offs*, que devem ser avaliados. Nenhuma abordagem única pode abranger todos os problemas que surgem durante a concepção e operação do processo.

A esse respeito, Etchells (2005) lista como potenciais benefícios de segurança da intensificação do processo os seguintes aspectos:

1. Redução de inventários de materiais perigosos e das consequências de falhas no processo.

2. Redução no número de operações de processo, levando um número menor de operações de transferência e tubulações (reduzindo assim, os vazamentos).

3. Vasos menores possuem inventários menores fazendo com que as sobrepressões sejam confinadas no próprio equipamento, de modo que dispositivos passivos e ativos (por exemplo, discos de ruptura e sistemas de supressão automática, respectivamente) possam não ser necessários.

4. Redução no número de incidentes de processo durante condições transientes por causa de menos partidas e paradas com a planta contínua e intensificada. A intensificação gera menos acidentes ou incidentes que levam a menos descontinuidades operacionais.

5. Menos variabilidade (e mais facilidade de controle) na transferência do calor do que nos reatores batelada ao lidar com reações exotérmicas. A intensificação pressa por mais processos contínuos do que em batelada.

6. Transferência de calor mais fácil de alcançar devido à área de superfície específica melhorada de planta contínua e intensificada, reduzindo assim o potencial de reações descontroladas.

As questões potenciais de segurança relacionadas à intensificação do processo incluem o seguinte:

1. Requer altas temperaturas e pressões e entradas de alta energia. Por exemplo, o uso de microondas foi relatado em processos de dessorção intensificados para a regeneração de adsorventes utilizados no controle de emissões de vapor orgânico.

2. Aumento da complexidade do processo e aumento na complexidade dos sistemas de controle.

3. Preocupações aumentadas em relação ao controle e monitoramento devido a tempos de residência mais curtos para muitos processos intensificados.

4. Maior potencial de falha do equipamento ou erro do operador se a tubulação do processo se tornar mais complexa.

5. Aumento da taxa de liberação de energia devido a taxas de reação melhoradas como resultado da melhora da mistura.

6. Alta taxa de transferência levando a possibilidade de acumulação rápida a jusante de produtos fora de especificação.

8. Maior proximidade das pessoas a plantas menores.

Nem todos os benefícios ou pontos de atenção apresentados ocorrerão em todas as aplicações da intensificação do processo. O objetivo de elencar esses pontos é, em primeiro lugar, lembrar que a avaliação e a gestão dos riscos do processo são compromissos abrangentes cruciais para qualquer empreendimento comercial. E em segundo lugar, revisar os *trade-offs* frequentemente apresentados pela aplicação da filosofia de segurança inerente.

3.1.4.2 Substituição

A intensificação nem sempre é possível, e uma alternativa é a substituição, o que implica o uso de um material mais seguro em lugar de um perigoso. A intensificação e a substituição diminuem a necessidade de equipamentos de proteção adicionais e, assim, diminuem o custo e a complexidade da planta, mas a intensificação, além disso, traz uma redução no tamanho da planta e uma redução adicional no custo. A intensificação é, portanto, preferida à substituição se ambas forem possíveis (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

Primeiro, o uso de materiais mais seguros, por exemplo, agentes não reativos, como agentes de transferência de calor e solventes, e depois a substituição de diferentes produtos químicos para evitar o uso de matérias-primas perigosas ou intermediárias.

No contexto de Segurança Inerente, "substituição" significa a substituição de um material ou processo perigoso por uma alternativa que reduz ou elimine o perigo. Os projetistas de processo, os gerentes de linha e a equipe técnica da fábrica devem indagar continuamente se alternativas menos perigosas podem ser efetivamente substituídas por todos os materiais perigosos utilizados em um processo de fabricação. No entanto, o conceito de substituição de segurança inerente é melhor aplicado durante o projeto inicial de um processo. Substituindo matérias-primas e intermediários depois que o processo foi construído, embora possível em alguns casos, geralmente é muito difícil (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

Substituir um material por uma substância menos perigosa poderia ser conseguido através de tintas e revestimentos à base de água, química alternativa utilizando materiais menos perigosos e solventes menos inflamáveis ou tóxicos. A substituição de produtos químicos inovadores oferece o potencial de processos inerentemente mais seguros e mais ecológicos, incluindo técnicas eletroquímicas, reações de dominó (séries), reações controladas por microondas e luz laser, uso de extremoenzimas (enzimas capazes de resistir a condições severas) e vários processos catalisadores inovadores (KHAN e AMYOTTE, 2003).

Os agentes refrigerantes, solventes, propulsores e agentes de combate a incêndio mais seguros causam efeitos sobre o meio ambiente. Em outros casos, as mudanças feitas para melhorar o meio ambiente tiveram efeitos adversos sobre a segurança. Poucas mudanças são 100% benéficas. Normalmente, existem algumas desvantagens, mesmo que em equilíbrio a mudança seja melhor. Por esse motivo, fala-se mais de plantas inerentemente mais seguras do que intrinsecamente seguras. Por exemplo, os limpadores à base de água são geralmente mais seguros e mais ecológicos que os orgânicos, no entanto, o agente concentrado antes de ser dissolvido pode ser tóxico, corrosivo ou empoeirado e as bactérias podem crescer na solução. (KLETZ e AMYOTTE, 2010). Esse exemplo ilustra bem que as plantas são inerentemente mais seguras e não intrinsecamente seguras.

3.1.4.3 Atenuação ou Moderação

Se a intensificação e a substituição não são praticáveis, um terceiro caminho para plantas inerentemente mais seguras é a atenuação (ou moderação), que implica a realização de uma reação perigosa em condições menos perigosas ou o armazenamento ou transporte de um material perigoso de forma menos perigosa.

Em alguns casos, um reagente ou catalisador perigoso pode tornar-se inativo ao associar um grupo ativo que se liga a um substrato fixo. Um projeto recente demonstrou como os nanotubos de carbono podem ser utilizados em transportadores de óxido de alumínio para melhorar a segurança do processo (HORNG, 2007). O princípio geral defendido por Horng é que a produção de nanopartículas e nanofibras em veículos ou superfícies microscópicas podem ajudar a reduzir os impactos ambientais, de saúde e de segurança (EHS).

A diluição com um solvente seguro pode, portanto, ajudar a atenuar as condições da reação em outros processos. Ressalta-se no entanto, que nesse caso, os custos com separação podem ser aumentados. Outro exemplo recente é a síntese de um ingrediente farmacêutico ativo (API) envolvendo o uso de Cianamida instável. Com o uso de solvente adicional (novamente, água) foi mostrado por modelagem cinética e teste adiabático que é possível diminuir significativamente a probabilidade de uma reação descontrolada (DERMAUT *et al.*, 2007).

A seguir, temos um exemplo de armazenamento atenuado :

Grandes quantidades de amônia e cloro são geralmente armazenadas refrigeradas à pressão atmosférica e não sob pressão à temperatura atmosférica. Se houver um orifício no tanque (abaixo do nível do líquido) ou linhas de conexão, a taxa de fluxo de líquido através do buraco é menor e, como o líquido é mais frio, uma menor proporção evapora. Se houver um furo no tanque acima do nível do líquido, então o fluxo através dele é pequeno porque há pouco ou nenhum diferencial de pressão para escoamento.

3.1.4.4 Simplificação

As plantas mais simples são mais seguras do que as mais complexas porque contêm menos equipamentos que podem vazar e fornecer menos oportunidades a ocorrência de erro humano. Nesse sentido, elas são inerentemente mais seguras. No entanto, elas ainda podem conter grandes inventários de materiais perigosos a altas temperaturas e pressões. Se não se pode evitar esses perigos, talvez seja possível

adicionar equipamentos para controlá-los, mesmo que resulte em uma planta mais complexa. Uma planta verdadeiramente inerentemente mais segura evitaria o uso de materiais perigosos (ou trabalharia com pequenos inventários dos mesmos)(KLETZ e AMYOTTE, 2010).

Uma compreensão da química básica do processo permite a criação de sistemas de reação e instalações mais simples. Processos *in situ* e *one-pot* permitem a geração de um intermediário perigoso no vaso onde ele será usado, eliminando a necessidade de armazená-lo ou transportá-lo pela planta através da tubulação. O inventário de material perigoso é, portanto, limitado a um máximo de um lote(CCPS, 2009).

Este exemplo ilustra a sobreposição benéfica que pode ocorrer com princípios de segurança inerentes (neste caso, simplificação e minimização). Por outro lado, a simplificação às vezes envolve uma compensação entre a complexidade de uma planta global e a complexidade dentro de um determinado equipamento. Por exemplo, um processo de destilação reativa para a produção de acetato de metila requer apenas três colunas e os equipamentos auxiliares associados. O processo mais antigo exigia um reator, um extrator e outras oito colunas, juntamente com os equipamentos auxiliares associados. O novo processo é mais simples, mais seguro e mais econômico, mas a operação bem-sucedida do destilador reativo em si é mais complexa e intensiva em conhecimento(AGREDA *et al.*, 1990).

3.1.4.5 Limitação de efeitos

Além de aplicar as estratégias de minimização, atenuação e simplificação ao projeto de processos, estas encontram uso para limitar os efeitos de perigos potenciais. Esses métodos são usados quando o tamanho de um risco potencial foi reduzido tanto quanto possível, mas ainda há potencial para que algo dê errado(CCPS, 2009).

Por exemplo, se vários produtos químicos devem ser carregados em um reator em uma determinada ordem, existe a possibilidade de adicionar produtos químicos em uma ordem incorreta, causando uma reação indesejável. Se os produtos químicos forem carregados em mais de um reator, de modo que um produto químico só possa reagir com os produtos químicos corretos, a possibilidade de reações indesejadas é removida.

Limitar a adição de energia, diminuindo temperaturas ou pressões pode reduzir os perigos potenciais. O incidente em Seveso, Itália, em 1976 demonstra as

conseqüências de não limitar as temperaturas. Nesse caso, o 2,4,5-triclorofenol reagia a 158 °C. Sabia-se que uma reação descontrolada poderia ocorrer a uma temperatura a partir de 185 °C. O reator foi normalmente aquecido por vapor a 190 °C, mas, devido a redução de demanda, a temperatura do vapor subiu para 300 °C. Acredita-se que isso permitiu o superaquecimento involuntário na superfície do líquido num reator parcialmente cheio e uma reação descontrolada começou. O alívio do reator espalhou dioxinas ao redor da área tornando-a inabitável. Se tivesse sido usado vapor abaixo de 185 °C, a reação descontrolada poderia nunca ter ocorrido (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

O resumo dos critérios de segurança inerente encontra-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Resumo das técnicas de Segurança Inerente.

Característica	Descrição
Intensificação	Uso de menores quantidades de substâncias perigosas (também chamada de intensificação)
Substituição	Substituir um material por uma substância menos perigosa
Atenuação	Usar condições menos perigosas, uma forma menos perigosa de um material, ou instalações que minimizem o impacto de uma liberação de um material perigoso ou energia
Simplificação	Realizar projetos que eliminem complexidades desnecessárias e tornem os erros de operação menos prováveis e que possuam alguma tolerância aos erros.

3.1.5 Quando considerar a segurança inerente?

A segurança deve influenciar as decisões de projeto desde a sua concepção até a sua operação. À medida que o projeto progride de um estágio para outro, a possibilidade de tornar a planta mais inerentemente segura diminui. Portanto, os benefícios a serem obtidos a partir do design intrinsecamente mais seguro diminuem à medida que a complexidade do projeto aumenta conforme ilustrado na Figura 3.1.

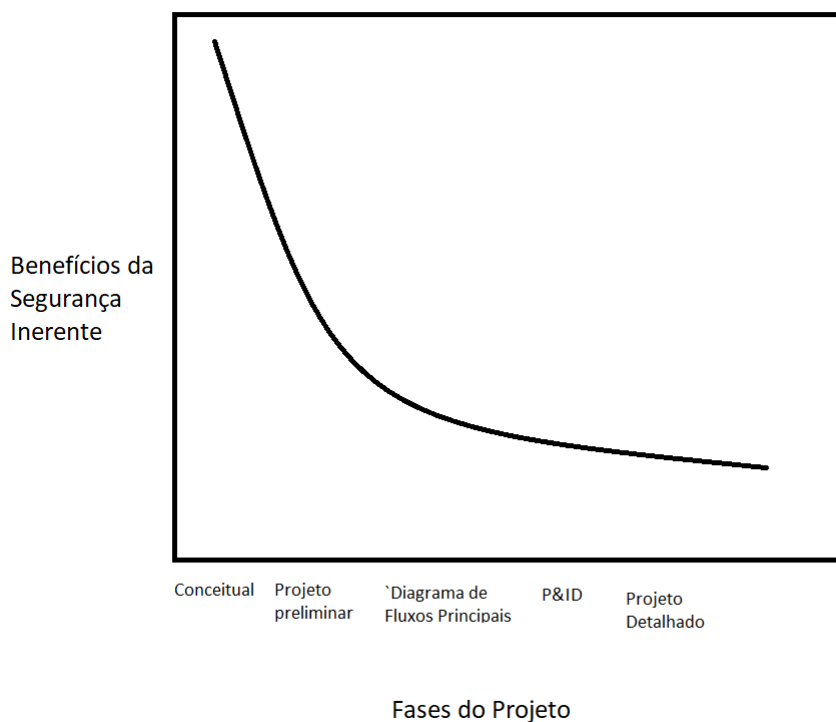


Figura 3.1: Exemplo de Curva Benefícios x Estágio Fonte: (LAWRENCE, 1996 apud KLETZ e AMYOTTE, 2010).

Assim, as mudanças no projeto devem ser feitas com antecedência para serem mais benéficas. As plantas inerentemente mais seguras são assim porque os perigos foram removidos ou evitados. É fácil remover um perigo potencial quando o projeto para a planta ainda está em fase conceitual. Uma vez que o fluxograma foi corrigido, as opções de produtos químicos, reações e inventários foram feitas. A partir deste ponto, as medidas de segurança serão em grande parte extrínsecas, isto é, adições de intertravamentos, sistemas de alívio etc(LAWRENCE, 1996).

As oportunidades para mudanças posteriores no projeto para melhorar a segurança inerente são menos prováveis porque o projeto será muito inflexível. As mudanças em uma parte do projeto pode inevitavelmente afetar os outros estágios e causar problemas. As mudanças de projeto em um estágio tardio são também mais dispendiosas e demoradas. As mudanças feitas no início do projeto podem custar uma hora ou duas em um pacote de fluxogramas de projeto, mas para um equipamento no estágio de projeto detalhado muda para dias, semanas ou mesmo meses além de ser muito mais caro.

3.1.6 Aplicação da filosofia apresentada em um Projeto Inerentemente Seguro

O método convencional para lidar com os perigos é adicionar recursos de segurança extras, esta é uma segurança extrínseca. Um perigo é controlado ou contido, ou a probabilidade de um acidente acontecer é reduzida. O problema é que o perigo ainda está presente. Ainda poderá haver um grande inventário de um material altamente perigoso presente, que poderia escapar e explodir ou envenenar seres humanos, animais ou plantas. Se os métodos acima são aplicados ao projeto da planta, os perigos potenciais podem ser removidos ou reduzidos. A planta se torna inerentemente mais segura. Ou não existe mais um risco a controlar, ou se houver um risco, reduziu-se para um nível no qual o controle é mais bem-sucedido. Além disso, a planta é mais segura tanto em condições normais quanto em circunstâncias de desvio destas condições. Por exemplo, alterar um reagente melhora a segurança sob condições normais, enquanto remover o potencial de uma reação descontrolada é lidar com um potencial desvio. Em ambos os casos, o ponto importante sobre projetos inerentemente mais seguros é que as plantas químicas construídas são mais seguras.

Existem diversas maneiras através das quais o projeto inerentemente mais seguro pode tornar as plantas mais baratas. O primeiro é a intensificação. Em geral, o custo dos equipamentos da planta diminui com o tamanho. Inventários menores precisam de vasos de processo menores. Portanto, plantas com menores equipamentos devem custar menos para construir. A adição de equipamentos de segurança extrínsecos, adiciona custo a uma planta. Se uma planta é inerentemente mais segura, equipamentos extras não são necessários. Há um custo extra escondido de equipamentos de segurança. Intertravamentos e alarmes precisam passar por testes e manutenção, o que custa dinheiro. Esses custos ocultos podem dobrar o custo esperado dos equipamentos de segurança. As plantas inerentemente mais seguras apresentam um problema menor para o público e autoridades locais. A escolha por locais de instalação das fábricas aumenta, e assim o custo da terra diminui. Plantas inerentemente mais seguras podem ter seguros mais baixos. As plantas mais simples têm custo operacional menor porque eles precisam de menos operadores e menos manutenção. Plantas com gasto energético menor em função de um projeto mais simples, têm um menor custo operacional. A Tabela 3.2 resume as contribuições na redução de custo das plantas de cada princípio de projeto inerentemente mais seguro.

Tabela 3.2: Porque e quando plantas Inerentemente mais seguras são mais baratas. Fonte:(KLETZ e AMYOTTE, 2010).

Característica	Efeito na redução do custo	Razão
Intensificação	Grande	Equipamentos menores e menor necessidade de adição de equipamentos de segurança
Substituição	Moderado	Menor necessidade de adição de equipamentos de segurança
Atenuação	Moderado	Menor necessidade de adição de equipamentos de segurança
Limitação de Efeitos	Moderado	Menor necessidade de adição de equipamentos de segurança
Simplificação	Grande	Menos equipamentos

Um resumo de artigos escritos sobre o tema da Segurança Inerente com maior relevância de acordo com número de citações de acordo com o Portal de Periódicos da CAPES/ MEC (<http://www.periodicos.capes.gov.br/>) encontra-se na Tabela 3.3. Nela, é possível observar a preferência pela abordagem qualitativa em detrimento da quantitativa que foi utilizada em uma quantidade mínima dentre as referências mais relevantes.

Rusli (2010), Kidam (2016), Charpentier (2007), Hendershot (2010), Rusli (2013), Hurme (2005), Rathnayaka (2014) e Zaini (2011) avaliaram os benefícios da aplicação qualitativa da filosofia de segurança inerente de acordo com os estágios dos projetos e obtiveram resultados consistentes e que indicaram sucesso com a aplicação das técnicas sobretudo durante as primeiras fases do projeto.

Por outro lado, Etchells (2005), Charpentier (2007), Palaniappan (2004), Kiss (2011), Lutze (2010), Amyotte (2009) e (Becht (2009) conseguiram identificar benefícios reais da aplicação de técnicas de intensificação do processo ao longo de todo o ciclo de vida de uma planta e, principalmente, conseguiram comprovar os benefícios obtidos em plantas já em operação.

Contrariamente, Rahman (2005), Landucci (2008), Tugnoli *et al* (2008a), Tugnoli *et al* (2008b), Khan (2004) e (Gupta e Edwards (2003) utilizaram abordagens quantitativas nas quais foi possível perceber a necessidade de trabalhar em um processo nos primeiros estágios de projeto uma vez que as técnicas, como mostrado no item 3.2, utilizam aspectos de substituição das condições de processo, como temperatura e pressão que inviabilizariam por completo a sua aplicação em uma planta já estabelecida. Caso esta opção fosse escolhida, o projeto teria que ser reavaliado e, muito provavelmente, modificado como um todo já que as tubulações e

equipamentos são especificadas para determinadas condições que, com as modificações propostas, não estariam mais dentro do limite previsto.

A maior relevância das abordagens qualitativas apoiou a opção de aplicação das técnicas qualitativas nessa dissertação.

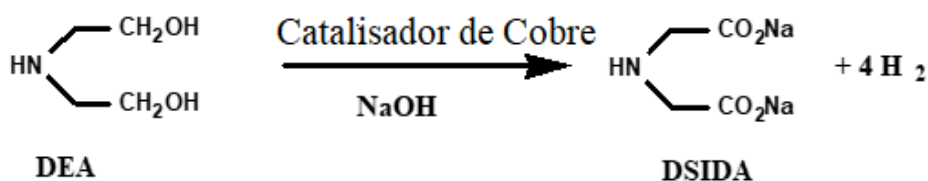
Tabela 3.3: Lista de Artigos escritos sobre a temática de Segurança Inerente (IS)

Título	Autor	Ano	Jornal	Estratégia
Qualitative Assessment for Inherently Safer Design (QAISD) at preliminary design stage	R. Rusli	2010	Journal of Loss Prevention in the Process Industry	Qualitativa
Inherently safer design review and their timing during chemical process development and design	K. Kidam	2016	Journal of Loss Prevention in the Process Industry	Qualitativa
Comparison of inherent safety indices in process concept evaluation	M. Rahman	2005	Journal of Loss Prevention in the Process Industry	Quantitativa
Process Intensification: Safety Pros and Cons	J. Etchells	2005	Process Safety and Environmental Protection 83(B2) Trans IChemE	Qualitativa
In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money)	J.Charpentier	2007	Chemical Engineering Journal	Qualitativa
Inherent safety key performance indicators for hydrogen storage systems	G. Landucci	2008	Journal of Hazardous Materials	Quantitativa
The development of an inherent safety approach to the prevention of domino accidents	V.Cozzani	2009	Accident Analysis and Prevention	Qualitativa
Safety assessment in plant layout design using indexing approach: Implementing inherent safety perspective. Part 2- Domino Hazard Index and case study	A. Tugnolli	2008	Journal of Hazardous Materials	Quantitativa
Safety assessment in plant layout design using indexing approach: Implementing inherent safety perspective. Part 1 - Guideword applicability and method description	A. Tugnolli	2008	Journal of Hazardous Materials	Quantitativa
Application of inherent safety principles to dust explosion prevention and mitigation	P. Amyote	2009	Process Safety and Environmental Protection	Qualitativa
Implementing inherent safety throughout process lifecycle	M. Hurme	2005	Journal of Loss Prevention in the Process Industry	Qualitativa
Integrated inherent safety index (I2SI): A tool for inherent safety evaluation	F. Khan	2004	Process Safety Progress	Quantitativa
Selection of inherently safer process routes: A case study	C. Palaniappan	2004	Chemical Engineering and Processing: Process Intensification	Qualitativa

Using risk matrix as an inherent risk tool at preliminary design stage for inherently safer design	D. Zaini	2011	2011 National Postgraduate Conference - Energy and Sustainability: Exploring the Innovative Minds, NPC 2011	Qualitativa
A simple graphical method for measuring inherent safety	J. Gupta	2003	Journal of Hazardous Materials	Quantitativa
A control perspective on process intensification in dividing-wall columns	A. Kiss	2011	Chemical Engineering and Processing: Process Intensification	Qualitativa
Process intensification: A perspective on process synthesis	P. Lutze	2010	Chemical Engineering and Processing: Process Intensification	Qualitativa
Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation	G. Harmsen	2007	Chemical Engineering and Processing: Process Intensification	Qualitativa
An industrial view of process intensification	S. Becht	2009	Chemical Engineering and Processing: Process Intensification	Qualitativa
Risk-based process plant design considering inherent safety	S. Rathnayaka	2014	Safety Science	Qualitativa
Evaluating hazard conflicts using inherently safer design concept	R. Rusli	2013	Safety Science	Qualitativa
What does inherently safer mean	D. Hendershot	2010	CEP Magazine	Qualitativa

Ao buscar estratégias de melhorar a segurança inerente, é importante ter uma visão ampla ao invés de apenas olhar para o desenho do processo escolhido. Frequentemente, ao melhorar a segurança inerente do projeto escolhido, um risco é exportado para outro processo que pode estar em uma instalação diferente ou sob a responsabilidade de outro elo. O perigo não foi removido ou controlado, mas transmitido a outra pessoa que terá que lidar com ele. Por exemplo, quando Flixborough foi reconstruído, a oxidação do ciclo-hexano foi substituída pela hidrogenação de fenol. Mas a produção de fenol envolve a oxidação do cumeno para hidroperóxido de cumeno. Este processo é tão perigoso quanto a oxidação do ciclo-hexano. Os perigos inerentes ao processo Flixborough original não foram removidos, apenas exportados para outro lugar (LAWRENCE, 1996).

Exemplos reais de plantas inerentemente seguras foram descritos por Anastas e Hammond (2016). Um desses exemplos é o desenvolvido pela Monsanto para a produção do seu herbicida Roundup® que eliminou a maioria dos perigos de produção e todo o uso de cianeto, amônia e formaldeído na síntese do ingrediente-chave, o DSIDA (Disódio Iminoacetato). A nova rota de produção do DSIDA utiliza cobre como catalisador e é mais segura porque é endotérmica, possui rendimento global maior e menos etapas de processo como pode ser visto na Reação 3.1.



Reação 3.1: Reação química de formação do DSIDA a partir da DEA em catálise alcalina

O Disódio Iminoacetato (DSIDA) é um ingrediente-chave na produção do Roundup®, um herbicida não-seletivo e amigável ao ambiente. Originalmente, a Monsanto e outras indústrias fabricavam o DSIDA usando o processo Strecker, requerendo amônia, formaldeído, ácido hidrolórico e cianeto de hidrogênio. O cianeto de hidrogênio possui toxicidade aguda e necessita de manuseio especial de maneira a reduzir o risco aos trabalhadores, à comunidade e ao ambiente. Além disso, a reação química envolve a geração exotérmica de intermediários potencialmente instáveis o que faz com que seja necessária atenção redobrada devido a possibilidade de gerar uma reação descontrolada. O processo, em geral, também gerava 1 kg de rejeitos a cada 7 kg de produto e este rejeito deve ser tratado antes de ser descartado em local seguro (ANASTAS; HAMMOND, 2016).

A Monsanto desenvolveu e implementou um processo alternativo de produção de DSIDA que utiliza a desidrogenação catalítica da dietanolamina utilizando-se o hidróxido de sódio, e um catalisador de cobre em meio aquoso. As matérias-primas têm baixa volatilidade e são menos tóxicas. O processo é inerentemente seguro porque a desidrogenação é endotérmica e, portanto, não apresenta o risco de haver uma reação descontrolada. Além disso, essa rota de zero de descarga de resíduos de DSIDA produz uma corrente de produto que, após filtrado o catalisador, é de tão alta qualidade que nenhum processo de purificação ou retirada de rejeitos é necessária para uso subsequente na produção de Roundup®. Os principais subprodutos são o

hidrogênio, que é queimado na atmosfera, e catalisador gasto de Cobre, que é recuperado para aproveitamento de paládio para nova produção de catalisador. Todos os fluxos internos são reciclados e reutilizados (ANASTAS; HAMMOND, 2016).

A nova tecnologia representa um avanço na produção de DSIDA porque ela evita o uso de cianeto e formaldeído, sua operação é mais segura, possui maior rendimento global e menos etapas de produção como pode ser observado na Figura 3.2.

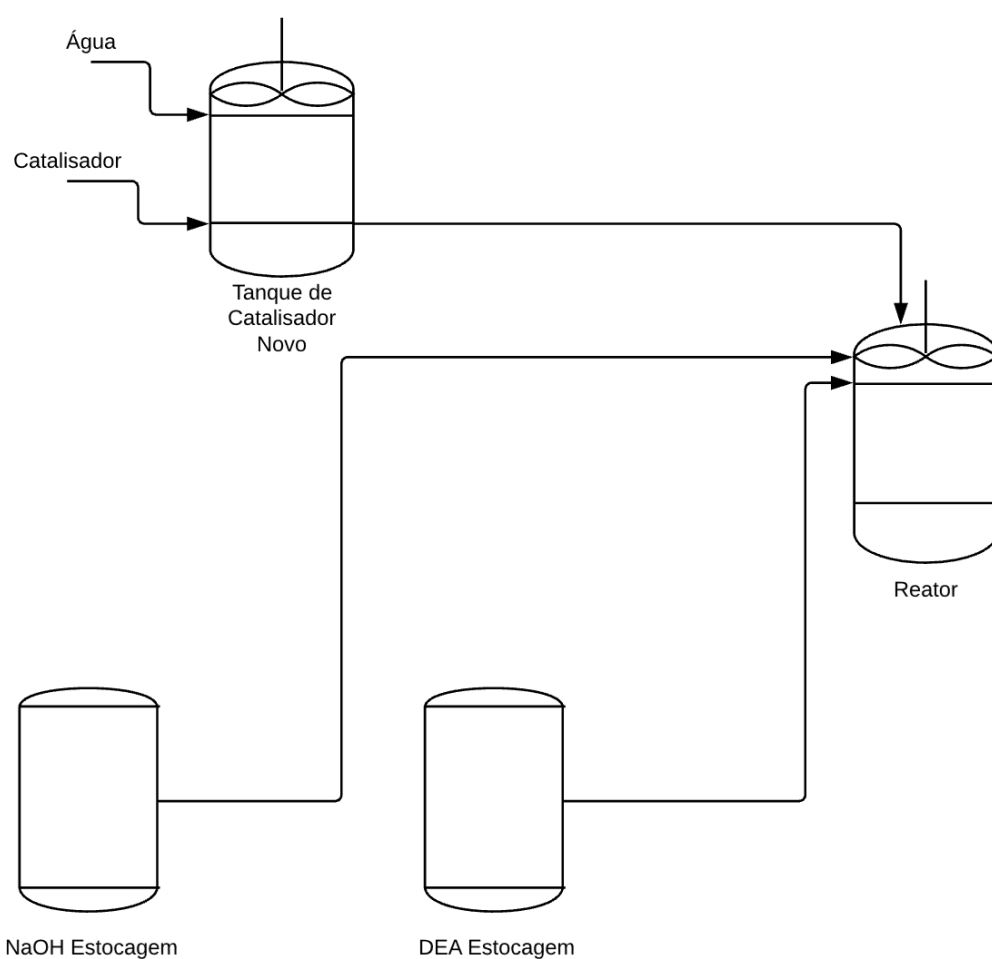


Figura 3.2: Fluxograma Básico de Processo da Planta de DSIDA

A conversão de aminoálcoois a sais de aminoácidos utilizando catálise metálica é conhecida desde 1945. A aplicação comercial, no entanto, era desconhecida até a Monsanto desenvolver uma série de catalisadores que tornaram a química comercialmente viável. As melhorias adicionadas aos catalisadores metálicos sob

forma de patente pela Monsanto competem um catalisador ativo, facilmente regenerável, altamente seletivo e fisicamente durável que provou seu uso em larga escala industrial.

Essa tecnologia também pode ser utilizada na produção de outros aminoácidos como a glicina. Também é um método genérico para a conversão de álcoois em sais de ácidos carboxílicos e também é potencialmente aplicável na aplicação de muitos outros químicos nas indústrias agrícola, farmacêutica, *commodities* e especialidades.

Eliminando a necessidade da utilização de cianeto de hidrogênio, amônia, formaldeído e ácido hidrocloreídrico, esse novo método de produção do Roundup® também elimina a possibilidade de haver acidentes catastróficos causados por terroristas focando nesses químicos em um ataque às instalações de produção da Monsanto.

3.2 Segurança Inerente: como medir

3.2.1 Índices de perigo

Vários índices de perigo foram desenvolvidos como ferramentas para prevenção de perdas em processos químicos e gerenciamento de risco. Estes índices medem um ou mais aspectos de segurança inerente, geralmente implicitamente (por exemplo, fogo, explosão e / ou perigos tóxicos), e geralmente é necessário usar vários índices para obter uma compreensão das características gerais do processo. Estes índices podem ser calculados com bastante rapidez para uma série de opções de processos e variações de projeto. Cada um dá um valor de índice adimensional que é definido relativamente e pode ser combinado com um ferramenta de análise de decisão para definir prioridades. Os índices disponíveis incluem:

- Índice de Incêndio e Explosão da Dow (F & EI) (DOW COMPANY, 1994): Fire and Explosion Index. Um artigo interessante de Gupta (1997) fornece orientação sobre o uso do Dow F & EI para plantas de processo nos países em desenvolvimento. Essa pode ser considerada uma aplicação intrinsecamente mais segura de uma ferramenta de segurança inerente, na medida em que a premissa de Gupta é que se deve evitar um falso senso de segurança,

aplicando uma ferramenta baseada em experiências dos EUA que não pode transcrever exatamente para outros países.

- Dow Chemical Exposure Index (CEI) (MARSHALL e MUNDT, 1995 *apud* GUPTA, 1997): Perigos de exposição química aguda.
- Índice de risco ponderado de segurança (SWeHI) (KHAN *et al*, 2001): Perigos de fogo, explosão e liberação tóxica. A provisão também é feita no procedimento de cálculo para avaliação de medidas de controle de segurança.
- Ferramenta de seleção de gerenciamento de risco ambiental (ERMST®) (ERMST, 1996): riscos ambientais, incluindo ar, água subterrânea, água superficial (humana), águas superficiais (ecológico) e águas residuais.
 - Modelo de rastreamento de risco de transporte (ADLTRS®) (ADLTRS, 1994): risco para as pessoas e o meio ambiente de operações de transporte de produtos químicos.
 - Índice de Resíduos Perigosos (HWI) (GUPTA e BABU, 1999): Riscos de inflamabilidade, reatividade, toxicidade e corrosividade de materiais residuais.
 - Índice Mond (TYLER, 1985): riscos de incêndio, explosão e toxicidade.
 - Índice de Perigos de Toxicidade (TYLER *et al*, 1994).

Além de usar índices de risco quantitativo, muitas das ferramentas de análise mais qualitativa de risco, como a *Safety Review*, *Checklist*, *What-If ?*, *What-If? / Checklist*, e *HAZOP* podem ser adaptados para incorporar os princípios de segurança inerente (CCPS, 2011). Os objetivos gerais dessas ferramentas semi-quantitativas são identificar perigos, examinar a adequação das salvaguardas existentes e, se necessário, sugerir salvaguardas adicionais sobre uma determinada base de risco. As considerações de segurança inerentes podem desempenhar um papel fundamental no cumprimento desses objetivos. (CCPS, 1996 *apud* CWRT, 2001).

3.2.2 O kit de ferramentas do INSIDE Project

O projeto INSIDE (*Inherent SHE In DEsign*) foi um projeto do governo / indústria europeu patrocinado pela Comissão da Comunidade Européia para incentivar e promover processos e plantas químicas inerentemente mais seguras. O projeto desenvolveu um conjunto de ferramentas, o INSET (*Inherent SHE Evaluation Tool*)

Toolkit, para identificar opções de projeto inerentemente mais seguras ao longo da vida de um processo e para avaliar as opções. A Tabela 2.4 resume essas ferramentas que são descritas em mais detalhes pelo Projeto INSIDE (1997).

As ferramentas de interesse particular no que se refere à medição da segurança intrínseca dos processos químicos são os índices de desempenho ISHE (*Inherent SHE*) (I.1- I.11) listados na

A restrição detalhada e análise objetiva
B Geração de projeto de processo
C Registro de opções de rota de química preliminar
D Via química preliminar método de avaliação rápido ISHE
E Estratégia de química preliminar detalhada Método de avaliação ISHE
F Registro de diagrama de blocos de rota de química
G Método de classificação de perigos químicos
H Registro para perigos previsíveis
I ISHE índices de desempenho I.1 Índice de incêndio e explosão I.2 Índice de perigo tóxico agudo I.3 Índice de perigo para a saúde inerente I.4 Índice de perigo ambiental agudo I.5 Índice de perigo de transporte I.6 Índice ambiental de emissões gasosas / atmosféricas I.7 Índice ambiental de emissões aquosas I.8 Índice ambiental de emissões sólidas I.9 Índice de consumo de energia I.10 Índice de risco de reação I.11 Índice de complexidade do processo
J avaliação múltipla ISHE avaliação comparativa
K Rapid ISHE método de triagem
L Reatividade química Reatividade - avaliação de estabilidade
M Análise SHE de processo - análise de riscos do processo, método de classificação

N Equipamento inventário método de análise funcional
O Guia de simplificação de equipamentos
P Avaliação de risco para liberação gasosa
Q Avaliação de layout de planta
R Design para operação

Tabela 3.4. Os índices de desempenho de segurança inerente envolvem intencionalmente cálculos relativamente simples. Isso permite que uma grande quantidade de opções de processo seja avaliada rapidamente.

A restrição detalhada e análise objetiva
B Geração de projeto de processo
C Registro de opções de rota de química preliminar
D Via química preliminar método de avaliação rápido ISHE
E Estratégia de química preliminar detalhada Método de avaliação ISHE
F Registro de diagrama de blocos de rota de química
G Método de classificação de perigos químicos
H Registro para perigos previsíveis
I ISHE índices de desempenho I.1 Índice de incêndio e explosão I.2 Índice de perigo tóxico agudo I.3 Índice de perigo para a saúde inerente I.4 Índice de perigo ambiental agudo I.5 Índice de perigo de transporte I.6 Índice ambiental de emissões gasosas / atmosféricas I.7 Índice ambiental de emissões aquosas I.8 Índice ambiental de emissões sólidas I.9 Índice de consumo de energia I.10 Índice de risco de reação I.11 Índice de complexidade do processo
J avaliação múltipla ISHE avaliação comparativa
K Rapid ISHE método de triagem
L Reatividade química Reatividade - avaliação de estabilidade

M	Análise SHE de processo - análise de riscos do processo, método de classificação
N	Equipamento inventário método de análise funcional
O	Guia de simplificação de equipamentos
P	Avaliação de risco para liberação gasosa
Q	Avaliação de layout de planta
R	Design para operação

Tabela 3.4: Índices de desempenho de segurança inerente. Fonte:(KHAN e AMYOTTE, 2003)

Os vários aspectos intrínsecos de segurança, saúde e meio ambiente de um processo são avaliados utilizando índices isolados; nenhuma tentativa é feita para combinar os índices em uma única medida geral.

O INSET Toolkit, em vez disso, recomenda uma técnica de análise de decisão de vários atributos para avaliar os aspectos gerais de segurança inerente das várias opções de processo. O INSET Toolkit é particularmente interessante como uma ferramenta de medição de segurança inerente por dois motivos (MANSFIELD, 1996) (INSIDE, 1997). Primeiro, representa o consenso e a experiência combinada de várias empresas e organizações. Além disso, pretende considerar os fatores de segurança, saúde e meio ambiente em um conjunto de ferramentas, uma abordagem consistente com as recomendações do CCPS / CWRT (2001).

Esse trabalho é uma das primeiras tentativas de desenvolver uma metodologia de indexação para incorporar segurança inerente no procedimento de projeto. Seu foco está na seleção da rota de síntese química que é o estágio do ciclo de vida em que segurança inerente pode oferecer seus maiores benefícios. Como trata-se de um índice de protótipo, a metodologia empregada pode servir de guia para o desenvolvimento desses índices.

3.2.3 Índices de Segurança Inerente

Heikkilä et al (1996) da Universidade de Tecnologia de Helsínquia, propuseram um índice para avaliação de segurança inerente. O índice é relativamente simples e é projetado para considerar uma gama de fatores que afetam a segurança inerente

de um processo. Esses fatores são agrupados em duas categorias principais: segurança inerente química e de processo. O índice de segurança inerente química descreve o efeito da escolha de matérias-primas e outros produtos químicos na segurança intrínseca do processo através da consideração de calor de reação, inflamabilidade, explosividade, toxicidade, corrosividade e incompatibilidade de produtos químicos. O índice de segurança inerente de processo descreve o efeito do tipo de equipamento de processo e condições de processo em segurança inerente (HEIKKILÄ *et al*, 1996). Os parâmetros considerados são: inventário de produtos químicos, temperatura e pressão do processo, o tipo de equipamento de processo e a estrutura do processo. O produto químico e os índices de processo são somados para produzir um índice de segurança inerente total. Os autores tentam construir o protótipo de índice de segurança inerente de Edwards e Lawrence (1993) estendendo-se além da escolha de matérias-primas e da seqüência de etapas de reação. Em uma série de publicações subsequentes, o grupo da Universidade de Tecnologia de Helsínquia descreveu seu uso como:

- Razão baseada em casos (usando um banco de dados de casos de projeto) para determinar um subíndice de estrutura de processo (HEIKKILÄ *et al*, 1998),
- Um algoritmo genético para otimização de um modelo de síntese do processo (HEIKKILÄ e HURME, 1998) e
- Estatísticas de acidentes e dados de layout para determinar um subíndice de segurança do equipamento (HEIKKILÄ e HURME, 1998).

3.2.4 Índice de Segurança Inerente Baseado em Lógica Difusa

Gentile *et al* (2003) avançaram com alguns dos fatores subjetivos no índice de segurança inerente de Heikkilä *et al* (1996) usando a teoria dos conjuntos difusos. As modificações foram essencialmente orientadas para melhorar a sensibilidade (ou excessivo ou insuficiente) nos intervalos selecionados para cada um dos vários parâmetros de índice.

O sistema de lógica difusa foi usado para propor um índice de segurança inerente baseado em regras se-então que descrevem conhecimento relacionado à segurança inerente. Nessa abordagem, cada fator é descrito por uma variável linguística cuja

faixa de interesse é dividida em conjuntos difusos. Para cada conjunto, define-se uma função-membro que possui uma forma específica descrevendo o comportamento físico do conjunto.

Conforme observado por Gentile *et al* (2003), a abordagem baseada em lógica difusa elimina os problemas apresentados por um intervalo tradicional para intervalos de parâmetros, e é vista como um primeiro passo para uma metodologia mais confiável e simples para avaliação de segurança inerente. Outros trabalhos identificados pelos autores Gentile *et al* (2003) inclui: parametrização de segurança inerente, funções de associação unificada, desenvolvimento de regras e métodos confiáveis e robustos de quantificação. Heikkilä (1999) disponibiliza um sumário da evolução.

4 ESTUDO DE CASO

O presente estudo de caso tem por objetivo avaliar uma planta de processos sob o ponto de vista da filosofia de Segurança Inerente. Para tanto, serão propostas modificações no processo Pacol (*Paraffin conversion to olefin*) da UOP (a fim de que esse processo seja inerentemente mais seguro que o atual levando-se em consideração para isto aspectos de intensificação, substituição, atenuação e limitação de efeitos.

De posse das informações obtidas com o estudo em questão, será possível levantar as informações necessárias para embasar o levantamento de quais as reais limitações e dificuldades da filosofia de segurança inerente às plantas de processo.

4.1 Descrição do Processo

4.1.1 Histórico

As parafinas podem ser seletivamente desidrogenadas nas correspondentes mono-olefinas, utilizando catalisadores de desidrogenação adequados. Catalisadores de ferro têm sido usados há muito tempo para a desidrogenação do etilbenzeno em estireno, e catalisadores feitos de cromo (óxido de cromo) suportados em alumina têm sido usados para a desidrogenação de parafinas leves (por exemplo, n-butano para n-butenos) e desidrogenação mais profunda de olefinas a diolefinas (por exemplo, n-butenos a 1,3-butadieno). No entanto, novos processos comerciais para a desidrogenação de parafinas leves e pesadas são baseados no uso de catalisadores de metais nobres devido à estabilidade superior e seletividade desses sistemas de catalisadores (MEYER, 2003).

No final da década de 1940 e na década de 1950, o trabalho pioneiro feito pela UOP sobre catálise de platina para a reforma catalítica de naftas para a produção de gasolinas de alta octanagem e aromáticos de alta pureza mostrou que os catalisadores de platina têm interessantes funções de desidrogenação. Em 1963-64, a UOP iniciou o trabalho de desenvolvimento de catalisadores de platina heterogêneos suportados em uma base de alumina para a desidrogenação de n-parafinas pesadas. O processo bem-sucedido resultante, conhecido como o processo Pacol, foi comercializado pela primeira vez em 1968. O advento do processo UOP Pacol marcou uma transformação substancial na indústria de detergentes e contribuiu para o uso generalizado de alquilbenzeno sulfonato linear (LABS) em uma base

econômica e eficaz em termos de custos. Até meados de 2003, mais de 40 unidades Pacol foram construídas, ou estavam em fase de projeto ou construção. Praticamente toda a nova capacidade de alquilbenzeno linear (LAB) construída em todo o mundo nas últimas duas décadas faz uso do processo de desidrogenação catalítica de Pacol da UOP. A fim de manter a superioridade tecnológica ao longo destes mais de 30 anos a UOP investiu muito em inovação e melhoria contínuas, principalmente do catalisador de desidrogenação, do projeto do reator e das condições de operação, pois esses fatores causam o maior impacto na economia geral do processo (HE et al., 2015).

Os primeiros catalisadores comerciais de desidrogenação de Pacol, denominados DeH-3 e DeH-4, entraram em operação em meados da década de 1960. Eles logo foram substituídos por um novo catalisador, o DeH-5, que foi comercializado em 1971 e dominou o mercado por vários anos. Em 1983, o catalisador DeH-7 foi introduzido. Este novo catalisador exibiu cerca de 1,75 vezes a estabilidade de seu antecessor, o DeH-5, e logo o substituiu como catalisador de Pacol dominante. Os esforços de desenvolvimento continuaram e, em 1998, o DeH-11 foi comercializado. Este catalisador é o primeiro catalisador de "esferas em camadas" a ser oferecido pela UOP, no qual uma fina camada reativa é revestida sobre uma camada inerte. O resultado é uma vantagem na seletividade para mono-olefinas. Em 2001, o DeH-201 foi introduzido. Este catalisador, também uma esfera em camadas, permite uma operação de conversão mais elevada do que os catalisadores Pacol anteriores. Todas estas várias gerações de catalisadores de desidrogenação de parafina resultaram em rendimentos melhorados em maior conversão e maiores severidades operacionais, permitindo assim unidades menores e mais econômicas para uma dada capacidade de produção (MEYER, 2003).

No mecanismo da reação de Pacol, a conversão de n-parafinas a mono-olefinas está próxima equilíbrio, e, portanto, uma pequena mas significativa quantidade de diolefinas e aromáticos é produzida. No processo de alquilação, as diolefinas consomem 2 moles de benzeno para produzir mais compostos de difenilalcano ou formam polímeros mais pesados que se tornam parte do alquilado e os subprodutos de fundo do regenerador ácido hidrofúrico (HF). Portanto, A formação de diolefinas representa uma perda líquida de rendimento de alquilato (MEYER, 2003).

Em 1984, a UOP desenvolveu o Processo DeFine, um processo altamente seletivo de hidrogenação catalítica para converter diolefinas de volta a mono-olefinas.

Os detergentes licenciados antes de 1986 incluíam apenas unidades Pacol e HF *Detergent Alkylate*. A primeira unidade DeFine entrou em operação durante o quarto trimestre de 1986. Todas as unidades subsequentes do processo Pacol também incorporaram reatores da hidrogenação DeFine e reatores DeFine também foram adaptados para um crescente número de unidades Pacol antigas existentes. Ambos os processos Pacol e DeFine também são usados no mais recente desenvolvido e comercializado pela UOP, o processo Detal, para a produção de LAB usando um catalisador sólido heterogêneo em vez do catalisador ácido HF tradicional (KOCAL *et al*, 2001).

4.1.2 Relevância do Processo

Mais de 40 unidades de processo Pacol foram construídas e colocadas em operação em todo o mundo desde meados da década de 1960, e praticamente sem exceção, todas ainda estão operando. Algumas outras unidades estão em vários estágios de design e construção. A maioria das unidades Pacol são diretamente integradas com uma unidade de alquilação de benzeno para a produção de LAB sem a necessidade de separação intermediária ou recuperação dos LIOs. Essas unidades representam um design agregado com capacidade superior a 1,3 milhão de toneladas métricas por ano (MTA) de LAB, no entanto, através de revamps e expansões, a capacidade operacional real é significativamente maior. Além do que, além do mais, outras unidades Pacol estão associadas às unidades da Olex para recuperar a LIO para a produção de detergente álcoois (MEYER, 2003).

4.1.3 Contextualização

No processo Pacol, as parafinas lineares são desidrogenadas em olefinas lineares na presença de hidrogênio sobre um catalisador seletivo de desidrogenação de platina. Um reator de fluxo radial adiabático com pré-aquecimento é normalmente utilizado para compensar queda de temperatura e minimizar a queda de pressão dentro de um volume de reator eficiente. A desidrogenação das n-parafinas é uma reação endotérmica com um calor de reação de cerca de 125 kJ/gmol (MEYER, 2003).

Isso significa que para que a reação ocorra é necessário fornecer energia então a reação não gera calor para se auto alimentar e, conseqüentemente, uma reação descontrolada não poderá ocorrer nesse processo. Isso, aliado às condições

operacionais moderadas do processo, faz com que a estratégia reacional possa ser considerada inerentemente segura.

Velocidades espaciais relativamente altas são usadas para que apenas uma modesta quantidade de catalisador seja requerida. Hidrogênio e alguns subprodutos são separados dos “*light ends*” no efluente do reator da desidrogenação, e uma parte deste gás hidrogênio é reciclado de volta para o reator de desidrogenação para minimizar a coqueação e aumentar a estabilidade do catalisador. Repetidas tentativas bem-sucedidas foram feitas ao longo dos anos para aumentar a conversão de n-parafinas através do reator de Pacol e ainda preservar uma alta seletividade e rendimento global elevado de olefinas lineares(VORA, 2012).

As condições operacionais mais severas usadas para conversões mais altas também resultam em desativação mais rápida do catalisador de desidrogenação. O catalisador usado no processo Pacol tem um impacto direto na cinética da reação, mas não na conversão de equilíbrio, que é governada por princípios termodinâmicos. Portanto, a maioria das melhorias no processo são associadas a modificações no projeto do reator ou em condições de operação. No geral, o catalisador Pacol possui uma vida catalítica atraente em termos de toneladas métricas de LAB produzido por quilograma de catalisador. Uma corrida típica em uma única faixa de carga de catalisador Pacol 30 a 60 dias, dependendo da gravidade da operação(MEYER, 2003).

4.1.4 Conversão de n-Parafina em n-Olefinas – PACOL UOP

A perda mínima de matérias-primas como subprodutos torna o processo Pacol a tecnologia de desidrogenação de parafina mais econômica disponível. Durante o processo, as parafinas normais são desidrogenadas nas mono-olefinas correspondentes, utilizando uma série de catalisadores DeH seletiva e altamente ativa da UOP. A desidrogenação é obtida sob condições de operação moderadas. (MEYER, 2003).

O processo DeFine melhora o rendimento total das olefinas ao hidrogenar seletivamente as di-olefinas produzidas no processo Pacol em sua mono-olefina correspondente. Esse processo foi comercializado pela primeira vez na década de 1980 e mais de 35 unidades foram licenciadas até os dias de hoje (MEYER, 2003).

A Figura 4.1 contém o fluxograma do processo sendo descrito neste capítulo e sobre o qual serão aplicadas as técnicas em questão.

A corrente de n-parafinas fresca, bombeada da estocagem, é alimentada na *stripper* de Oxigênio que tem como função remover os leves e os traços de água presentes nas NPF (n-parafinas frescas) bem como decompor os peróxidos formados devido a dissolução do oxigênio do ar na carga de NPF. A corrente de topo da *stripper*, condensada no condensador de topo da *stripper*, é quase totalmente retornada como refluxo. A corrente de fundo do *stripper* de oxigênio, depois de pré-aquecer a corrente de NPF fresca, segue para o Vaso de Alimentação do Reator onde se mistura com a corrente de reciclo de n-parafinas, recuperadas na unidade de alquilação.

Do Vaso de Alimentação do Reator, as n-parafinas são bombeadas, passando através dos trocadores casco-tubo cujos efluentes, misturas de n-parafinas já vaporizadas e gás de reciclo, alimentam, em seguida, o Forno de Carga do Reator. Nele, por aquecimento direto, a temperatura é elevada até a temperatura da reação de desidrogenação que é endotérmica(CHAUVEL e LEFEBVRE, 2004).

Em seguida, essa corrente atinge o leito de catalisador do Reator, onde em fluxo radial descendente processa a desidrogenação das n-parafinas. A reação ocorre à baixa pressão (2,0 Kgf/cm²g) e altas temperaturas (455 a 510 °C). A conversão, isto é, a quantidade de parafina consumida, é de cerca de 8 a 8,5 % em moles de mono-olefinas, enquanto que a seletividade, ou seja, mono-olefinas produzidas, fica em torno de 92% molar, em normais olefinas produzidas. Utilizam-se dois reatores de desidrogenação em paralelo, e como o fluxo de parafinas é dividido para os dois reatores, o LHSV *Liquid Hourly Space Velocity* é de 16,5. A razão molar Hidrogênio / Hidrocarbonetos é 4:1(RITZ et al., 2000).

O efluente do reator principal é uma mistura gasosa de n-parafinas não-reagidas, olefinas (principalmente mono-olefinas), e gás de reciclo, basicamente hidrogênio. Ele flui para o Condensador de Contato de onde pelo topo, separam-se os incondensáveis, que, neste caso, é o gás de reciclo. Este, por medida de segurança, ainda passa através do Coalescedor onde os últimos traços de líquidos são absorvidos, permitindo que a corrente gasosa chegue, essencialmente, seca à sucção dos Compressores de Gás de Reciclo. O gás de reciclo é comprimido e enviado de volta ao sistema de reação, entrando no distribuidor na entrada do pré-aquecedor, onde é misturado com as n-parafinas, fechando seu circuito de reciclo.

Uma quantidade de DMDS, dimetildissulfeto, é adicionada à corrente líquida do Condensador de Contato que alimentará o Reator Define com o objetivo de inibir um pouco a reação de hidrogenação, uma vez que o catalisador DEFINE é bastante ativo. Em seguida, essa corrente é pré-aquecida e misturada com o H₂ proveniente do Compressor Define, seguindo, então, para o reator DEFINE, onde as diolefinas são transformadas em mono-olefinas. A corrente efluente do Reator Define alimenta a *stripper* da PACOL. A corrente de topo do *stripper da PACOL* é condensada e se acumula no tambor de refluxo da *stripper* da Pacol. Nesse, separa-se uma corrente gasosa de “*lights ends*” (C8- formados durante a reação) que será queimada, separadamente (gás a baixa pressão), nos fornos. Parte da corrente líquida do *stripper* da PACOL é refluxada, e parte (basicamente C5 – nC10) é enviada para o condensador de topo da *stripper* da PACOL e, desse, para o vaso de líquido combustível(MEYER, 2003).

A corrente de fundo do *stripper* da Pacol é, então, bombeada para a unidade de alquilação, passando, antes, no aquecedor de carga dos reatores de alumina, onde é resfriada, pré-aquecendo a corrente de n-parafinas recuperadas na unidade de alquilação que se destinam ao tratamento.

O tratamento das n-parafinas, recuperadas na unidade de alquilação, é feito nos tratadores das aluminas, que operam em série. As n-parafinas, em cada vaso, entram em contato com um leito de alumina (Al₂O₃) que reage com os fluoretos orgânicos formados, eliminando-os como impurezas dessa corrente de reciclo. Dos tratadores das aluminas, a corrente tratada de n-parafinas vai para o vaso de Alimentação do Reator Pacol, onde é misturada com as n-parafinas frescas vindo do fundo do *stripper* de O₂. Antes de chegar ao vaso de Alimentação do Reator Pacol, as n-parafinas pós-tratadas são resfriadas, pré-aquecendo através de trocador a alimentação do reator Define.

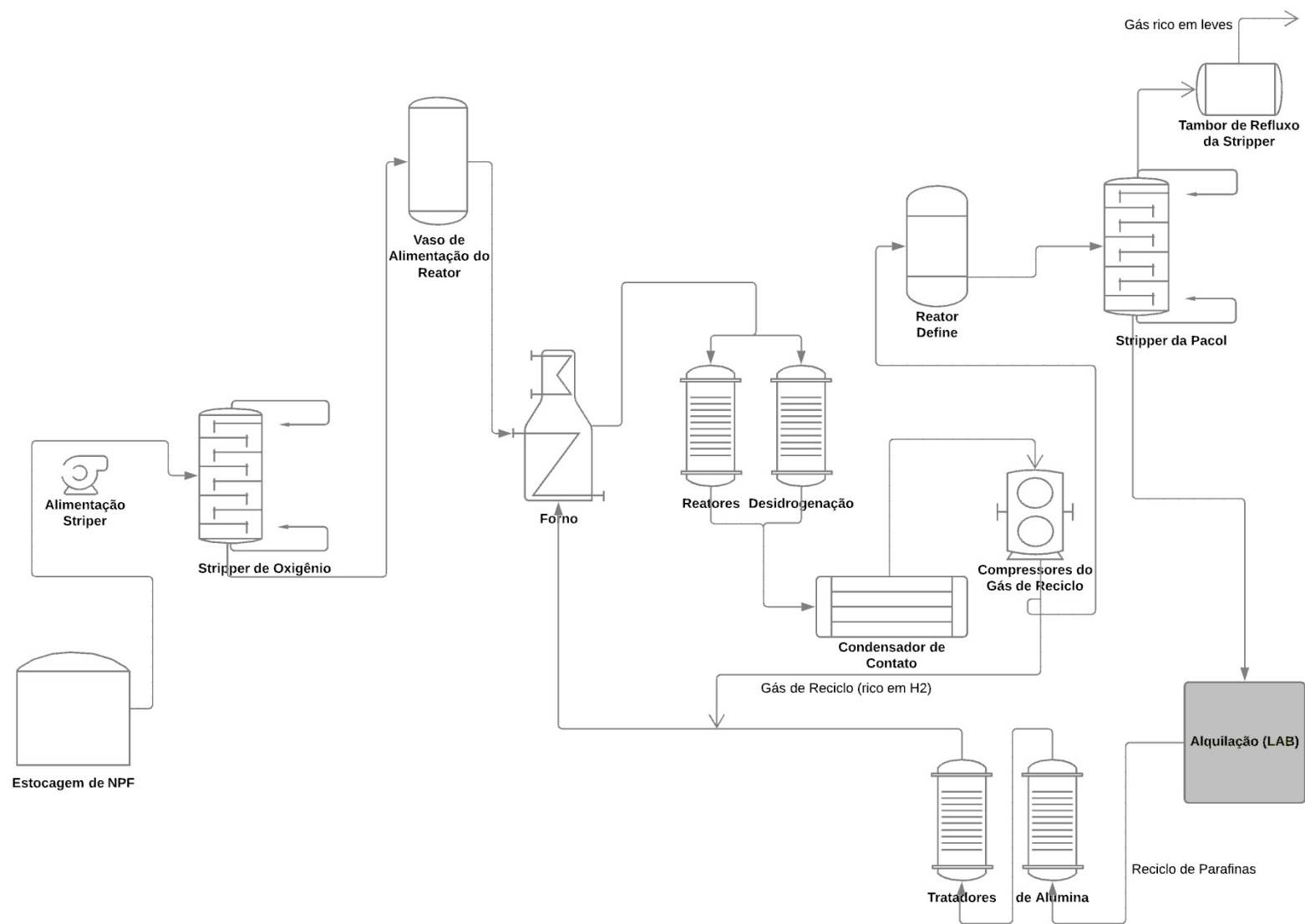


Figura 4.1 Fluxograma de Processo de plantas de Desidrogenação PACOL UOP fonte: (VORA, 2012)

4.2 Parâmetros de Processo da Desidrogenação

Basicamente, existem dois fatores que controlam todo o bom rendimento da reação, expresso pela maior quantidade de mono-olefinas que se pode produzir, minimizando-se os demais subprodutos indesejáveis (seletividade de conversão) (VORA, 2012):

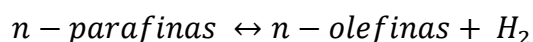
a) Tempo de contato entre as n-parafinas e o catalisador, que é determinado pela espessura do leito catalítico que o gás reagente atravessará, e pela velocidade espacial (LHSV) com que este mesmo gás circulará através daquele leito;

b) O excesso de hidrogênio em relação aos hidrocarbonetos na corrente de gás que será carga para o reator de desidrogenação Pacol (razão molar H_2/HC).

4.2.1 Seletividade e Conversão

A conversão de equilíbrio para a reação de desidrogenação é determinada pela temperatura, pressão e pressão parcial de hidrogênio. Como esperado, a conversão de equilíbrio aumenta com a temperatura e diminui com a pressão e com o aumento da relação hidrogênio-hidrocarboneto. Cineticamente, a conversão global depende da velocidade espacial (relação de alimentação para catalisador): velocidades espaciais excessivamente altas não permitem conversões suficientes e velocidades espaciais muito baixas levam a menores seletividades por causa do aparecimento de reações secundárias e concorrentes (MEYER, 2003).

O equilíbrio de n-parafinas em n-olefinas é representado na Reação 4.1:



Reação 4.1: Reação de Equilíbrio de n-parafinas e n-olefinas

Uma conversão mais alta minimiza o reciclo posterior de n-parafinas não reagidas, que retornam ao sistema de reação, após atravessar todo o processo de alquilação como inertes. Um aumento mínimo de 1 a 2 % na conversão resulta em sensíveis reduções no consumo de utilidades e no tratamento de equipamentos, representando uma enorme economia global. Por outro lado, quanto mais próximo da conversão de equilíbrio, maiores quantidades de poliolefinas (diolefinas e aromáticos), ou seja, menor a seletividade pois altas conversões significam maiores tempos de contato das n-parafinas com o catalisador.

Desse modo, procura-se definir uma conversão ideal, que minimize tanto o reciclo de n-parafinas como a formação de produtos indesejáveis. Na unidade PACOL, uma conversão de 8 a 8,5 % molar que resulta numa seletividade de cerca de 92 % molar em mono-olefinas, sendo o restante distribuído entre aromáticos (desidrociclicização), diolefinas, isoparafinas e ciclo-parafinas e algo de gases leves (craqueamento). A desidrogenação produz um gás rico em hidrogênio mais outros hidrocarbonetos leves. A composição desse gás varia, ao longo da campanha, entre 93 a 96% em mol de hidrogênio (RITZ et al., 2000).

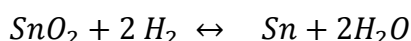
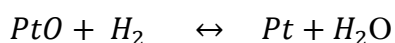
4.2.2 Rendimento da Reação

Se expresso com base no peso, o rendimento das olefinas lineares das n-parafinas no Pacol o processo depende do peso molecular da matéria-prima. Na situação comum na qual olefinas lineares são produzidas para a fabricação de LAB, tipicamente de n-parafinas na faixa de carbono C10 a C13, são necessários cerca de 1,05 kg de alimentação por 1,00 kg de olefinas, ou cerca de 97% do rendimento estequiométrico teórico (MEYER, 2003).

4.2.3 O catalisador da PACOL

O catalisador PACOL constitui-se de pequenas esferas (1/16"), cujo centro ativo é essencialmente platina (promovida por estanho, sobre uma base de alumina). Sua constituição básica é algo em torno de 0,4% Pt e 0,4% Sn.

O catalisador é comprado na forma "passiva", isto é, sob forma dos óxidos metálicos dispersos sobre o suporte de alumina, necessitando ser reduzido aos respectivos metais, de acordo com a Reação 4.2:



Reação 4.2: Reações de redução dos catalisadores

O catalisador não necessita de apassivação. Há, entretanto, durante a campanha, um envenenamento progressivo e irreversível do catalisador devido ao fenômeno da coqueificação que atinge um nível tal que provoca a total desativação do catalisador. A esse ponto, processa-se a troca da carga de catalisador. Essa extrai a Pt e o Sn e, após tratamento, os reutiliza na produção de uma nova carga.

Um elevado nível de conversão também resulta em baixa seletividade do catalisador. Para uma mesma conversão, a seletividade catalítica é essencialmente a mesma no mesmo nível de pressão (HE et al., 2015).

4.2.4 Razão Molar H₂ / Hidrocarbonetos

Esse parâmetro expressa a razão entre as quantidades molares de hidrogênio do gás de reciclo (não se levando em conta os hidrocarbonetos) e hidrocarbonetos na carga combinada de n-parafinas frescas mais n-parafinas de reciclo.

A diminuição da razão H₂/HC à pressão constante reduz a pressão parcial do hidrogênio que favorece elevadas conversões, a temperatura constante. A influência dessa razão se faz sentir basicamente em dois outros parâmetros de reação: seletividade e a taxa de coqueificação (ZAHEDI et al, 2009).

Como o catalisador é muito ativo, se não houvesse esse excesso, a tendência seria uma desidrogenação descontrolada, com uma produção anormal de diolefinas, triolefinas (que são instáveis), aromáticos e coque (desidrogenação completa), resultando em baixa seletividade. O excesso de H₂ faz com que o equilíbrio da reação se desloque, ocorrendo a re-hidrogenação de produtos poli-desidrogenados, que se estabilizam em mono-olefinas, maximizando-lhes a produção. Essa é otimizada, quando se trabalha com uma razão em torno de 8,0, para o catalisador Deh-7 e, para o DEH-5, esse valor é em torno de 6,0 (RITZ et al., 2000).

Acima desse valor, um aumento na razão diminui a seletividade porque existe maior possibilidade (equilíbrio de reação deslocado) de re-hidrogenação, inclusive de mono-olefinas. Para razões abaixo dos valores padrões citados, a taxa de formação de coque eleva-se porque a diminuição da quantidade molar de hidrogênio faz sua pressão parcial cair e seus baixos valores têm definitivamente influências positivas no mecanismo de reação da coqueificação.

Acima dos valores padrões, aumentos posteriores da razão não têm influência na formação de coque. A grande desvantagem de aumentar o H₂/HC, consideravelmente, acima de 8,0 para o DEH-7 e 6,0 para o DEH-5, é a necessidade de aumentar muito a temperatura para deslocar o equilíbrio no sentido da desidrogenação, provocando aumento na produção de leves, diminuição da pressão parcial de H₂, aumento da formação de coque. Esses fatores contribuem para menores tempos de campanha (RITZ et al, 2000).

A razão H₂/HC igual a 4 é o limite aceitável abaixo do qual existe uma redução significativa da vida do catalisador Pacol. Atualmente, a faixa de valores praticados da razão H₂/HC está entre 4 e 5. O limite atual máximo de 5 é determinado pela capacidade máxima dos compressores. Não se considerando a limitação da capacidade dos compressores, a razão H₂/HC ótima deveria ser determinada através de um balanço econômico entre a redução do custo do catalisador, aumento da vida e o consumo adicional de energia elétrica no compressor.

4.2.5 Velocidade Espacial

A definição de velocidade espacial refere-se à vazão de alimentação do produto reagente dividida pelo volume de catalisador existente no reator. A velocidade espacial é normalmente chamada de LHSV que é a sigla para “*LIQUID HOURLY SPACE VELOCITY*”. Em outras palavras, poderia-se dizer que a velocidade espacial representa o número de reatores, em volume, processados na unidade de tempo.

No caso da unidade PACOL, a carga que sofre uma transformação efetiva no reator são as n-parafinas combinadas (reciclo + frescas), que misturadas ao gás de reciclo formam a carga gasosa que alimenta o circuito de reação. Dessa forma, a fórmula para a velocidade espacial (LHSV) é mostrada na Equação 4.1:

$$LHSV (h^{-1}) = \frac{\text{Vazão de NPF combinada } (\frac{m^3}{h})}{\text{Volume de Catalisador Pacol ativo } (m^3)}$$

Equação 4.1: Equação para a velocidade espacial (LHSV)

Utilizando-se conceitos de equilíbrio químico, a conversão poderia ser controlada, ao longo da campanha, variando-se a LHSV. No entanto, há inconvenientes operacionais quando se controla a taxa de conversão atuando na LHSV, mantendo-se a temperatura do reator constante. Melhores seletividades são obtidas quando se controla a taxa de conversão atuando-se na temperatura do reator, mantendo-se a LHSV constante. Além disso, todos os equipamentos à jusante da PACOL ficariam sujeitos a variações da carga, e os aumentos sucessivos da LHSV implicaria em correspondentes aumentos de vazão na corrente do produto daquela unidade. Isso implicaria em ter equipamentos dimensionados com folgas suficientes para absorver as variações de carga, o que provavelmente comprometeria o balanço econômico da planta (ANASTAS e HAMMOND, 2016).

Valores elevados de LHSV aumentariam a carga dos equipamentos da alquilação, que teriam que lidar com grandes vazões, o que elevaria os custos de equipamentos e consumo de utilidades. Acresce ainda o fato de que altos valores da LHSV obrigariam a se ter maiores vazões de H₂ (gás de reciclo), para que a relação H₂/HC fosse mantida no nível necessário para otimizar a seletividade. Por outro lado, valores baixos de LHSV, por óbvias razões de equilíbrio, causariam baixas conversões e seletividades. As recomendações da UOP para o LHSV, considerando a utilização de DEH-7 como catalisador, são:

Valor ótimo = 20 h⁻¹

Valor mínimo = 16 h⁻¹ (faixa da UOP)

Valor normal = 20 a 23 h⁻¹

Um aumento do LHSV provoca um aumento na seletividade do catalisador Pacol, mantendo-se constantes as demais condições (conversão, pressão e o H₂/HC). A experiência operacional indica que os melhores resultados ocorrem com uma conversão mais baixa e uma carga combinada mais elevada. Uma carga de NPF da unidade de 100 m³/h tem um LHSV em torno de 16h⁻¹ (VORA, 2012).

4.2.6 Pressão

A reação de desidrogenação ocorre com aumento no número de moles, então baixas pressões favorecem o equilíbrio no sentido da produção das mono-olefinas, além de favorecerem as reações de polidesidrogenação, que são indesejáveis.

O fato de trabalhar com uma pressão mais baixa permite que a conversão desejada seja obtida em temperaturas mais baixas. A prática de menor temperatura no final da campanha faz com que a degradação da performance do catalisador seja menos acentuada.

Por questões de segurança, não seria possível trabalhar com pressões abaixo da atmosférica. Outro motivo que inviabilizava a utilização de pressões muito baixas é que a redução da pressão implica em aumento do investimento e do custo operacional do compressor de gás de reciclo. A pressão do sistema de reação está também diretamente relacionada ao catalisador utilizado. Assim sendo, a pressão de reação é fixada no projeto e não é alterada durante a operação normal da unidade.

A pressão de reação do projeto é de 2,1 Kg/cm²g para o DEH-5 e de 1,4 Kg/cm²g, para o DEH-7, como catalisador. Para uma mesma temperatura de saída e a mesma razão H₂/HC, uma elevada conversão de equilíbrio é obtida a baixo nível de pressão. A redução da pressão parcial do hidrogênio também eleva a conversão de equilíbrio para uma dada condição de reação. A conversão de equilíbrio é favorecida tanto por elevada temperatura quanto por baixa pressão (MEYER, 2003).

4.3 Descrição dos Principais Equipamentos e Sistemas

4.3.1 Coluna de Esgotamento(*stripper*) de Oxigênio

Essa coluna não é imprescindível à unidade PACOL estritamente sob o ponto de vista de processo. No entanto, quando a PACOL não está integrada a um complexo produtor de n-parafinas, recebendo-as de outra planta distante, alguns problemas de contaminação com o ar podem acontecer com a carga, durante seu transporte.

O oxigênio do ar pode dissolver-se na carga de n-parafinas e/ou combinar-se na forma de peróxidos, que poderiam formar uma espécie de goma nos equipamentos de troca e produção de calor. Água também pode misturar-se à carga, e embora o acúmulo daquela não seja prejudicial, uma quantidade controlada deve ser mantida na carga do reator. Além dessas duas contaminações, a carga contém uma pequena quantidade de C₉ -, que precisa ser removida para não acumular como impurezas.

A *stripper* será, então, multifuncional, pois no intervalo de temperaturas que trabalhará, terá que, simultaneamente:

- Decompor os peróxidos que tenham sido formados, liberando o O₂ pelo topo,
- Remover os traços de água pelo topo, fazendo-a evaporar da carga e,
- Separar a fração C₉- da carga, removendo-a pelo topo.

A *stripper* de O₂, em termos de fracionamento, tem características de uma coluna de esgotamento, na qual a carga é tratada para ser obtida pura no fundo. Opera-se a *stripper* para que uma pequena porção de produtos pesados chegue no topo, garantindo assim uma não contaminação de leves na corrente de fundo.

4.3.2 Vaso de Alimentação do Reator

Existem duas correntes de n-parafinas que alimentam o circuito de reação PACOL: as n-parafinas frescas da estocagem, que serão tratadas no stripper de O₂, e as n-parafinas de reciclo, que vêm da unidade de alquilação. A 1ª corrente funciona como make-up do inventário de parafinas do sistema, repondo os 8% das n-parafinas que são convertidas na reação de desidrogenação. A 2ª corrente representa a parte não reagida da carga do reator, que atravessa a unidade de alquilação, sendo recuperada e retornada a PACOL.

Essas duas correntes de n-parafinas poderiam se misturar sem a necessidade de ter-se um vaso especialmente para esse fim. No entanto, ao requerer-se esse vaso de alimentação, levou-se em conta a necessidade de ter-se um “surge” de n-parafinas após os tratadores de alumina. O vaso seria, então, utilizado para receber o inventário de um dos tratadores de alumina, enquanto esse estivesse tendo sua carga de alumina trocada.

O vaso de alimentação funciona como vaso pulmão da unidade PACOL, além de promover uma mistura homogênea das n-parafinas frescas e de reciclo (SANFILIPO *et al*, 2007).

4.3.3 Tratadores de Alumina

O tratamento com alumina (Al₂O₃) nos vasos tratadores é feito, basicamente, para a remoção de fluoretos orgânicos que estão contidos em pequenas quantidades na corrente de n-parafinas de reciclo. Os fluoretos orgânicos são um veneno para o catalisador PACOL e, assim, precisam ser removidos da corrente de n-parafinas que é reciclada de volta à unidade de desidrogenação. Após o tratamento, a concentração dos fluoretos deve cair para menos 1 ppm na corrente de n-parafinas de reciclo.

A natureza dos fluoretos orgânicos não pode ser exatamente determinada, tampouco a quantidade formada, que depende de como está sendo operada a unidade de alquilação. Conforme será comentado a seguir, é possível, no entanto, admitir que uma representação típica de fluoreto orgânico seria a representada na Figura 4.2:

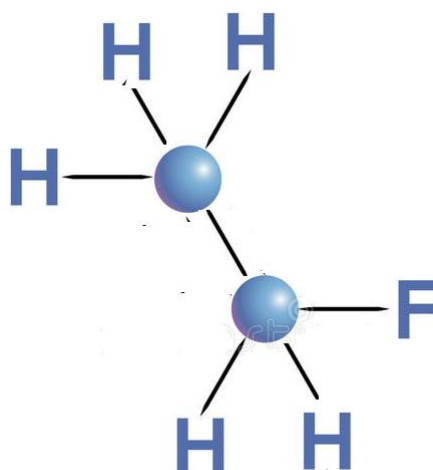
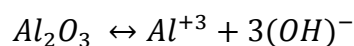
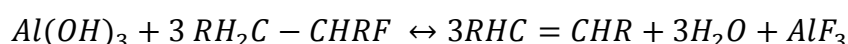


Figura 4.2: Representação da estrutura molecular do fluoreto orgânico

Baseado nesta representação, pode-se sugerir um mecanismo provável para o tratamento químico que se desenvolve nos vasos tratadores (reatores). A Reação 4.3 e Reação 4.4 representam o tratamento, considerando que o fluoreto orgânico tem natureza ácida, seria e o Al_2O_3 tem caráter anfótero funcionando como base, logo:



Reação 4.3: Dissociação do Óxido de Alumínio



Reação 4.4: Formação de Olefinas a partir de fluoreto Orgânico Ácido

O leito de alumina responsável pelo tratamento dos fluoretos orgânicos é suportado por duas camadas de calcáreo, de diferentes granulometrias, o qual ainda se encarrega de neutralizar quaisquer traços de ácido livre que possam ainda estar presentes na corrente de reciclo de n-parafinas, ou que poderiam se formar à temperatura do tratamento.

Essa temperatura situa-se na faixa de 190-220°C. Se as parafinas atingem o leito de alumina muito frias, a remoção de fluoretos não será eficaz e, se por outro lado chegam muito quentes, poderá ocorrer alguma oxidação nas parafinas, o que provocará aumento da cor, com reflexos no produto final.

O tempo de tratamento pelo reator, até que a carga de alumina seja desativada (formação provável de AlF_3), deve variar com a quantidade de reciclo, que por sua vez depende da conversão da reação PACOL, da temperatura deste, e, fundamentalmente, da quantidade de fluoretos orgânicos, formados durante a alquilação, os quais acompanham as parafinas como impurezas.

O fluxo nos tratadores são ascendentes e em série. A não ser o leito inicial (na partida), os leitos levarão cerca de 60 – 80 dias para serem trocados, operando 30 – 40 dias atrás (segundo fluxo) e 30 – 40 dias na frente (primeiro fluxo). Isso significa que a cada 30 – 40 dias, troca-se a carga do “tratador da frente”, e inverte-se o fluxo, fazendo-o funcionar “atrás” e o outro tratador na “frente”(LIRA e TAILLEUR, 2012).

4.3.4 Sistema de Reação

O circuito de reação compreende, basicamente, quatro equipamentos: os reatores, os compressores, os fornos, e o pré-aquecedor de carga. Esses são, em essência, os responsáveis pelo processamento, em termos de transformação da carga da PACOL.

A carga combinada de n-parafinas vai para o trocador de calor provido de um distribuidor que faz “spray” das parafinas líquidas no gás de reciclo, formando, assim, a mistura. Ocorre, então, a vaporização completa da corrente recém misturada de parafinas e gás de reciclo, ao mesmo tempo em que a corrente efluente do reator sofre uma pré-condensação de produtos.

A mistura de parafinas vaporizadas e gás de reciclo dirige-se em seguida para o forno de carga da PACOL onde sofre um superaquecimento até a faixa 455 – 510°C.

A carga superaquecida dirige-se ao reator de desidrogenação catalítica. O processamento da carga faz-se através do fluxo radial, com a corrente gasosa sendo admitida pelo topo do reator, dirigindo-se para a periferia, atravessando o leito de catalisador em direção ao centro e saindo pela abertura inferior.

A corrente efluente do reator dirige-se ao trocador, onde se dá a pré-condensação dos produtos gasosos de reação. A condensação efetiva dos produtos ocorre no sistema de separação onde o gás de reciclo separa-se dos hidrocarbonetos, voltando

ao circuito de reação. A volta do gás de reciclo ao circuito de reação, completando-o, será feita pelos compressores alternativos, operando em paralelo (SANFILIPO *et al*, 2007).

4.3.5 Coluna de esgotamento da Pacol

A corrente líquida vem do reator Define da unidade de hidrogenação e é alimentada na coluna de esgotamento (equipamento que tem por objetivo separar produto puro pelo fundo) da Pacol. Assim, pelo topo separam-se todos os “leves” (nC_9) produzidos na reação. No caso deste processo, não se trata de obter-se um produto puro pelo fundo, mas a quantidade exata deste, que contenha toda a produção de olefinas da unidade PACOL (VORA, 2012).

5 APLICAÇÕES

Na fundamentação teórica mostrada no capítulo 2, foi feita uma separação em dois itens: um qualitativo e um quantitativo. As técnicas quantitativas apresentadas, no entanto, não possuem uma técnica estruturada associada que permita através de sua aplicação determinar se uma planta é mais inerentemente segura do que a outra. Conforme explanado, há sim técnicas capazes de comparar se uma planta é mais inerentemente segura do que a outra mas apenas relativamente a alguns aspectos específicos e não para a solução como um todo. Não há técnicas quantitativas capazes de comparar se um processo é mais inerentemente seguro que o outro e, portanto, há sempre avaliações qualitativas associadas aos resultados obtidos. Com isso, as técnicas qualitativas acabam tendo resultados mais efetivos e, por esse motivo, foram escolhidas para serem aplicadas à planta do presente estudo de caso.

As aplicações de minimização não foram consideradas pois implicariam em custos muito elevados para substituir a planta por duas menores já que os equipamentos precisariam todos ser comprados em duplicidade. Além disso, com plantas menores é necessário um controle mais refinado e a exposição dos operadores ao risco é geralmente maior visto que eles estarão mais tempo expostos à planta.

5.1.1 Propostas de Intensificação

Conforme mencionado anteriormente, a motivação para a intensificação do processo muitas vezes vem do lado econômico da equação comercial.

No mundo de hoje, a necessidade de intensificação é cada vez mais enquadrada no contexto da competitividade global e desenvolvimento sustentável (CHARPENTIER, 2007 *apud* CHARPENTIER, 2009). Às vezes, no entanto, a força motriz por trás da intensificação é o atendimento aos benefícios da segurança, como parece ser o caso do recente projeto IMPULSE (Unidades de Processo Integradas com Elementos Localizados Estruturados). Nesse trabalho, dispositivos menores e mais eficientes, como micro reatores e trocadores de calor compactos devem apresentar um menor risco de incêndio e explosão, bem como emissões menos prejudiciais, do que os equipamentos tradicionais da planta.

Khoshabi e Sharratt (2007) concluem com a afirmação de que, embora grandes lançamentos e perigos sejam menos prováveis para as plantas IMPULSE, o potencial de exposição do operador e problemas menores (por exemplo, vazamento da bomba)

podem ser maiores. Essa observação é um lembrete útil de que a segurança inerente envolve ambas as mudanças, que devem ser geridas e as compensações, que devem ser avaliadas. Não se pode esperar que uma única abordagem abranja todos os problemas que surjam durante projeto e operação do processo. A esse respeito, Etchells (2005) forneceu uma lista útil das áreas problemáticas potenciais, bem como os benefícios, da intensificação do processo. Os potenciais benefícios de segurança da intensificação do processo incluem o seguinte:

1. Redução de inventários de materiais perigosos e as consequências de falhas do processo.
2. Redução no número de operações do processo, levando a menos operações de transferência e menos tubulações (reduzindo assim os potenciais vazamentos).
3. Confinamento de sobrepressões de explosão em vasos menores, de modo que dispositivos ativos (por exemplo, discos de ruptura e sistemas de supressão automática) possam não ser necessários.
4. Redução no número de incidentes de processo durante condições transientes por causa de menos partidas e paradas com a planta contínua e intensificada.
5. Evolução do calor menos variável (e mais fácil de controlar) do que nos reatores em batelada quando se trata de reações exotérmicas.
6. Transferência de calor mais fácil de alcançar por causa da área de superfície específica melhorada de planta contínua e intensificada, reduzindo assim o potencial de reações descontroladas.

As questões potenciais de segurança relacionadas à intensificação do processo incluem o seguinte:

1. Necessidade de altas temperaturas e pressões e altas entradas de energia. Por exemplo, o uso de microondas foi relatado em processos de dessorção intensificada de regeneração de adsorventes utilizados no controle de emissões de vapor orgânico.
2. Aumento da complexidade do processo e um aumento na complexidade dos sistemas de controle.
3. Mais preocupações em relação ao controle e monitoramento devido a menores tempos de residência para muitos processos intensificados.

4. À medida que a tubulação do processo torna-se mais complexa, há maior potencial de falha do equipamento ou erro do operador.
5. Aumento da taxa de liberação de energia devido a maiores taxas de reação resultantes de melhores misturas.
6. Introdução de uma nova fonte de ignição com a combinação de equipamentos rotativos e materiais sensíveis à fricção.
7. Sobreaquecimento de materiais termicamente instáveis em superfícies aquecidas complexas sujeitos a incrustação.
8. Alta taxa de transferência podendo levar a acumulação de produtos fora da especificação.
9. Maior proximidade das pessoas a planta menor.

Nem todos os benefícios ou pontos de atenção indicados ocorrerão em todas as aplicações de intensificação do processo. O objetivo de colocar esses pontos aqui é primeiro, lembrar que a avaliação e gerenciamento dos riscos do processo são abrangentes e cruciais para qualquer empreendimento comercial. E segundo, revisar os exemplos para ter em mente os *tradeoffs* frequentemente apresentados pelas aplicações de técnicas de segurança inerente.

5.1.1.1 Reação

Os reatores podem representar uma grande parcela do risco em um processo químico. Uma compreensão completa do mecanismo de reação e da cinética é essencial para o projeto ideal de um sistema de reator. Isso inclui as reações químicas e mecanismos, bem como fatores físicos, como transferência de massa, transferência de calor e mistura. Um reator pode ser grande porque a reação química é lenta. Contudo, em muitos casos, a reação química na realidade ocorre muito rapidamente, mas parece ser lenta devido à mistura inadequada e ao contato dos reagentes. Projetos inovadores de reatores que melhoram a mistura podem resultar em reatores muito menores. Tais projetos geralmente são mais baratos de construir e operar, além de serem mais seguros devido ao menor inventário. Em muitos casos, a qualidade e o rendimento melhorados do produto também resultam de um contato melhor e mais uniforme dos reagentes. Com uma compreensão completa da reação, o designer pode

identificar configurações de reator que maximizem o rendimento e minimizem o tamanho, resultando em um processo mais econômico que gera menos subprodutos e resíduos e aumenta a segurança inerente ao reduzir o tamanho do reator e os inventários de todos os materiais (CCPS, 2009).

No caso da planta de processos estudada, uma boa possibilidade da intensificação de reatores vai na substituição dos Tratadores das Aluminas por um único reator. Os reatores operam em série, e portanto, atendem conjuntamente à demanda da planta. Essa mudança implicaria numa redução do número de equipamentos da planta de modo que os gastos com manutenção estariam reduzidos a metade com este equipamento. Além disso, a planta ficaria inerentemente mais segura pois haveria uma redução pela metade do inventário em reação.

No entanto, para a viabilização desta redução, dever-se-ia ter certeza de que o novo volume de produção seria suficiente pra atender às demandas da planta, isso pode ser conseguido com o dobro de tempo da alumina no reator fazendo com que um único realize o tratamento correspondente aos dois. Tal solução implica, no entanto, num atraso na disponibilização da alumina tratada ao processo o que pode levar a perdas de produção. Uma forma de reduzir o tempo de residência da alumina no reator é otimizar a mistura o que poderia ser obtido através de um estudo de mistura no reator, especialmente da forma como a alumina é introduzida no mesmo para a realização do tratamento. Algumas variáveis como os fluxos em contra-corrente e a temperatura na qual o tratamento ocorre podem ser modificadas de modo a melhorar a mistura e, conseqüentemente, otimizar o processo. Tais modificações, no entanto, podem não ser viáveis de se realizar já que as próprias reações possuem condições específicas nas quais devem acontecer. Até mesmo o escoamento dos fluidos possui condições-padrão para ocorrer.

Outra possibilidade seria a substituição dos dois reatores por um terceiro maior e que opere de modo a manter a demanda de alumina tratada a tempo. Tal substituição implicaria nos custos de aquisição do novo reator, o que poderia inviabilizar o processo dado que a economia obtida com a manutenção levaria muito tempo para compensar o gasto com o equipamento novo. Ainda, havendo apenas um equipamento poderia haver uma descontinuidade operacional em caso de indisponibilidade do mesmo por qualquer motivo como manutenção ou até mesmo imprevistos operacionais.

Portanto, considerando o reator de tratamento de alumina, pode-se afirmar que as maiores limitações na intensificação do mesmo decorrem da impossibilidade de realização de um investimento em um reator novo que se justifique apenas do ponto de vista da segurança já que a redução do custo OPEX não justificaria o custo CAPEX. Levando em conta a possibilidade de fazer apenas redução de um dos equipamentos, ter-se-ia que realizar investimentos em estudos de engenharia e até mesmo instalação de novos equipamentos que otimizassem as operações de mistura, transferência de calor e, mesmo assim, a planta poderia sofrer com a indisponibilidade, no caso de haver apenas um reator realizando a função.

Análise semelhante pode ser feita com os reatores de desidrogenação, onde, em fluxo radial descendente, ocorre a desidrogenação das n-parafinas. A reação ocorre a baixa pressão (1,4 Kgf/cm² g) e altas temperaturas (455 a 510 °C). No entanto, como pode ser observado no Anexo I, esses reatores trabalham em paralelo, ou seja, cada um recebe metade da carga necessária a ser transformada em olefinas. Com isso, não seria possível a redução de um dos equipamentos mesmo com tentativas de otimizar a mistura e a transferência de calor entre os componentes. Dificilmente, seria praticável a redução direta de um reator e apenas a possibilidade de troca por uma coluna maior seria viável tendo as mesmas implicações do reator de tratamento de alumina.

5.1.1.2 Destilação - Colunas de *Stripping* (Esgotamento)

Na base das colunas de destilação, há um grande inventário de líquido fervente, muitas vezes sob pressão e uma quantidade frequentemente ainda maior é mantida na coluna. Em uma coluna a pressão atmosférica, o líquido está um pouco acima do seu ponto de ebulição normal, mas, em uma coluna pressurizada, grande parte do líquido irá sofrer vaporização instantânea e ser liberado.

Ao escolher um projeto de recheio ou pratos, muitos fatores devem ser levados em consideração, sendo que um baixo inventário deve ser um dos objetivos. Existe uma grande variação entre diferentes recheios ou pratos no aporte por prato teórico (BRADLEY e BUEHLMANN, 1987). A maioria dos projetos por prato tem um intervalo entre 40 e 100 mm por prato teórico. Para a maioria dos recheios, esse intervalo é de 30-60 mm e para pratos de filme é inferior a 20 mm. Infelizmente, as informações

comparativas não estão prontamente disponíveis para os projetistas(KLETZ e AMYOTTE, 2010).

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra algumas outras formas de reduzir o inventário. A quantidade de material na base pode ser reduzida estreitando a base de modo que a coluna aparente balancear como na ponta de uma agulha (Figura 5.1 [a]). Isso é feito quando o produto de fundo degrada-se quando mantido quente, mas poderia ser feito com mais frequência. Contudo, embora as bases das colunas possam ser projetadas para um inventário baixo, pode ser perigoso reduzir o nível de uma coluna existente. Se o topo do refeedor for descoberto, o vapor pode ser superaquecido. Isso de fato levou a uma explosão em uma planta de óxido de etileno no Texas, em 1992 (VIERA e WADIA, 1993).

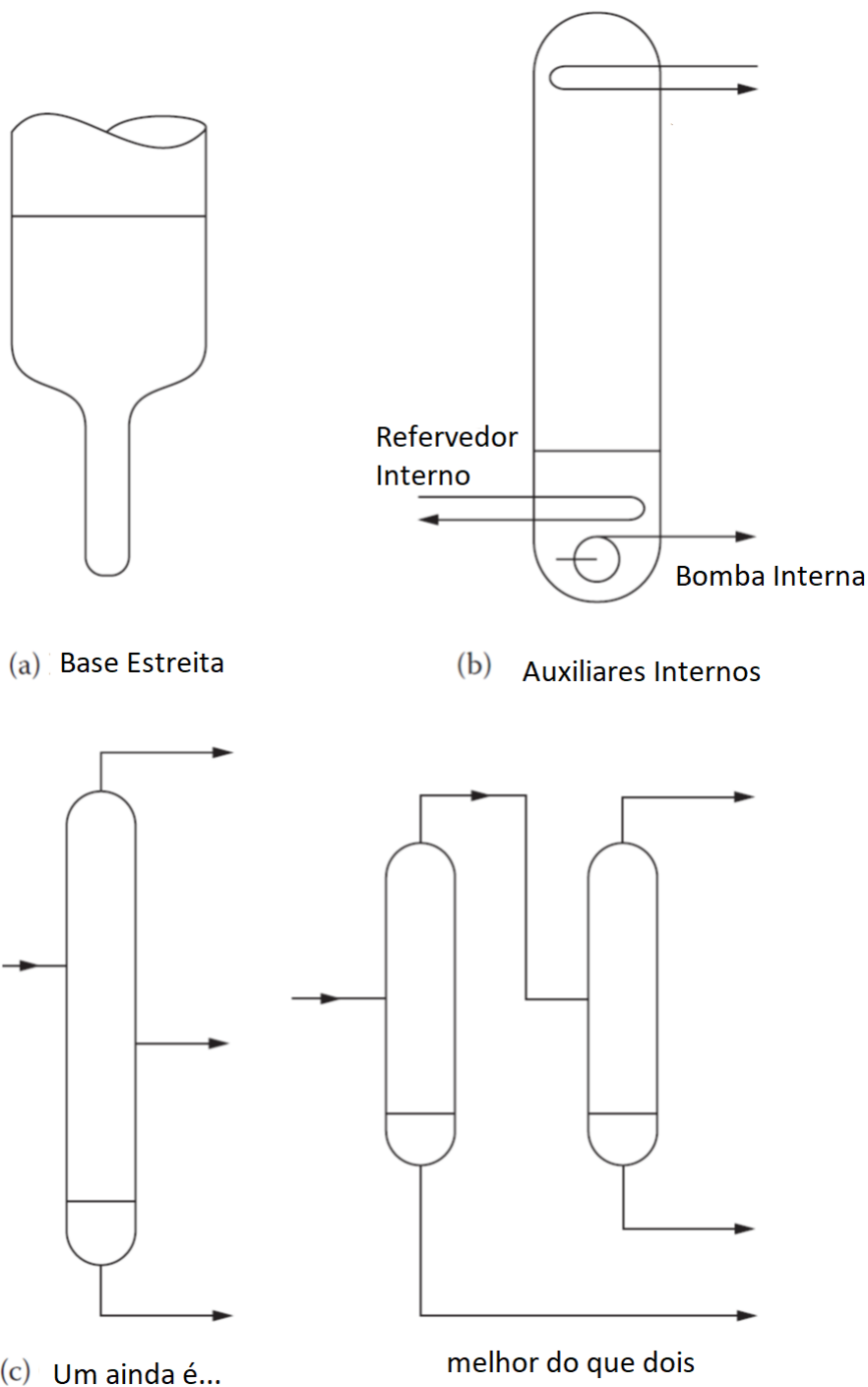


Figura 5.1: Formas de Redução de Inventários de Torres de Destilação

As calandrias internas e os desfoliadores requerem um inventário mais baixo do que refrervedores e condensadores externos. Há menos equipamentos podendo causar vazamentos e não há grande linha de vapor. Talvez até a bomba de fundo possa entrar na coluna (Figura 5.1 [b]). Uma alternativa para um desfolhador é um resfriador de ar montado no topo da coluna. Quando possível, duas colunas de destilação devem ser combinadas, como mostrado na Figura 5.1[c].

Além do perigo devido ao grande inventário, uma grande base de coluna pode dar origem a um perigo mais sutil. Em uma coluna aquecida por vapor vivo, os cálculos demonstraram que, quando o refluxo é perdido, o aumento da pressão deve ser suficiente para evitar que o vapor entre na coluna. Isto foi levado em consideração no projeto do sistema de alívio. No entanto, o projetista negligenciou o fato de que os finais leves do topo ainda serão despejados em uma grande quantidade de fundos quentes, que se vaporizarão e aumentam a pressão. A quantidade de fundos quentes poderia ser reduzida por estreitamento da base.

Equipamentos de destilação de baixo inventário, como Luwa e outros evaporadores de filmes finos agitados (TYZACK, 1990 *apud* TYZACK, 1991) têm sido utilizados para materiais excepcionalmente perigosos, como hidroperóxido de cumeno, um intermediário na fabricação de fenol e acetona de cumeno, pois pode se decompor de forma explosiva. Talvez, tal equipamento de destilação poderia ser usado com mais frequência.

Levando-se em conta as considerações supracitadas, pode-se observar melhorias viáveis de serem implantadas na coluna de Stripper de Oxigênio e na coluna Stripper da Pacol.

A largura da parte inferior dessas colunas pode ser estreitada, reduzindo assim o inventário de n-parafinas e hidrocarbonetos presentes nas colunas. Com isso, a possibilidade de incêndio, explosão e vazamentos será reduzida.

Além disso, os refeedores e condensadores externos podem ser substituídos por dispositivos internos que diminuem automaticamente os volumes (inventário) da coluna, reduzindo, também, a possibilidade de incêndio, explosão e vazamentos.

No entanto, tais modificações teriam um alto custo associado já que se trata de uma modificação complexa na estrutura da base da torre associada a colocação de dois equipamentos em seus internos, ou seja, haveria o custo de modificação da torre, aquisição desses novos equipamentos e sua instalação. Existe ainda a dificuldade de saber se o novo inventário atenderá às demandas necessárias de cada produto da coluna.

5.1.1.3 Destilação Hige

As reduções no inventário obtidas pelos métodos descritos são pequenas em comparação com os atingíveis pelo uso do equipamento giratório Hige (RAMSHAW,

1983 *apud* FOWLER, 1989 *apud* BURNS e RAMSHAW, 1996) inventada por Ramshaw e comercializada pela Glitsch de Dallas, Texas (Figura 5.2). Este equipamento pode reduzir os tempos de residência no equipamento de destilação para cerca de um segundo e pode reduzir os inventários em um fator de 1000.

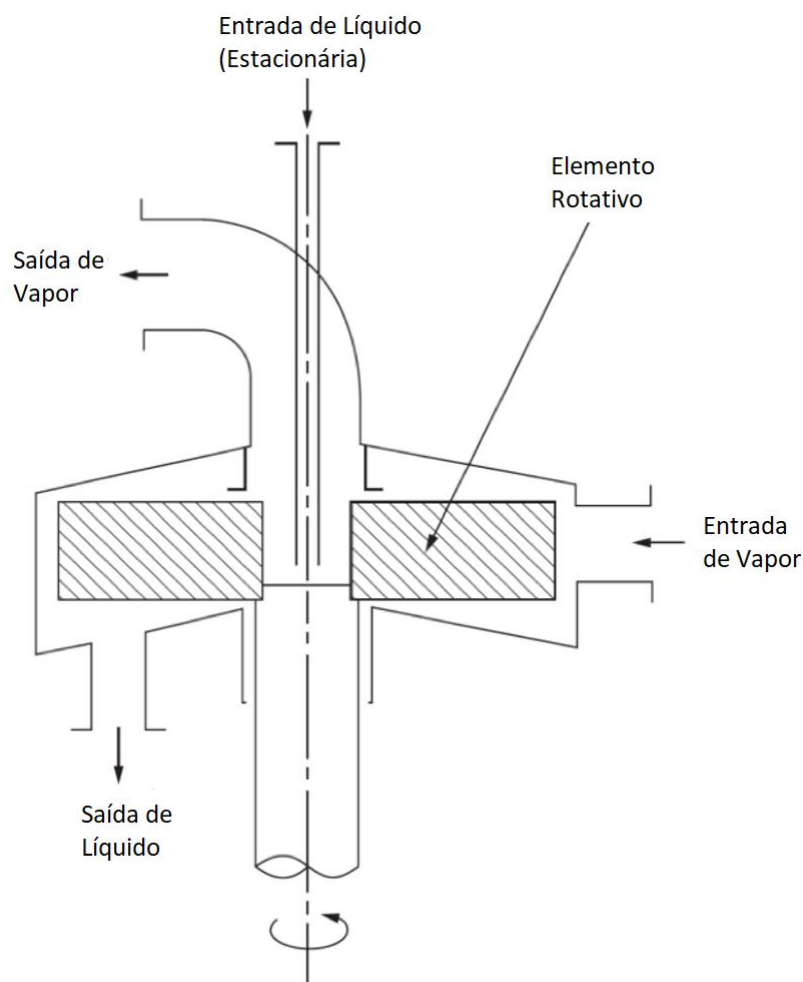


Figura 5.2: A Unidade de destilação Hige da ICI. Extraído de (RAMSHAW, 1983)

No processo de Hige, a destilação ocorre em um compartimento rotativo em uma aceleração de 10^4 m / s^2 . O recheio tem uma porosidade de 90% - 95% e uma área de superfície específica de $2000\text{-}5000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Ela tem a forma de um cilindro plano com um orifício no meio, o raio é tipicamente de cerca de 1 m, e a altura um pouco menor. O Vapor ou gás alimenta a máquina, entra no recheio através da superfície cilíndrica exterior e escoar para dentro. O líquido é introduzido através de um distribuidor estacionário no centro do rotor, entra na superfície interna do leito com recheio e move-se para fora.

O raio do leito com recheio corresponde à altura de uma coluna normal e determina o número de pratos teóricos, e a altura do leito com recheio corresponde ao diâmetro de uma coluna normal e determina a capacidade. Como seria difícil adicionar líquido parcialmente através do recheio, duas unidades são necessárias: uma para a seção de remoção e outra para a seção de fracionamento.

A unidade Higeé é muito compacta, e as fotografias a mostram chegando ao local na traseira de um caminhão (Figura 5.3). No entanto, o condensador e o refeedor não fazem parte da unidade e devem ser fornecidos separadamente (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

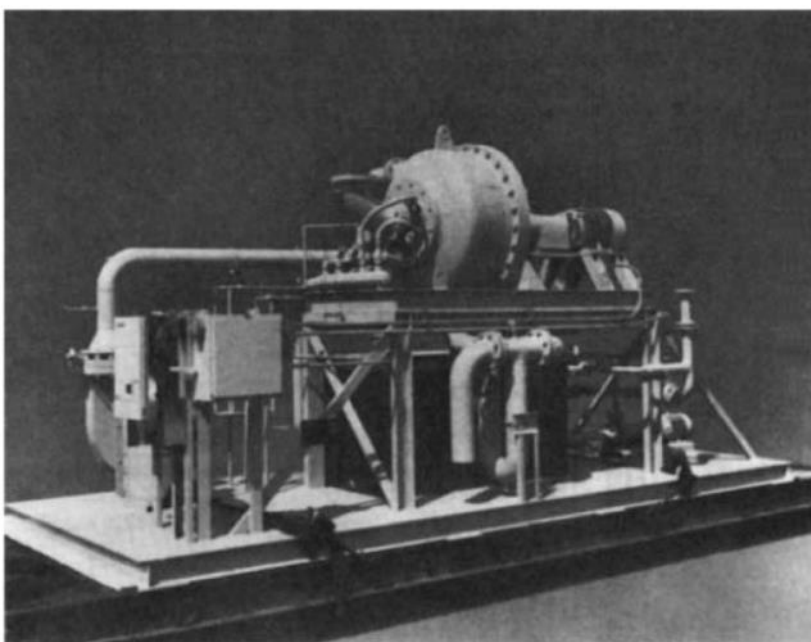


Figura 5.3: Uma instalação de Higeé. ((Extraído de Bulletin 394, Glitsch, Inc.)

A correlação de inundações de Sherwood para um leito com recheio mostra que, para um determinado recheio, um aumento de g permite que os fluxos de gás e líquido sejam aumentados como é possível ver na Figura 5.4. Alternativamente, o tamanho do recheio pode ser reduzido e a área aumentada.

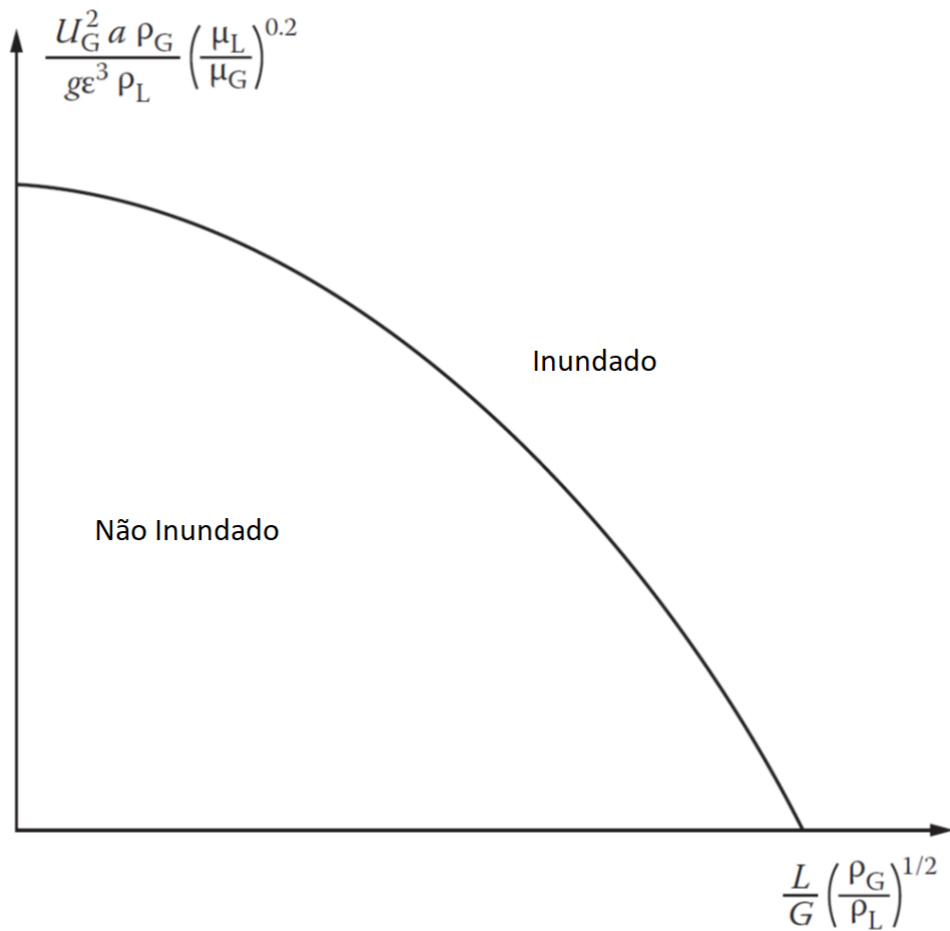


Figura 5.4 : A correlação de inundações de Sherwood

U_G = Velocidade Superficial do Gás (m / s)

a = Área Superficial do recheio (m² / m³)

ϵ = Porosidade no recheio

ρ = Densidade (kg / m³)

L = Fluxo de massa de líquido (kg/m²s)

G = Gas mass flow (kg/m²s)

μ = Viscosidade (kg/ms)

Subscritos:

L = Líquido

G = Gás

Em uma coluna comum de recheio, o aumento da "gravidade" reduz o retorno do gás que deveria estar saindo da coluna e volta a se misturar com o líquido (*backmixing*) e impede a realização do grau de separação que é teoricamente possível.

Embora a parte química da engenharia da unidade Higeese seja nova, a parte mecânica é convencional. A velocidade de rotação é semelhante a de uma centrífuga.

Mesmo que Higeese seja uma invenção brilhante que tem demonstrado funcionar de forma satisfatória em escala industrial, poucos estavam em uso no final da década de 1980, mesmo na empresa onde foi inventado, e a maioria das aplicações foi para tirar líquidos com gases ou para tratar gases com líquidos (como nas colunas de *stripper* do estudo de caso apresentado nesta dissertação), não para destilação (MOHR e KHAN, 1987 *apud* FOWLER e KHAN, 1987 *apud* FOWLER, 1989). Um mais recente relatório da indústria (COSTELLO, 2008) afirma que existem apenas cerca de 30 unidades em operação em todo o mundo, com muitas dessas colunas experimentais em várias universidades (por exemplo, trabalhos de Reddy *et al* (2006) do Indian Institute of Technology Kanpur, Índia, e Nascimento *et al* (2009) da Universidade de Campinas, Brasil).

Observamos que há grande semelhança entre as aplicações bem sucedidas desta tecnologia na indústria com a da coluna de Stripper de O₂ da Unidade em estudo que remove os leves e os traços de água e decompõe peróxidos vindos do NPF que sai mais puro pelo fundo. Poder-se-ia então substituir a coluna por uma unidade de Higeese. No entanto, a tecnologia Higeese pode reduzir o custo de capital do equipamento de destilação, mas a economia, em comparação com o custo de capital total de um projeto, é pequena. Engenheiros de projetos e gerentes de negócios, incluindo aqueles na ICI, onde Higeese foi inventado, permanecem relutantes em investir em novas tecnologias para uma pequena porcentagem de redução de custo, caso haja imprevistos e dificuldades que impeçam ou retardem a obtenção de resultados de projeto. De acordo com Ramshaw (1987) "O principal problema a ser superado é a percepção duvidosa, pela maioria dos operadores de planta, da confiabilidade das máquinas rotativas. Devemos convencer os céticos de que fluidos de processo perigosos podem ser mantidos no equipamento". Esses mesmos pensamentos foram abordados por Green *et al* (1999). No entanto, as principais empresas de petróleo e química gastam grandes somas a cada ano em equipamentos de destilação e as

possíveis vantagens para eles, na redução de custos e aumento da segurança, seriam grandes. O principal motivo para a implementação de inovações na tecnologia de destilação são a demanda para se manter competitivo, minimizando as despesas de capital e os custos operacionais ao aumentar a capacidade de produção. Muitas vezes, as atividades se concentram em melhorar as características de desempenho dos contadores vapor-líquidos, como pratos e recheios. Hige e outras alternativas de intensificação de processo para grandes colunas de destilação não figuram de forma proeminente na revisão do campo de destilação (OLUJIC *et al*, 2009).

Observa-se que há grande semelhança entre as aplicações bem sucedidas dessa tecnologia na indústria com a da coluna de *Stripper* de O₂ da Unidade em estudo que remove os leves e os traços de água e decompõe peróxidos vindos do NPF que sai mais puro pelo fundo. Poderse-ia, então, substituir a coluna por uma unidade de Hige. No entanto, a tecnologia Hige pode reduzir o custo de capital do equipamento de destilação, mas a economia, em comparação com o custo de capital total de um projeto, é pequena. Engenheiros de projetos e gerentes de negócios, incluindo aqueles na ICI, onde Hige foi inventado, permanecem relutantes em investir em novas tecnologias para uma pequena porcentagem de redução de custo, caso haja imprevistos e dificuldades que impeçam ou retardem a obtenção de resultados de projeto. De acordo com Ramshaw (1987) "O principal problema a ser superado é a percepção duvidosa, pela maioria dos operadores de planta, da confiabilidade das máquinas rotativas. Deve-se convencer os céticos de que fluidos de processo perigosos podem ser mantidos no equipamento". Esses mesmos pensamentos foram abordados por Green *et al* (1999). No entanto, as principais empresas de petróleo e química gastam grandes somas a cada ano em equipamentos de destilação e as possíveis vantagens para eles, na redução de custos e aumento da segurança, seriam grandes. O principal motivo para a implementação de inovações na tecnologia de destilação são a demanda para se manter competitivo, minimizando as despesas de capital e os custos operacionais ao aumentar a capacidade de produção. Muitas vezes, as atividades se concentram em melhorar as características de desempenho dos contadores vapor-líquido, como pratos e recheios. Hige e outras alternativas de intensificação de processo para grandes colunas de destilação não figuram de forma proeminente na revisão do campo de destilação (OLUJIC *et al*, 2009).

No curto prazo, Hige e é mais considerada quando materiais de construção caros devem ser utilizados (de modo que a economia seja maior do que o usual) e quando o espaço é escasso (como nas plataformas de petróleo offshore, onde existem limitações de altura e outras aplicações de contato gás-líquido). A tecnologia Hige e está sendo desenvolvida no centro de pesquisa "Higrav" na Universidade de Tecnologia Química, Pequim, China. Processos desenvolvidos ou em desenvolvimento incluem a desaeração de água, a absorção de dióxido de enxofre dos gases de combustão, produção de HClO e preparação de nanopartículas. A utilização a longo prazo desses leitos, utilizando peças rotativas para ganho de dados e experiência serão fundamentais para a aceitação dessa tecnologia pelo mercado (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

5.1.1.4 Transferência de calor

A utilização do equipamento de Hige e no lugar de uma destilação convencional, fará com que o inventário no refeedore condensador seja muito maior que o inventário na unidade de destilação. A equipe que desenvolveu Hige e, portanto, voltou sua atenção para as formas de intensificação da transferência de calor. Uma sugestão foi colocar o refeedor na periferia da unidade de Hige e porque os campos centrífugos melhoram a transferência de calor quando uma mudança de fase está envolvida (RAMSHAW e CROSS, 1986).

Outra idéia da mesma equipe para transferência de calor quando não há mudança de fase foi desenvolvida até o estágio em que o equipamento já está disponível comercialmente utiliza trocadores paralelos de placas com espaços muito estreitos (frações de milímetro) entre as placas. Para fabricar os trocadores, passagens de fluxo de fluido são marcadas em placas de metal por técnicas semelhantes às utilizadas para produzir circuitos impressos. As placas são, então, unidas por difusão para formar blocos. Incrustações não parecem ser um problema se o fluxo inverso intermitente puder ser usado (RAMSHAW e CROSS, 1986 *apud* JOHNSTON, 1986).

A Tabela 5.1 resume a compacidade superficial de diversos tipos de trocador de calor, isto é, a razão da área de transferência de calor por volume de fluidos de vários tipos de permutadores de calor. Quanto maior a compacidade superficial, menor o tamanho do trocador necessário para efetuar uma determinada taxa de transferência de calor.

Tabela 5.1: Compacidade de diversos tipos de trocador de calor

Tipo de Trocadores de Calor	Compacidade Superficial (m ² /m ³)
Casco e Tubo	70-500
Placas	120-225
	Até 1.000
Placas Espirais	Até 185
Casco e Tubos Aletados	65-270
	Até 3.300
Placa Aletada	150-450
	Até 5.900
Circuito Impresso	1.000-5.000
Regenerativo	
Rotativo	Até 6.600
Fixo	Até 15.000
Extrusora de Parafuso Gêmeos	Alto
Pulmão Humano	20.000

A experiência com boas práticas de engenharia diz que o inventário de material perigoso em um trocador de calor casco-tubo pode ser reduzido, colocando o material mais perigoso nos tubos: as caldeiras de água nos tubos contêm muito menos água sob pressão do que as caldeiras antigas com a água no casco e sua falha é, conseqüentemente, menos perigosa. Em todos os trocadores, o inventário pode ser reduzido por maiores taxas de vazão, superfícies estendidas e maiores diferenças de temperatura. Um compromisso entre inventário, eficiência e queda de pressão pode ser necessário.

A maioria dos trocadores de placas possui uma alta compacidade superficial que as aletas podem aumentar ainda mais. Ao mesmo tempo, a dificuldade de encontrar juntas adequadas restringiu o uso de trocadores de placas, mas essas dificuldades agora parecem ter sido superadas (SJOGREN e GRUEIRO, 1983 apud SENNIK, 1984).

Projetos totalmente soldados, sem juntas, já estão disponíveis (embora apenas para uso em pressões até 100 bar) (LUNSDORF, 1996). Os trocadores de placas de titânio sem soldagem (de difusão) são agora feitos com tecnologia desenvolvida para lâminas de motores a jato ("No-Welds Titanium Heat Exchangers Enter Production", 1996).

Jachuk e Ramshaw (1994) sugeriram o uso de películas plásticas corrugadas de alto desempenho em permutadores de calor. O poliéter éter cetonas e poliimidás poderia ser usado até 250 °C. Em ambos os trocadores de placas e casco-tubos, a transferência de calor pode ser aumentada, aumentando a turbulência e reduzindo a incrustação (GARDNER, 1994). A U.K. Energetic Efficiency Office descreveu várias aplicações de permutadores de calor intensificados (“Good Practice Case Studies”, 1990). A transferência em permutadores casco-tubo pode ser melhorada e o inventário reduzido, inserindo uma matriz de fio nos tubos. O fio promove a turbulência, particularmente perto das paredes (BOTT *et al*, 1983 *apud* REDMAN, 1988). Se o aumento da queda de pressão pode ser tolerado, esta é uma das poucas maneiras pelas quais os equipamentos existentes podem ser intensificados. A turbulência também é maior em trocadores de calor de tubo torcido (BUTTERWORTH, 1997). O fluxo oscilante aumenta a transferência de calor e, portanto, reduz o estoque (MACKLEY, 1987). Infelizmente, informações sobre a capacidade dos trocadores de calor disponíveis comercialmente não está prontamente disponível para o projetista porque os fabricantes, via de regra, não incluem essa informação em seus catálogos. Líquidos aquosos podem ser aquecidos por injeção direta de vapor, simplificando assim a planta e economizando o custo de um trocador. O colapso de bolhas de vapor pode causar vibração excessiva, mas isso pode ser superado misturando vapor e água antes da injeção no líquido a granel (DUTT, 1996). Ramshaw sugeriu combinar trocadores de calor e reatores ao revestir superfícies de um permutador de calor compacto com catalisador (BUTCHER, 1991). Um exemplo é a produção de hidrogênio pela combustão e subsequente reforma a vapor do metano. A combustão é exotérmica e é realizada em um lado do permutador de calor enquanto a reação de reforma endotérmica ocorre no outro lado. É possível reduzir o tamanho em até mil vezes (CHARLESWORTH *et al*, 1995).

Considerando as aplicações supracitadas aplicadas ao caso analisado, pode-se observar a aplicação dessa técnica de substituição do reator de leito catalítico de desidrogenação das n-parafinas por um trocador compacto com paredes revestidas por catalisador. No próprio processo, há um reator casco-tubo responsável pelo resfriamento do efluente da desidrogenação. Ele poderia ser modificado de modo a receber a reação de desidrogenação visto que no lado do casco sua função é apenas fazer o pré-aquecimento da carga do forno que alimenta o próprio reator, ou seja, seria uma otimização viável, pois não comprometeria nenhuma etapa do processo.

5.1.1.5 Estocagem

A matéria-prima, os tanques de armazenamento em processo e tubulações / tubos geralmente representam uma parcela significativa do risco de uma instalação de processo. Prestando-se muita atenção durante a etapa de projeto dos equipamentos de armazenamento e transferência é possível reduzir o inventário de materiais perigosos.

Os tanques de armazenamento de matérias-primas e intermediários são muitas vezes muito maiores do que realmente necessário, geralmente porque isso torna a planta mais fácil de operar. Os operadores podem ficar menos atentos e demandar as matérias-primas em cima da hora ou podem aceitar o tempo de inatividade em uma unidade de processamento a jusante porque a produção a montante pode ser mantida armazenada até que a unidade a jusante volte a funcionar. Essa conveniência operacional pode ter um custo significativo no risco de perda de contenção de materiais perigosos sendo armazenados. Os engenheiros de projeto e a equipe de operação devem determinar conjuntamente a real necessidade de armazenamento intermediário de materiais perigosos, e minimizar as quantidades, quando apropriado. (HENDERSHOT *et al*, 2006) descreve uma análise de risco detalhada que demonstrou que a mudança do armazenamento em massa de bromo para cilindros reduziu as consequências fora do local calculadas em três ordens de magnitude.

No caso da unidade em questão, há armazenamento das n-Parafinas frescas que alimentam o processo. A estocagem já está restrita a um único ponto, em dois vasos, o que é bom do ponto de vista da segurança, pois diminui a possibilidade de incidentes. Segundo Kletz: “ *What you don't have can't leak* ”.

Por outro lado, ao avaliar-se o inventário do vaso, observou-se que um alto volume encontra-se armazenado ali (8.000 m³ divididos em dois tanques de 4.000 m³ cada). Observando-se as características físico-químicas da parafina, observa-se que a mesma é uma substância inflamável e que possui ponto de fulgor de 199 °C, o que significa que, a esta temperatura, a combustão é capaz de se auto-alimentar e continuar sozinha sem uma fonte de calor externa. Considerando-se as condições de processo da unidade em questão, observa-se que o *stripper* de Oxigênio opera entre as temperaturas de 108° C a 218 °C e que, portanto, o risco de incêndio é latente. Isso faz com que seja feita uma recomendação de se substituir os vasos de alimentação

do reator de desidrogenação pelo menor vaso possível de maneira a atender a demanda e um inventário que seja capaz de atender pequenas oscilações no processo.

O cenário ideal, contaria com a completa eliminação da estocagem de NPF deixando-a disponível apenas sob demanda quando necessário ao funcionamento da coluna de stripper de oxigênio. No entanto, sabe-se que, durante a operação normal de uma planta, diversos problemas de indisponibilidade de processo podem ocorrer de modo que não seja possível o recebimento das NPF, o que geraria perdas financeiras por conta da descontinuidade operacional da planta. Com isso, acredita-se que a melhor solução seja realmente manter um vaso intermediário porém com um inventário mínimo.

A demanda de NPF pelo processo, stripper de O_2 , é de $125 \text{ m}^3 / \text{h}$. Isto significa que mesmo em caso de uma total indisponibilidade por parte do fornecedor (o que seria uma situação extremamente remota visto que trata-se de uma *comodity*) a planta teria ainda 64 horas de autonomia, ou seja, quase 3 dias. Levando-se em consideração as características do fornecedor e do produto sendo consumido, pode-se afirmar que esse tempo é extremamente alto e que apenas metade dele seria mais do que suficiente para garantir o fornecimento de NPF à planta, ou seja, a planta deveria no máximo operar com um dos vasos de NPF.

Dentro da discussão de dificuldades de aplicação das técnicas de segurança inerente, pode-se afirmar que, nesse item, torna-se um desafio justamente determinar qual seria este inventário mínimo ótimo a ser utilizado. Conforme já discutido, idealmente dever-se-ia eliminar completamente o estoque intermediário de NPF, excluindo essa parte da estocagem do processo. Manter, no entanto, um vaso com volume mínimo vem justamente da necessidade de manutenção de uma continuidade operacional, em caso de indisponibilidade da planta. Neste caso, o maior desafio seria chegar a um consenso entre gestão e operação da planta de qual seria efetivamente o inventário necessário, visto que a falta da matéria-prima incorre diretamente em uma perda de produção, levando a prejuízos homéricos.

5.1.2 Propostas de Substituição

A intensificação nem sempre é possível e uma alternativa é a substituição, o que implica usar um material seguro em vez de um perigoso. Intensificação e substituição

diminuem a necessidade de equipamentos de proteção adicionais e assim diminuem o custo da planta e sua complexidade. A intensificação, além disso, como mencionado, traz uma redução no tamanho da planta e redução adicional no custo.

Quando um trocador de calor é usado para fornecer calor, poderia ser possível usar aquecimento direto ao invés do trocador, mas isso gera, usualmente, desvantagens: vários fornos poderiam ser necessários em vez de um e o controle de temperatura é mais difícil.

Existe uma grande variedade de óleos térmicos com ponto de ebulição entre 275 ° C (uma mistura de difenil e óxido de difenil) e 400 ° C e a temperatura de operação entre -50 ° C a 500 ° C (SINGH, 1985 *apud* BUTCHER, 1989 *apud* BALLARD e MANNING, 1990 *apud* CUTHBERT, 1994 *apud* FEBO, 1995). Muitos óleos de transformação são queimados rapidamente, mas os óleos disponíveis agora queimam lentamente e produzem pouca fumaça. Um fluido não inflamável também está disponível (“New Transformer Fluid”, 1984) (“Harwell Tests World Beater”, 1984).

Outras melhorias na segurança inerente dos óleos térmicos foi feita com a introdução de triglicerídeos de sementes oleaginosas naturais (por exemplo, óleo de soja com antioxidantes) ao invés de óleos de origem mineral. Esses novos óleos, resistentes ao fogo, não são inflamados por arco porque sua força dielétrica excede 40 kV, e seu uso é permitido em algumas jurisdições sem o requisito de sprinklers em instalações de transformadores (KLETZ e AMYOTTE, 2010).

O sistema de óleo térmico da unidade tem por finalidade fornecer a UTILIDADE QUENTE ao processo, aquecendo e distribuindo o óleo térmico usado como fluido quente nos refeedores das colunas de destilação e em alguns outros aquecedores na unidade. Usa-se n-parafinas na faixa de 14 a 16 carbonos. A inviabilidade de utilizar vapor como fluido térmico decorre do fato de que o HF (o catalisador utilizado no processo) e a água (vapor) formam uma mistura altamente corrosiva.

O inventário do sistema deverá ser suficiente para encher todo o sistema de recirculação e mais alguma quantidade reserva, estocada em tanque próprio. O óleo é adquirido no vaso de recuperação de óleo térmico, de onde é bombeado para o tanque de estocagem de óleo térmico. Primordialmente, o vaso de recuperação de óleo térmico serve como coletor de todos os drenos de equipamentos que utilizam o óleo térmico. O material coletado no vaso de recuperação de óleo térmico pode ser

enviado de volta ao sistema de circulação, ou resfriado no resfriador de óleo térmico, retornando ao tanque de estocagem de óleo térmico.

O enchimento do sistema de circulação do óleo térmico ocorre através do vaso de expansão de óleo térmico que funciona como intermediário. Do tanque de estocagem de óleo térmico, transfere-se o óleo para o do vaso de expansão de óleo térmico, e desse, através das bombas de circulação de óleo térmico para todo o sistema. Durante a operação normal do sistema de óleo térmico, a função do do vaso de expansão de óleo térmico é, conforme seu próprio nome indica, absorver as variações de volume, contrações e expansões do óleo térmico ao longo do tempo. O do vaso de expansão de óleo térmico tem controle de pressão em “*split range*”, usando nitrogênio como gás inerte. O do vaso de expansão de óleo térmico opera, em regime normal, com 2/3 de seu volume cheio (óleo térmico quente a 287°C).

Uma corrente alimenta o forno de óleo térmico, no qual é superaquecido até cerca de 331°C, por aquecimento direto. Nesse forno, são queimados, simultaneamente, uma corrente líquida e outra gasosa. A corrente líquida é uma mistura de óleo combustível a pequenas quantidades de líquidos combustíveis produzidos nas unidades PACOL (topo do *stripper* da Pacol e topo *stripper* de O₂). A corrente gasosa combustível é produzida na PACOL (*stripper* da Pacol), sendo queimada em um queimador especial, para gás à baixa pressão.

A corrente de óleo quente que deixa o forno de aquecimento do óleo é enviada ao coletor de distribuição de óleo quente, indo alimentar os diversos trocadores (em sua maioria refeedores de colunas de destilação) das unidades PACOL e outras.

A segunda corrente, de menor vazão, dirige-se à seção convecção do (forno de carga da PACOL), visando aproveitar o potencial calorífico dos gases efluentes da seção de radiação do forno de aquecimento da carga do reator Pacol. O óleo térmico sofre um superaquecimento até cerca de 321°C, dirigindo-se de volta ao coletor geral de distribuição de óleo térmico, após forno de óleo térmico.

Como o sistema de aquecimento ocorre inteiramente em fase líquida, a pressão no coletor é controlada simplesmente por uma válvula, que permite um fluxo maior ou menor através de uma linha de *by-pass* do *header* geral de distribuição, para o de retorno. A vazão (em massa) normal através do *by-pass* é cerca de 11% do total geral circulado.

Os fornos de aquecimento de óleo térmico e de carga do reator da desidrogenação utilizam um sistema de pré-aquecimento do ar de combustão, usando os fumos (coletados então em duto comum), daqueles como fluido de aquecimento.

Levando-se em consideração as características do óleo térmico utilizado pela fábrica, pode-se inferir que a possibilidade de substituição desse óleo por outro com a introdução de triglicerídeos de sementes oleaginosas naturais (por exemplo, óleo de soja com antioxidantes) resistentes ao fogo não inflamáveis tornarão a planta inerentemente mais segura.

Para a implementação dessa substituição, no entanto, seria necessária uma avaliação de um óleo que tivesse a mesma faixa operacional de temperatura que o atual, visto que toda a instalação está projetada para atender a atual temperatura de operação. Um óleo com temperatura de operação diferente poderia exigir a substituição de tubulações e até equipamentos, o que encareceria o processo podendo até mesmo inviabilizá-lo. Outra característica que levaria ao mesmo tipo de problema seria a compatibilidade química, levando em conta características corrosivas dos óleos.

Além disso, algumas características, como a viscosidade, poderiam forçar uma temperatura de trabalho mais elevada em função da dificuldade de bombeamento do óleo com viscosidade alta que pode ser corrigida através da redução da viscosidade a temperaturas elevadas.

Para essa modificação proposta, as dificuldades estariam mais na motivação de realizar o estudo em questão por parte da empresa de processo e os custos de substituição do inventário existente de óleo. As modificações não são, portanto, difíceis de serem implementadas.

5.1.3 Propostas de Atenuação

Novas tecnologias permitiram que vários processos operassem em condições menos severas do que aquelas anteriormente utilizadas. Por exemplo, novos catalisadores resultaram em pressões de operação mais baixas em plantas de metanol e no processo Oxo para produção de aldeídos a partir de olefinas através da carbonilação. O polietileno e o polipropileno podem agora ser produzidos a pressões mais baixas. Alguns materiais pirofóricos, como o butil-lítio, agora são produzidos em solução diluída para que eles não ignitem em contato com o ar (DALE, 1987). Uma

reação usando óxido de propileno agora é realizada a pressão reduzida, na qual a decomposição descontrolada não pode ocorrer.

Em alguns casos, um reagente ou catalisador perigoso pode ser tornado imóvel, anexando um grupo ativo que se liga a um substrato fixo (CCPS, 2009). Um projeto recente demonstrou como os nanotubos de carbono podem ser cultivados em transportadores de óxido de alumínio para melhorar a segurança do processo (HORNG, 2007). O princípio geral defendido por Horng é que essa produção de nanopartículas e nanofibras em transportadores ou superfícies microscópicas podem ajudar reduzir os impactos ambientais, de saúde e de segurança (EHS).

A diluição com um solvente seguro pode ajudar a atenuar as condições da reação em outros processos. Chen (2004) descreve um processo de oxidação de ciclohexano, no qual a água adicional serve para criar um mínimo de ebulição azeotrópica com o ciclohexano líquido, enquanto o vapor de água torna o vapor de ciclo-hexano inflamável. Outro exemplo recente é a síntese de um ingrediente farmacêutico ativo (API), envolvendo o uso de cianamida instável (DERMAUT et al, 2007). O uso de solvente adicional (novamente, água) foi mostrado por modelagem cinética e teste adiabático que diminui significativamente a probabilidade de uma reação descontrolada.

No estudo de caso em questão, há uma nítida preocupação em evoluir a qualidade do catalisador utilizado no processo como é possível observar na descrição. Com isso, podemos afirmar que a possibilidade de atenuação das condições de processo da planta através da evolução do catalisador já vem sendo realizada de maneira extensiva e, portanto, está plenamente contemplada na planta em questão.

5.1.4 Propostas de Limitação de Efeitos

5.1.4.1 Eliminação de Operações Perigosas

Na indústria de manufatura de engenharia, quando o cliente faz um pedido, apenas 5% do tempo decorrido antes da entrega é gasto no processamento da matéria-prima e, assim, adicionando-se valor. O resto do tempo é gasto com estoque, inspeção, mudança, retrabalho e espera enquanto os equipamentos são reparados ou sofrem manutenção ou aguardando enquanto a administração é concluída.

Não adianta ser duas vezes mais eficiente na fase de agregação de valor e perder tudo em ineficiência em outras etapas do processo. Embora a indústria dos EUA e da

Europa tenha se concentrado na melhoria dos processos, a indústria japonesa tem sido mais bem sucedida na redução do tempo e do custo improdutivos. As atividades improdutivas possuem riscos, e eliminá-las ou reduzi-las diminuirá os acidentes (HOPE, 1996).

Durante a explanação a respeito do funcionamento da Unidade foco deste estudo de caso, foi explicada a função do *Stripper* de Oxigênio e descrito que esta coluna não é imprescindível à unidade PACOL sob o ponto de vista de processo mas quando a PACOL não está integrada a um complexo produtor de n-parafinas, recebendo-as de outra planta distante, alguns problemas de contaminação com o ar podem acontecer com a carga, durante seu transporte.

O oxigênio do ar pode se dissolver na carga de n-parafinas e/ou combinar-se na forma de peróxidos, que poderiam formar uma espécie de goma nos equipamentos de troca e produção de calor.

Com isso, acredita-se que através de cuidados operacionais e a não utilização de n-parafinas vindas de plantas distantes, seja possível atenuar o processo através da não utilização desse equipamento. As implicações de tal decisão são as supracitadas.

As principais limitações dessa mudança dizem respeito a resolução de questões internas entre as equipes de segurança, gestão e operação da Planta. O sucesso da nova operação, sem a coluna, irá requerer mais atenção por parte dos operadores para garantir que não haverá obstrução de tubulações. Com isso, haverá impacto no trabalho dos operadores e a gestão da planta poderá ser contra a modificação, já que poderá diminuir a disponibilidade do NPF e, conseqüentemente, gerar queda de produção mesmo com um aumento na segurança inerente do processo.

5.1.5 Resumo das Aplicações propostas

A fim de facilitar o entendimento dos itens sendo propostos na dissertação, a Tabela 5.2 apresenta um resumo das modificações sugeridas bem como os principais pontos de atenção e vantagens.

Tabela 5.2: Resumo das modificações propostas no estudo de caso em questão

Técnica	Situação Atual	Situação Proposta	Principais Prós	Principais Contras	Decisão
Substituição	Utilização de Óleo Térmico Inflamável	Adição de triglicérides de sementes oleaginosas naturais (por exemplo, óleo de soja com antioxidantes) resistentes ao fogo não inflamáveis.	Diminuição dos riscos de incêndio e explosão da planta tornando-a inerentemente mais segura	Condições operacionais (pressão, temperatura, viscosidade...) podem requerer troca de equipamentos como tubulação, bombas, etc... tornando a troca com elevado custo financeiro	mudar
Intensificação	2 reatores tratadores das aluminas	Troca dos tratadores das aluminas por um único reator.	Redução do número de equipamentos da planta de modo que os gastos com manutenção estariam reduzidos a metade com esse equipamento. Além disso, a planta ficaria inerentemente mais segura, pois haveria uma redução pela metade do inventário da reação.	impossibilidade de realização de um investimento em um reator novo que se justifique apenas do ponto de vista da segurança já que a redução do custo OPEX não justificaria o custo CAPEX. Investimentos em estudos de engenharia e até mesmo instalação de novos equipamentos que otimizassem as operações de mistura, transferência de calor e, mesmo assim, a planta poderia sofrer com a indisponibilidade no caso de haver apenas	Depende de uma avaliação mais criteriosa

				um reator realizando a função.	
	2 reatores de desidrogenação das n-parafinas operando à baixa pressão (1,4 Kgf/cm ² g) e altas temperaturas (455 a 510 °C) trabalhando em paralelo, ou seja, cada um recebe metade da carga necessária a ser transformada em olefinas.			impossibilidade de realização de um investimento em um reator novo que se justifique apenas do ponto de vista da segurança, já que a redução do custo OPEX não justificaria o custo CAPEX. Investimentos em estudos de engenharia e até mesmo instalação de novos equipamentos que otimizassem as operações de mistura, transferência de calor e mesmo assim a planta poderia sofrer com a indisponibilidade no caso de haver apenas um reator realizando a função.	não seria possível a redução de um dos equipamentos mesmo com tentativas de otimizar a mistura e a transferência de calor entre os componentes, dificilmente seria praticável a redução direta de um reator e apenas a possibilidade de troca por uma coluna maior seria viável mas com as implicações ao lado.
Intensificação	Coluna grande e com base igual ao restante do volume	Redução da base da Stripper de O2	Redução de inventário reduzindo a possibilidade de incêndios, vazamentos,		Mudar

Intensificação	Coluna grande e com base igual ao restante do volume	Redução da base da Stripper de Pacol	Redução de inventário reduzindo a possibilidade de incêndios, vazamentos,	Os custos de uma mudança deste tipo podem ser muito altos já que há uma mudança muito grande na base do equipamento que deverá ser cortada e soldada de modo a estreitar o fundo e reduzir assim, o inventario de fluidos quentes na coluna.	Mudar
Intensificação		Internalização do refeedor de fundo e do condensador de topo da coluna.	Redução dos inventários da coluna e contenção de possíveis vazamentos do refeedor e condensador no próprio equipamento.	Essa modificação possui custos associados a compra de novos equipamentos que ficarão dentro da coluna ao invés de fora da mesma.	Mudar
Intensificação	Eliminação do armazenamento de NPF ou substituição do mesmo pelo menor vaso possível com capacidade para atender a demanda do Stripper de Oxigênio				Mudar

Intensificação	Eliminação do reator tratador de aluminas A ou B				Mudar
Atenuação	Utilização de condições mais brandas de processo	Em andamento			Em andamento
Limitação de Efeitos	Utilização da Stripper de Oxigênio	Retirada do Stripper de Oxigênio do processo	Eliminação de operações perigosas	Pode gerar obstruções de tubulações em função dos peróxidos que podem se formar, mas apenas em caso de a operação não ocorrer da forma recomendada	Mudar

6 CONCLUSÃO

Ao longo da introdução e fundamentação teórica foram citadas diversas referências teóricas que elencam uma série de vantagens da aplicação das técnicas de segurança inerente. Este trabalho observou, através de um estudo de caso, quais as maiores limitações e dificuldades de implementação dessas técnicas e ao longo do desenvolvimento foi possível a observação de inúmeras dificuldades que poderiam até mesmo impedir o avanço das aplicações.

As principais limitações e dificuldades atuais nas aplicações das técnicas qualitativas de Segurança Inerente observadas dizem respeito a três aspectos: Econômicos, Tecnológicos e Organizacionais.

Engenheiros de projetos e gerentes de negócios permanecem relutantes em investir em novas tecnologias para uma pequena porcentagem de redução de custo, caso haja imprevistos e dificuldades que impeçam ou retardem a obtenção de resultados de projeto. Novas tecnologias, como, por exemplo, o caso do equipamento de Higee , têm grande dificuldade de serem bem aceitas já que a redução no custo de um único equipamento acaba não sendo significativa quando comparada a todo o projeto em que ele está inserido. A falta de dados, ferramentas e experiências operacionais parecem ser os principais desmotivadores para a aceitação de novas tecnologias por parte das empresas que acabam preferindo inclusive investir em técnicas e otimização das tecnologias já conhecidas a incorporar .

Do ponto de vista econômico, conforme discutido na fundamentação teórica, o sucesso na aplicação das técnicas de Segurança Inerente ocorre, principalmente, em função do estágio em que se encontra o projeto. Nas etapas iniciais de concepção do produto, engenharia conceitual e até engenharia básica, pode ser viável a modificação de um projeto, levando em consideração as aplicações destas técnicas, mas no caso de uma planta já em operação, como no caso do estudo em questão, os custos de capital com a engenharia e aquisição de novos equipamentos podem inviabilizar a aplicação das técnicas, mesmo que os custos operacionais sejam reduzidos. Muitas vezes as empresas não têm interesse em realizar investimentos em segurança e acabam preferindo investir em projetos focados em aumento do seu rendimento, produção, eficiência e performance porque os retornos de investimento nesses tipos de projeto são diretos e mais facilmente mensuráveis. Os ganhos conseguidos com a segurança inerente, como por exemplo, a eliminação de custos de manutenção por

não utilização de instrumentos de segurança não podem nem ao menos ser estimados visto que usualmente as plantas de processo nem se quer mapeiam esse tipo de gasto, o que torna os ganhos com esse tipo de aplicação dificilmente mensuráveis. Além disso, outras técnicas de segurança com metodologias de aplicação estruturadas, conclusivas e consagradas como o caso das análises de riscos (HAZOP, LOPA, SIL, etc.) são mandatórias para os projetos e acabam sendo preferenciais já que as técnicas de segurança inerente não possuem metodologias de aplicação e podem incorrer em muitos *trade-offs* que tornam difícil ver se um projeto é mais inerentemente seguro que outro. A segurança inerente consegue resolver bem apenas o problema de observar se um projeto A é mais inerentemente seguro que um projeto B, sob o ponto de vista de algumas aspectos específicos e não da planta como um todo.

A questão organizacional mostrou-se como um grande limitador da aplicação das técnicas de segurança inerente. Como as organizações são divididas em setores e esses setores são compostos por equipes que muitas vezes possuem necessidades e pontos de vista conflitantes, algumas modificações propostas pelas aplicações das técnicas podem simplesmente não ser implementadas por impedimento de alguns desses setores específicos das empresas. Seja por uma questão de ideologia, na qual determinados grupos podem estar mais ou menos inclinados a adotar soluções menos tradicionais ou por questões técnicas nas quais determinados grupos podem ter seu trabalho aumentado, ou melhor, mais minuciosamente executado, para garantir condições operacionais mais restritas. Ou ainda, por questões relacionadas ao interesse dos investidores, como no caso de as novas condições propostas pelas técnicas de Segurança Inerente poderem diminuir a autonomia e disponibilidade da planta fazendo com que quedas de produção possam ocorrer.

Conclui-se, por fim, que a segurança inerente pode ser mais facilmente aplicável com o amadurecimento de técnicas estruturadas que permitam a comparação de forma definitiva do nível de segurança de diferentes plantas possíveis para um mesmo processo. A fim de amadurecer os resultados obtidos no estudo de caso realizado nessa dissertação, trabalhos futuros que incluam a simulação das modificações recomendadas aos processos poderiam ajudar a ratificar a viabilidade das modificações propostas contribuindo com a evolução do tema.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLTRS. **ADLTRS Transportation Risk Screening Model Reference Guide and User's Manual** Cambridge, 1994.

AGREDA, V. H.; PARTIN, L. R.; HEISE, W. H. High-purity methyl acetate via reactive distillation. **Chemical Engineering Progress**, v. 86, n. 2, p. 40–46, 1990.

AMYOTTE, P. R.; PEGG, M. J.; KHAN, F. I. Application of inherent safety principles to dust explosion prevention and mitigation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, n. 1, p. 35–39, 2009.

ANASTAS, P. T.; HAMMOND, D. G. **Inherent Safety At Chemical Sites**. [s.l: s.n.].

ASSESSMENT, T. Process Intensification - Chemical Sector Focus Technology Assessment. **Process Intensification**, v. 5, n. 5, p. 47–76, 2008.

BALLARD, D.; MANNING, P. W. No Title. **Chem. Eng. Prog.**, v. 86, n. 11, p. 51–69, 1990.

BECHT, S. et al. An industrial view of process intensification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 329–332, 2009.

BOLLINGER, R.E., D.G. CLARK, A.M. DOWELL III, R.M. EWBANK, D. C. H.; W.K. LUTZ, S.I. MESZAROS, D. E. P. AND E. D. W. **Inherently Safer Chemical Processes: a life cycle approach**. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1996.

BOTT, T. R.; GOUGH, M. J.; ROGERS, J. V. **Heat Transfer Enhancement**. Manchester: [s.n.].

BRADLEY, D.; BUEHLMANN, U. Column Internals: Selection and Performance. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 440, p. 6–7, 1987.

BURNS, J. R.; RAMSHAW, C. R. Process Intensification: Visual Study of Liquid Maldistribution in Packed Beds. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 8, p. 1347–1352, 1996.

BUTCHER, C. Thermal Fluid Systems. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 467, p. 41–43, 1989.

BUTCHER, C. New Wrinkles in Heat Exchange. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 500, p. 11, 1991.

BUTTERWORTH, D. A Twist in the Tale. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 626, p. 21–24, 1997.

CCPS. **Layer of protection analysis: simplified process risk assessment.** New York: American Institute of Chemical Engineers, 2001.

CCPS. **Guidelines for Risk Based Process Safety.** New York, USA: Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, 2007.

CCPS. **Inherently Safer Chemical Processes: a Life Cycle Approach.** Second ed. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc and American Institute of Chemical Engineers, 2009.

CCPS. **Guidelines for Hazard Evaluation Procedures.** 3. ed. New York: American Institute of Chemical Engineers, 2011.

CHARLESWORTH, R.; GOUGH, A.; RAMSHAW, C. **Combustion and Steam Reforming of Methane on in Layer Catalysts for Use in Catalytic Plate Reactors.** (G. Akay, B. J. Azzopardi, Eds.) Proceedings of the 1st International Conference on Intensive Processing. **Anais...** London: 1995

CHARPENTIER, J. C. In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money). **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1–3, p. 84–92, 2007a.

CHARPENTIER, J. C. In the Frame of Globalization and Sustainability, Process Intensification, a Path to the Future of Chemical and Process Engineering (Molecules into Money). **Chemical Engineering Journal**, v. 1–3, n. 134, p. 84–92, 2007b.

CHAUVEL, A.; LEFEBVRE, G. **Petrochemical processes.** [s.l.: s.n.].

CHEN, J. R. An Inherently Safer Process of Cyclohexane Oxidation Using Pure Oxidation: An Example of How Better Process Safety Leads to Better Productivity. **Process Safety Progress**, v. 23, n. 1, p. 72–81, 2004.

COMPANY, D. C. **Fire & Explosion Index Hazard Classification Guide** New York, USA American Institute of Chemical Engineers, , 1994.

COSTELLO, R. C. Process Intensification Can Enhance Distillation, Heat Transfer and Other Operations. 2008.

COULSON AND RICHARDSON. **Chemical Engineering Volume 6.** 4. ed. Oxford: Elsevier, 1985.

CUTHBERT, J. Choose the Right Heat-Transfer Fluid. **Chem. Eng. Prog.**, v. 90, n. 7, p. 29–37, 1994.

CWRT. **Making EHS an Integral Part of Process Design** New York, USA American Institute of Chemical Engineers, , 2001.

DALE, S. E. **Cost Effective Design Considerations for Safer Chemical Plants.** Proceedings of the International Symposium on Preventing Major Chemical Accidents. **Anais**...New York: American Institute of Chemical Engineers, 1987

DERMAUT, W.; FANNES, C.; THIENEN, J. V. **Safety Aspects of a Cyanamide Reaction: Inherent Safe Design through Kinetic Modelling and Adiabatic Testing.** (IChemE Symposium Series, Ed.)12th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. **Anais**...Edinburgh: 2007

DUTT, S. **Safe Design of Bulk Direct Steam Injection Heaters.** San Diego: [s.n.].

EDWARDS, D. W.; LAWRENCE, D. Assessing the Inherent Safety of Chemical Process Routes: Is There a Relation Between Plant Costs and Inherent Safety? **Process Safety and Environmental Protection**, v. 71, n. Pt. B, p. 252–258, 1993.

ERMST. **Environmental Risk Management Screening Tool User's Guide**ColumbusFour Elements, , 1996.

ETCHELLS, J. C. Process Intensification: Safety Pros and Cons. **Process Safety and Environmental Protection 83(B2) Trans IChemE**, v. 83(B2), n. March, p. 85–89, 2005a.

ETCHELLS, J. C. Process Intensification: Safety Pros and Cons. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 2, n. 83-B2, p. 83–89, 2005b.

FEBO, H. L. **Heat Transfer Fluid Mist Explosion Potential: An Important Consideration for Users.** Boston: [s.n.].

FOWLER, F.; KHAN, A. S. **VOC Removal with a Rotary Air Stripper.** New York: [s.n.].

FOWLER, R. Hige: A Status Report. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 456, p. 35–37, 1989.

GARDNER, G. No Fouling and King of the Castle. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 571, p. s9–s15, 1994.

GENTILE, M.; ROGERS, W. J.; MANNAN, M. S. Development of a fuzzy logic-based inherent safety index. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 81, n. 6, p. 444–456, 1 nov. 2003.

Good Practice Case Studies. . London: [s.n.].

GREEN, A.; JOHNSON, B.; JOHN, A. Process intensification magnifies profits. **Chemical Engineering**, v. 103, n. 13, p. 66–73, 1999.

GUPTA, J. P. Application of DOW's fire and explosion index hazard classification guide to process plants in the developing countries. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 10, n. 1, p. 7–15, 1997.

GUPTA, J. P.; BABU, B. S. **A new Hazardous Waste Index** **Journal of Hazardous Materials**, 1999.

GUPTA, J. P.; EDWARDS, D. W. A simple graphical method for measuring inherent safety. **Journal of Hazardous Materials**, v. 104, n. 1–3, p. 15–30, 2003.

Harwell Tests World Beater. **Atom**, v. 331, p. 20, 1984.

HE, S. et al. Industrial development of long chain paraffin (n-C100–C130) dehydrogenation catalysts and the deactivation characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 298–304, 2015.

HEIKKILÄ, A. **Inherent safety in process plant design: an index based approach**. [s.l: s.n.].

HEIKKILÄ, A.-M.; HURME, M. **Equipment Safety as a Part of Inherent Safety Index for Preliminary Process Design**. Proceedings of 9th International Symposium (EFCE) Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. **Anais...**1998

HEIKKILÄ, A.-M.; HURME, M.; JÄRVELÄINEN, M. Safety considerations in process synthesis. **Computers & Chemical Engineering**, v. 20, n. 96, p. S115–S120, 1996.

HEIKKILÄ, A. M.; KOIRANEN, T. K.; HURME, M. Application of case-based reasoning to safety evaluation of process configuration. **HAZARDS XIV, Institution of Chemical Engineers Symposium Series**, n. 144, p. 461–473, 1998.

HENDERSHOT, D. What does inherently safer mean D. Hendershot. **CEP Magazine**, p. 23–25, 2010.

HENDERSHOT, D. C. et al. Implementing inherently safer design in an existing plant. **Process Safety Progress**, v. 25, n. 1, p. 52–57, 2006.

HOPE; C. **Leading through Innovation: Competing with the World** London Royal Academy of Engineering, , 1996.

HORNG, J.-J. Growing Carbon Nanotube on Aluminum Oxides. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 4, p. 332–339, 2007.

HURME, M.; RAHMAN, M. Implementing inherent safety throughout process lifecycle. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 18, n. 4–6, p. 238–244, 2005.

INSIDE. **Inherent SHE: The Cost Effective Route to Improved Safety, Health and Environmental Performance**. IBC UK Conferences Limited. **Anais...**London: IBC UK Conferences Limited, 1997

JACHUK, R. J. J.; RAMSHAW, C. Process Intensification: Polymer Film Compact Heat Exchanger (PFCHE). **Chem. Eng. Res. and Des.**, v. 72, n. 2A, p. 255–262, 1994.

JOHNSTON, T. Miniaturized Heat Exchangers for Chemical Processing. **Chemical Engineer (U.K.)**, n. 431, p. 36–38, 1986.

KHAN, F. I.; AMYOTTE, P. R. How to Make Inherent Safety Practice a Reality. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 81, n. 1, p. 2–16, 2003.

KHAN, F. I.; AMYOTTE, P. R. Integrated inherent safety index (I2SI): A tool for inherent safety evaluation. **Process Safety Progress**, v. 23, n. 2, p. 136–148, 2004.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; ABBASI, S. A. A New User-Friendly Tool for Swift Yet Comprehensive Hazard Identification and Safety Evaluation in Chemical Process Industries. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 79, p. 65–80, 2001.

KHOSHABI; SHARRATT, P. N. Inherent Safety Through Intensive Structured Processing : the IMPULSE Project. **ICHEME**, n. 153, p. 1–5, 2007.

KIDAM, K. et al. Inherently safer design review and their timing during chemical process development and design. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 42, p. 47–58, 2016.

KISS, A. A.; BILDEA, C. S. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 3, p. 281–292, 2011.

KLETZ, T. A.; AMYOTTE, P. **Process Plants: A Handbook for Inherently Safer Design**. [s.l: s.n.].

KOCAL, J. A.; VORA, B. V.; IMAI, T. Production of linear alkylbenzenes. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 295–301, 2001.

LANDUCCI, G.; TUGNOLI, A.; COZZANI, V. Inherent safety key performance indicators for hydrogen storage systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 554–566, 2008.

LAWRENCE, D. **Quantifying Inherent Safety of Chemical Process Routes**. [s.l: s.n.].

LIRA, A.; TAILLEUR, R. G. Dehydrogenation of C12–C14 paraffins on PtCu/meso-structured Al₂O₃ catalyst for LAB production: Process simulation. **Fuel**, v. 97, p. 49–

60, 1 jul. 2012.

LUNSDORF, K. M. Understand the Use of Brazed Heat Exchangers. **Chem. Eng. Prog.**, v. 92, n. 11, p. 44–53, 1996.

LUTZE, P.; GANI, R.; WOODLEY, J. M. Process intensification: A perspective on process synthesis. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 6, p. 547–558, 2010.

MACKLEY, M. Using Oscillatory Flow to Improve Performance. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 433, p. 18–20, 1987.

MANSFIELD, D. Viewpoints on implementing inherent safety. **Chemical Engineering (New York)**, v. 103, n. 3, p. 78–80, 1996.

MARSHALL, J. T.; MUNDT, A. Dow's chemical exposure index guide. **Process Safety Progress**, v. 14, n. 3, p. 163–170, 1995.

MEYER, R. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. Third ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2003.

MOHR, R. J.; KHAN, A. S. **Higee: A New Approach in Groundwater Clean-Up**. Montreal: [s.n.].

NASCIMENTO, J. V. S.; RAVAGNANI, T. M. K.; PEREIRA, J. A. F. R. Experimental study of a rotating packed bed distillation column. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 219–226, 2009.

New Transformer Fluid. **Chem. Brit.**, v. 20, n. 5, p. 392, 1984.

No-Welds Titanium Heat Exchangers Enter Production. **Chem. Technol. Eur.**, v. 3, n. 2, p. 11–12, 1996.

OLUJIĆ, Ž. et al. **Equipment improvement trends in distillation** **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 2009.

PALANIAPPAN, C.; SRINIVASAN, R.; TAN, R. Selection of inherently safer process routes: A case study. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 5, p. 647–653, 2004.

RAHMAN, M.; HEIKKILÄ, A. M.; HURME, M. Comparison of inherent safety indices in process concept evaluation. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 18, n. 4–6, p. 327–334, 2005.

RAMSHAW, C. Higee Distillation: An Example of Process Intensification. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 389, p. 13–14, 1983.

RAMSHAW, C. Opportunities for Exploiting Centrifugal Fields. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 437, p. 17–21, 1987.

RAMSHAW, C.; CROSS, W. T. Process Intensification: Laminar Flow Transfer. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 64, n. 4, p. 293–301, 1986.

RATHNAYAKA, S.; KHAN, F.; AMYOTTE, P. Risk-based process plant design considering inherent safety. **Safety Science**, v. 70, p. 438–464, 2014.

REDDY, K. J. et al. Process intensification in a HIGEE with split packing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4270–4277, 2006.

REDMAN, J. Compact Future for Heat Exchangers. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 452, p. 12–16, 1988.

RITZ, J.-V. V. G. & C. KG. et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [s.l: s.n.].

ROGERS, R. L.; HALLAM, S. A chemical approach to inherent safety. n. 124, p. 235–241, 1991.

RUSLI, R.; MOHD SHARIFF, A. Qualitative Assessment for Inherently Safer Design (QAISD) at preliminary design stage. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 23, n. 1, p. 157–165, 2010.

RUSLI, R.; SHARIFF, A. M.; KHAN, F. I. Evaluating hazard conflicts using inherently safer design concept. **Safety Science**, v. 53, p. 61–72, 2013.

SANFILIPO, D.; MIRACCA, I.; TRIFIRÒ, F. Dehydrogenation processes. **Refining and Petrochemicals**, v. II, p. 687–700, 2007.

SENNIK, L. Selecting Elastomers for Plate Heat Exchanger Gaskets. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 406, p. 41–45, 1984.

SINGH, J. **Heat Transfer Fluids and Systems for Process and Energy Applications**. New York: Marcel Dekker, 1985.

SJOGREN, S.; GRUEIRO, W. Applying Plate Heat Exchangers in Hydrocarbon Service. **Hydrocarbon Process**, v. 62, n. 9, p. 133–136, 1983.

TUGNOLI, A. et al. Safety assessment in plant layout design using indexing approach: Implementing inherent safety perspective. Part 1 - Guideword applicability and method description. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 100–109, 2008.

TYLER, B. J. USING THE MOND INDEX TO MEASURE INHERENT HAZARDS. **Plant/operations progress**, v. 4, n. 3, p. 172–175, 1985.

TYLER, B. J. et al. A toxicity hazard index. **ICHEME Symposium**, v. 141, p. 351–366, 1994.

TYZACK, J. Applications for ATFES: Drying and Concentration. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 485, p. 33–38, 1990.

TYZACK, J. Applications for ATFES: Distillation. **Chemical Engineer (U.K.)**, v. 490, p. 20–23, 1991.

VIERA, G. A.; WADIA, P. H. **Ethylene Oxide Explosion at Seadrift, Texas: Part 1—Background and Technical Findings**. Houston: [s.n.].

VORA, B. V. **Development of dehydrogenation catalysts and processes**. Topics in Catalysis. **Anais...2012**

ZAHEDI, G.; YAQUBI, H.; BA-SHAMMAKH, M. Dynamic modeling and simulation of heavy paraffin dehydrogenation reactor for selective olefin production in linear alkyl benzene production plant. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, n. 1, p. 1–6, 2009.

ZAINI, D.; SHARIFF, A. M. Using risk matrix as an inherent risk tool at preliminary design stage for inherently safer design. **2011 National Postgraduate Conference - Energy and Sustainability: Exploring the Innovative Minds, NPC 2011**, p. 1–4, 2011.