



Análise de Sensibilidade em Processos de Inertização em Vasos Pressurizados

Guilherme Sardenberg Bersot

Joana Ribas Penello

Projeto Final em Engenharia Química

Orientadores

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo, D.Sc.

Agosto de 2010

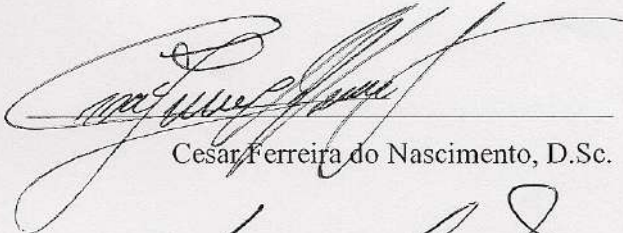
ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM PROCESSOS DE INERTIZAÇÃO EM VASOS PRESSURIZADOS

Guilherme Sardenberg Bersot

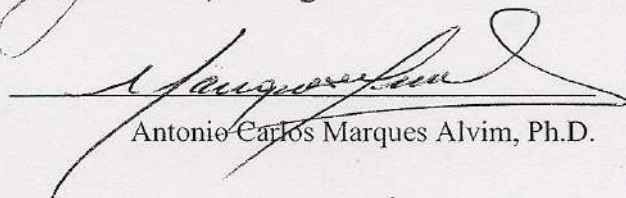
Joana Ribas Penello

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:



Cesar Ferreira do Nascimento, D.Sc.

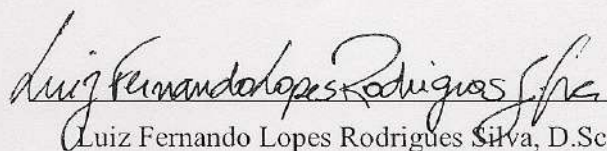


Antonio Carlos Marques Alvim, Ph.D.



Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

Orientado por:



Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.



Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2010

--

Bersot, Guilherme Sardenberg; Penello, Joana Ribas.
Análise de sensibilidade em processos de inertização/Guilherme Sardenberg Bersot e
Joana Ribas Penello. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xiii, 65 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadores: Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Paulo Fernando Ferreira Frutuoso
e Melo

1. Segurança. 2. Inertização. 3. Gases Reais. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo. I.

Título.

Às nossas famílias

*Seja qual for o seu sonho – comece.
Ousadia tem genialidade, poder e magia.*

Goethe

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, em primeiro lugar, aos nossos orientadores por toda instrução, dedicação e disponibilidade nesta última etapa de nossa graduação. Agradecemos, especialmente, ao Prof. Luiz Fernando pela amizade e longas horas de conversas nestes últimos meses. Foram, sem dúvida, muito importantes para nós.

Agradecemos às nossas famílias, por todo incentivo e compreensão ao longo de toda a nossa vida. Sem eles não chegaríamos até aqui.

Agradecemos também aos nossos amigos de longa data, aqueles que estiveram presentes em muitos momentos e fizeram parte de nossa formação. Nossos sinceros agradecimentos também aos amigos que fizemos na UFRJ. Estes fizeram da faculdade um lugar mais descontraído e muito mais prazeroso.

Por fim, agradecemos à banca de projeto final pela disponibilidade e interesse.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM PROCESSOS DE INERTIZAÇÃO EM VASOS PRESSURIZADOS

Guilherme Sardenberg Bersot
Joana Ribas Penello

Agosto, 2010

Orientadores: Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.sc.
Prof. Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo, D.sc.

Existem muitos métodos de se prevenir e minimizar acidentes como incêndios e explosões e, dentre eles, encontra-se a inertização de vasos como forma de prevenção desses eventos. Este é um dos procedimentos mais conhecidos, além de ser bastante comum e necessário na indústria química. O processo de inertização serve para criar uma atmosfera segura no interior de vasos e, por isso, deve ser a primeira ação a ser realizada quando se opera vasos contendo misturas inflamáveis, diminuindo assim o risco global do processo em questão. Na literatura a modelagem do processo de purga de vasos é feita assumindo a hipótese de gases inertes ideais. No entanto, sabe-se que a altas pressões e baixas temperaturas essa hipótese é falsa. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é analisar os resultados obtidos na realização da purga pressurizada, em três estudos de caso obtidos na literatura, em relação à não idealidade dos gases inertes selecionados. Os resultados apresentados foram satisfatórios em relação à proposta inicial. Foram feitas análises em amplas faixas de temperatura e pressão, respeitando apenas as condições de estado crítico de cada gás inerte. Além disso, foram estudados os dois casos presentes na indústria: quando o vaso é colocado em serviço (ISOC) e, quando o mesmo é retirado de serviço (OSFC). Ficou comprovada a diferença existente na quantidade de mols necessária para se inertizar um vaso quando o mesmo é modelado com equações que consideram a não idealidade do gás inerte, alertando para o risco de acidentes ocorrerem.

Abstract of the Project of End of Course presented to the Escola de Química as part of the requirements for the obtention of the degree of Chemical Engineer.

SENSITIVITY ANALYSIS IN BLANKETING PROCESS IN PRESSURIZED VESSELS

Guilherme Sardenberg Bersot
Joana Ribas Penello

August, 2010

Supervisors: Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.
Prof. Paulo Fernando Ferreira Frutuoso e Melo, D.sc.

There are many methods to prevent and minimize accidents such as fires and explosions; among them, there is the vessels blanketing procedure. This is one of the most famous, common and necessary procedure in the chemical industry. Blanketing creates a safe atmosphere inside the vessels and therefore should be the first action to take when operating vessels containing flammable mixtures, in order to reduce the overall risk of the procedure. In the literature purging vessels process modeling is based on the assumption that inert gases are ideal. However, it is known that at high pressures and low temperatures this assumption is false. Thus, the purpose of this study is to analyze the results achieved in the pressurized purge in three case of the literature, in relation to the non-ideality of inert gases selected. Wide ranges of temperature and pressure were analyzed below the critical conditions of each of the gases. In addition, the in-service oxygen concentration (ISOC) and the out-of-service fuel concentration (OSFC) were studied. It was proved that the number of moles needed to purge a vessel when it is modeled with equations that consider the non-ideality of the inert gas is higher than when it is modeled considering the inert gas as an ideal gas, alerting for the risks of the occurrence of an accident.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Introdução à Segurança de Processos.....	1
I.2. Acidentes nas Indústrias Químicas.....	2
I.3. Acidentes com maior Incidência na Indústria.....	5
I.4. Motivação.....	8
I.5. Objetivo.....	8
I.6. Estrutura do Trabalho.....	8
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
II.1. Limites de Flamabilidade.....	10
II.2. Diagrama de Flamabilidade.....	12
II.3. Inertização.....	14
II.3.1. Purgas em Batelada.....	15
II.3.1.1. Purga a Vácuo.....	16
II.3.1.2. Purga Pressurizada.....	16
II.3.1.3. Purga Combinada Vácuo – Pressurizada.....	17
II.3.1.4. Purga por Sifão.....	17
II.3.2. Purga Contínua.....	17
II.3.3. Diagrama de Flamabilidade: Ferramenta para Evitar Atmosferas Inflamáveis.....	18
II.4. Equações de Estado.....	24
II.4.1. Equação de Estado de Virial.....	25
II.4.2. Equação de Estado de Van de Waals.....	26
II.4.3. Equação de Estado de Peng-Robinson.....	27
CAPÍTULO III - METODOLOGIA.....	29
III.1. Modelagem do Processo de Inertização.....	29
III.1.1. Purga a Vácuo.....	29
III.1.2. Purga Pressurizada.....	31
III.2. Procedimento de Cálculo.....	32
III.3. Propriedades e Parâmetros dos Gases Inertes.....	33
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
IV.1. Estudo de Caso 1 – Vapores de Hidrocarbonetos em um Tanque de Compensação.....	35

IV.1.1. Resultados para Purga Pressurizada Colocando o Vaso em Serviço.....	36
IV.1.1.1. Gás Carbônico	36
IV.1.1.2. Vapor d'Água	38
IV.1.1.3. Nitrogênio.....	39
IV.1.2. Resultados para Purga Pressurizada Retirando o Vaso de Serviço.....	40
IV.2. Estudo de Caso 2 – Vapores de Xileno em Reatores de Polimerização.....	43
IV.2.1. Resultados para Purga Pressurizada Colocando o Vaso em Serviço.....	43
IV.2.1.1. Gás Carbônico	44
IV.2.1.2. Vapor d'Água	45
IV.2.1.3. Nitrogênio.....	46
IV.2.2. Resultados para Purga Pressurizada Retirando o Vaso de Serviço.....	47
IV.3. Estudo de Caso 3 – Vapor de Etanol em Reator de Fermentação	49
IV.3.1. Resultados para Purga Pressurizada Colocando o Vaso em Serviço.....	50
IV.3.1.1. Gás Carbônico	50
IV.3.1.2. Vapor d'Água	52
IV.3.1.3. Nitrogênio.....	53
IV.3.2. Resultados para Purga Pressurizada Retirando o Vaso de Serviço.....	53
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	56
V.1. Conclusões	56
V.2. Sugestões.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
APÊNDICE I.....	60
A.1. Rotina do Matlab 6.1 para o Caso 1 – ISOC – Programa Principal.....	60
A.1.1. Gás Ideal.....	60
A.1.2. Peng-Robinson	62
A.2. Rotina do Matlab 6.1 para o Caso 1 – ISOC – Arquivos Function.....	65
A.2.1. Peng-Robinson	65
A.2.2. Van der Waals	65
A.2.3. Virial.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da tubulação temporária que substituiu o reator removido para reparo. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	3
Figura 2 - Tipos de acidentes mais comuns em tanques de armazenamento. Fonte: CHANG e LIN, 2006.	6
Figura 3 - Triângulo do Fogo. Fonte: AMYOTTE e ECKHOFF, 2010.	7
Figura 4 – Diagrama de flamabilidade para o metano a temperatura e pressão iniciais de 25 °C e 1 atm. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	13
Figura 5 – Representação de um processo de inertização por purga por sifão. Fonte: MORRISON et al., 2002.	17
Figura 6 – Procedimento para evitar a região de flamabilidade ao se retirar um vaso de serviço. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	19
Figura 7 – Estimativa da concentração desejada de combustível no ponto S ao retirar o vaso de serviço. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	20
Figura 8 – Procedimento para evitar a região de flamabilidade ao se colocar um vaso em serviço. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	22
Figura 9 – Estimativa da concentração desejada de nitrogênio no ponto S ao colocar o vaso em serviço. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	23
Figura 10 – Ciclos de uma purga a vácuo. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	31
Figura 11 – Ciclos de uma purga pressurizada. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.	32
Figura 12 – Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 273 K.	37
Figura 13 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 303 K.	37
Figura 14 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 333 K.	38
Figura 15 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a H ₂ O, em T = 413 K.	39
Figura 16 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a N ₂ , em T = 303 K.	40
Figura 17 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 303 K.	41

Figura 18 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a H ₂ O, em T = 413 K.....	42
Figura 19 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a N ₂ , em T = 303 K.....	42
Figura 20 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 273 K.....	44
Figura 21 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 303 K.....	44
Figura 22 – Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 333 K.....	45
Figura 23 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a H ₂ O, em T = 413 K.....	46
Figura 24 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a N ₂ , em T = 303 K.....	47
Figura 25 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 303 K.....	48
Figura 26 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a H ₂ O, em T = 413 K.....	48
Figura 27 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a N ₂ , em T = 303 K.....	49
Figura 28 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 273 K.....	50
Figura 29 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 303 K.....	51
Figura 30 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 333 K.....	51
Figura 31 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a H ₂ O, em T = 413 K.....	52
Figura 32 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a N ₂ , em T = 303 K.....	53
Figura 33 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO ₂ , em T = 303 K.....	54
Figura 34 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a H ₂ O, em T = 413 K.....	55

Figura 35 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a N2, em T = 303 K..... 55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Faixas de pressão e temperatura utilizadas nos procedimentos de cálculo. ...	33
Tabela 2: Parâmetros para a aplicação da Equação de Van der Waals.	33
Tabela 3: Valores dos Fatores Acêntricos de Pitzer. Fonte: HIMMELBLAU,1996.....	34
Tabela 4: Valores de pressão crítica e temperatura crítica dos gases inertes. Fonte: SMITH et al., 2007.....	34
Tabela 5: Parâmetros para a aplicação da Equação de Peng-Robinson.	34

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

I.1. Introdução à Segurança de Processos

A palavra segurança tem origem no latim, língua na qual significa “sem preocupações”. Na definição mais comum, segurança refere-se a “um mal a evitar”; por isso, segurança é a ausência de risco, a previsibilidade, a certeza quanto ao futuro. A segurança é a certeza de que o futuro repete o presente ou de que, se houver mudança, ela será consentida (MATOS, 2004). Assim, segurança nada mais é do que a percepção de se estar protegido de riscos, perigos ou perdas.

Atualmente, as indústrias estão crescendo de forma acelerada e grande parte desse crescimento é devido aos avanços tecnológicos. Esses avanços se fazem presentes especialmente na indústria química, já que a mesma apresenta crescimento notório. Processos cada vez mais complexos, como operações a altas pressões e com produtos químicos altamente reativos, freqüentes nesse setor, são resultados desse desenvolvimento tecnológico.

O desenvolvimento de processos mais complexos exige uma tecnologia de segurança mais complexa. Apesar disso, muitas pessoas acreditam que o desenvolvimento e aplicação de tecnologias de segurança são, na verdade, uma barreira ao crescimento da indústria química. A verdade é que, atualmente, a segurança é tão importante quanto o processo em si. Além disso, tornou-se uma disciplina científica altamente técnica e com teorias e práticas complexas (CROWL e LOUVAR, 2002).

Segundo KHARBANDA e STALLWORTHY (1988) *apud* HEIKKILÄ (1999), segurança é um conceito que abrange identificação de perigos, avaliação de riscos e prevenção de acidentes. Risco é a probabilidade de um determinado evento indesejado ocorrer, em circunstâncias especificadas ou em um determinado período (Chartered Insurance Institute, 1974). As perdas em uma planta de processo podem ser danos de equipamentos, perdas de produção ou danos ambientais, bem como lesões e mortes. O Risco envolve dois parâmetros mensuráveis: consequência e probabilidade. Alguns eventos são mais prováveis de acontecer do que outros. Cada evento causa uma determinada consequência, mas uma única consequência de uma série de eventos não pode ser prevista.

Perigo é uma condição com potencial de causar uma lesão ou um dano. Um processo químico geralmente tem uma série de perigos, como, por exemplo, a toxidez e reatividade de matérias-primas e intermediários, liberação de energia a partir de reações químicas, altas temperaturas, altas pressões, quantidade de material usado e outros. Cada um desses perigos influencia no risco global do processo. A busca pela segurança consiste na identificação desses perigos, eliminando-os sempre que possível, ou na proteção contra as suas consequências. Muitas vezes, dois perigos precisam estar presentes simultaneamente para causar um acidente (HEIKKILÄ, 1999).

No passado, a palavra segurança se referia à estratégia de prevenção de acidentes através do uso de capacetes, de calçados de segurança e o respeito a uma variedade de regras e normas regulamentadoras. Recentemente, algumas pessoas a substituíram pela expressão “prevenção de perdas”, já que este termo inclui identificação de perigos, avaliação de riscos e projetos para evitar perdas. De uma maneira geral, segurança e prevenção de perdas são sinônimos e podem ser definidos como a prevenção de acidentes através do uso de tecnologias apropriadas para identificar os perigos de uma planta química e eliminá-los antes que um acidente ocorra.

I.2. Acidentes nas Indústrias Químicas

Devido a sua importância, a segurança deve vir sempre em primeiro lugar, apesar de seu custo. Quando não é dada a devida importância à segurança, acidentes como os de 1984, ano conhecido por ter sido o pior para a indústria química, podem acontecer. Três acidentes, um em São Paulo, um na Cidade do México e um em Bhopal, na Índia, mataram juntos mais de 3.000 pessoas. Tudo poderia ter sido evitado caso cuidados mais rigorosos com a segurança tivessem sido tomados. Eventos históricos ajudam a aprender com o erro cometido por outros, embora algumas empresas relutem em divulgar relatórios que especifiquem as causas de seus acidentes.

A seguir, serão apresentados alguns acidentes que, devido a falhas no sistema de segurança, causaram danos irreparáveis (KLETZ, 2001).

- *Flixborough*, Inglaterra → A explosão na fábrica da Nypro em 1º de Junho de 1974 foi um marco na história da indústria química do Reino Unido. A destruição da planta, a morte de 28 trabalhadores e extensos danos e lesões,

apesar de não ter havido nenhuma morte nas aldeias vizinhas, mostraram que os perigos da indústria química eram maiores do que a população acreditava. A planta, que produzia 50.000 toneladas de nylon por ano, oxidava ciclohexano com ar a uma mistura de ciclohexanona e ciclohexanol. A reação ocorria na fase líquida em seis reatores dispostos em série, cada um com uma capacidade de 20 toneladas. Um dos reatores rachou e foi removido para reparos. Uma tubulação foi instalada no local a fim de que a produção não fosse interrompida, ou seja, como o vazamento era no reator de número 5, foi feita uma conexão direta entre os reatores 4 e 6.

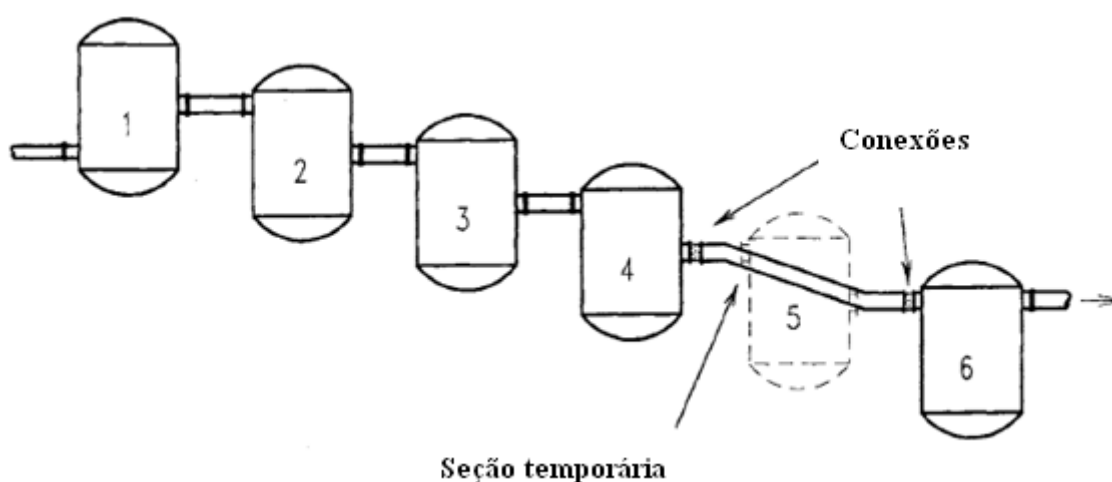


Figura 1 – Ilustração da tubulação temporária que substituiu o reator removido para reparo. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

A tubulação temporária operou satisfatoriamente por dois meses até que ocorreu um ligeiro aumento na pressão, fazendo a tubulação temporária torcer e quebrar. O ciclohexano estava a uma pressão manométrica de 10 bar (150 psi) e a uma temperatura de cerca de 150 °C. Foi, portanto, sob pressão acima do seu ponto de ebulição (81 °C), que ocorreu um intenso vazamento quando a pressão foi reduzida. Cerca de 30 a 50 toneladas de ciclohexano escaparam nos 50 segundos anteriores à ignição. A fonte de ignição foi, provavelmente, um forno relativamente próximo. A falha do sistema de segurança dessa planta foi o armazenamento excessivo de produtos químicos perigosos (ciclohexano, propriedades parecidas com a gasolina) e um projeto de conexão de má qualidade, feito por pessoas não especializadas.

- *Seveso*, Itália → Nessa cidade próxima de Milão, em 10 de julho de 1976, a liberação de um produto altamente tóxico por cerca de 20 minutos, contaminou uma aldeia vizinha. Cerca de 250 pessoas desenvolveram uma doença de pele chamada cloracne e cerca de 450 pessoas foram queimadas com soda cáustica. Um grande pedaço de terra, de aproximadamente 17 km², foi contaminado e cerca de 4 km² tornaram-se inabitáveis. Esse é um dos acidentes em plantas químicas mais conhecidos no mundo, mesmo não tendo vítimas fatais. A liberação teve origem em um disco de ruptura em um reator para a fabricação do bactericida hexaclorofeno, com TCDD (2, 3, 7, 8-tetraclorodibenzodioxina) - uma poderosa toxina, fatal em doses de 10⁻⁹ do peso corporal - como produto indesejado. O TCDD não é normalmente formado, exceto em quantidades bem pequenas. Porém, um aumento sutil na temperatura de operação favoreceu a sua produção, ocasionando ainda um aumento na pressão que fez com que o disco de ruptura explodisse, liberando assim todo o conteúdo do reator, cerca de 6 toneladas, incluindo 1 kg de TCDD, nas áreas adjacentes. Chuvas ainda contribuíram para a contaminação dos solos, afetando diretamente os alimentos que eram produzidos e os animais da região. As cidades não foram evacuadas mesmo após vários dias da contaminação. Nesse caso, houve falha de segurança pelo fato de não terem sido feitos estudos verificando o nível de periculosidade do TCDD e pelo fato de não ter sido instalado um sistema coletor de material perigoso, para o caso em que houvesse uma liberação como a que aconteceu. Isso ocorreu porque provavelmente os projetistas da planta não sabiam que uma reação paralela pudesse acontecer. Além disso, houve demora em avisar a população sobre o que estava acontecendo, pois o anúncio oficial só foi feito uma semana após o acidente.
- *Bhopal*, Índia → O acidente na planta da *Union Carbide*, em 3 de dezembro de 1984, foi o caso mais impactante da história da indústria química. Mais de 25 toneladas de metil isocianato (MIC) vazaram de um tanque de armazenamento e espalharam-se para além dos limites da planta, que era a principal fonte de empregos da região. Mais de 2.000 pessoas morreram, porém alguns relatórios dizem que o número real de mortos foi próximo de 10.000 pessoas. Além das mortes, outras 200.000 pessoas ficaram feridas. A maioria dos mortos e feridos vivia em uma favela que havia crescido próximo à planta. A tragédia de *Bhopal* teve início quando um tanque da planta, que produzia pesticidas, contendo metil

isocianato (MIC) – intermediário extremamente reativo, tóxico, volátil e inflamável – foi contaminado com água, provavelmente como resultado de uma sabotagem, provocando uma reação paralela. Essa reação paralela aumentou a pressão e a temperatura, fazendo com que a válvula de alívio liberasse vapor de MIC para a atmosfera. O equipamento de proteção que deveria ter evitado ou minimizado o acidente não estava funcionando, ou ao menos não corretamente: o sistema de refrigeração que deveria ter resfriado o tanque estava desligado, o absorvedor que deveria absorver o vapor não estava imediatamente disponível e o sistema de *flare*, que deveria queimar o vapor que passou pelo absorvedor, estava fora de uso.

É válido ressaltar que acidentes acontecem mais do que acreditamos que aconteçam. A grande maioria, porém, não possui grandes consequências. A maior importância destes é servir de alerta para que algo seja feito, antes que um acidente com proporções maiores ocorra.

I.3. Acidentes com maior Incidência na Indústria

Os três tipos de acidentes mais comuns em uma planta química são: incêndios, explosões e liberação de substâncias tóxicas (CROWL e LOUVAR, 2002). Quanto aos equipamentos, nenhum deles está mais envolvido em acidentes do que tanques de armazenamento. Acredita-se que isso aconteça devido ao fato deles serem frágeis em relação a outros equipamentos e, facilmente danificados por pequenos aumentos na pressão. Felizmente, a maioria dos acidentes envolvendo tanques não causa lesões, mas sim danos, perdas de material e interrupção da produção (KLETZ, 1999).

Tipos de acidentes mais comuns em tanques de armazenamento em um período de 1960 a 2003

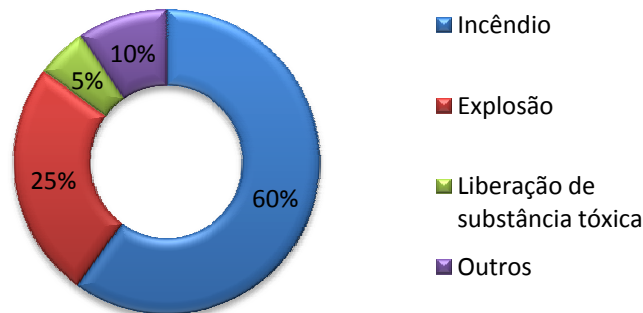


Figura 2 - Tipos de acidentes mais comuns em tanques de armazenamento. Fonte: CHANG e LIN, 2006.

Para se ter uma idéia do tamanho do problema que incêndios e explosões representam para uma planta química, em 1997 estimava-se que as perdas de propriedade, por ano, nos Estados Unidos, estavam em torno de \$300 milhões. Perdas adicionais de vidas e na economia também são substanciais. Para evitar acidentes como incêndios, explosões e suas consequências, as pessoas envolvidas com a segurança precisam estar familiarizadas com os seguintes tópicos (CROWL e LOUVAR, 2002):

- As propriedades dos materiais;
- A natureza dos processos de incêndios e explosões;
- Procedimentos para reduzir os riscos de incêndios e explosões.

Incêndios ocorrem a partir de processos de combustão, reação química na qual uma substância combina com um oxidante e calor é liberado. Na verdade, existem três condições essenciais para que esse fenômeno ocorra: um oxidante, uma fonte de ignição e combustível. Esses elementos são representados pelo Triângulo do Fogo, representado na Figura 3.

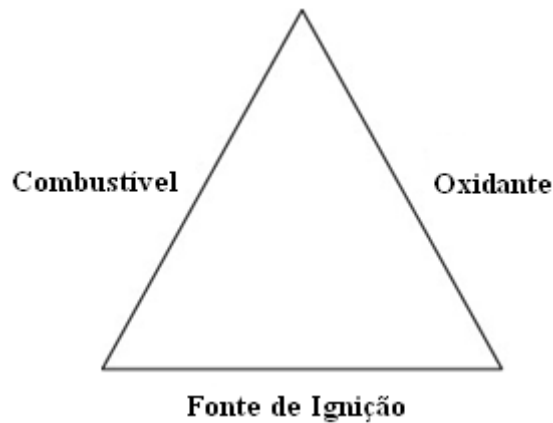


Figura 3 - Triângulo do Fogo. Fonte: AMYOTTE e ECKHOFF, 2010.

Caso uma das três condições do Triângulo do Fogo não esteja presente, não ocorre combustão e se alguma delas for removida, o processo é interrompido. Geralmente, o calor necessário para a combustão é inicialmente fornecido por uma fonte externa. Com o processo iniciado, a própria combustão fornece o calor necessário para a manutenção do mesmo. A quantidade de calor necessária para causar a ignição depende do estado da substância. Gases e vapores podem sofrer ignição de uma faísca ou de uma pequena chama, enquanto um sólido pode precisar de uma fonte de calor mais intensa, para vaporizar e, então, entrar em combustão (LEES, 1996).

As explosões são resultado de uma rápida liberação de energia. A violência da explosão depende da taxa com a qual a energia é liberada. Existem diversos tipos de energia que podem ser liberados numa explosão, entre os quais se destacam a energia física, como por exemplo, a explosão de um vaso devido a um aumento da pressão, e a energia química, proveniente de reações químicas como a combustão.

Existem muitos métodos para se prevenir e minimizar acidentes como incêndios e explosões e, dentre eles, encontra-se a inertização de vasos como forma de prevenção desses eventos. Este é um dos procedimentos mais conhecidos, além de ser bastante comum e necessário na indústria química. O processo de inertização serve para criar uma atmosfera segura no interior de vasos e, por isso, deve ser a primeira ação a ser realizada quando se operam vasos contendo misturas inflamáveis, diminuindo assim o risco global do processo em questão.

I.4. Motivação

A motivação para este trabalho se originou na importância dos processos de inertização para a indústria química. As equações para os processos de purga também foram um fator de incentivo para a execução deste trabalho. Todos os procedimentos de cálculo para os diferentes tipos de purga consideram o gás inerte como gás ideal. No entanto, sabe-se que a altas pressões e baixas temperaturas os gases, em geral, não têm comportamento ideal. Portanto, ao considerar-se o inerte como um gás real, diferentes resultados podem ser obtidos para o número de moles necessários na inertização de um vaso de volume especificado, o que pode vir a representar riscos ao processo, caso seja utilizado uma quantidade de inerte inferior à requerida ou, até mesmo, uma diminuição nos custos de um processo desse tipo.

I.5. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é analisar os resultados obtidos na realização da purga pressurizada, em três estudos de caso obtidos na literatura (MORRISON *et al.* 2002), em relação à não idealidade dos gases inertes selecionados. Os estudos de caso foram utilizados tanto para o caso em que o vaso é colocado em serviço, quanto para o caso em que o mesmo é retirado de serviço.

I.6. Estrutura do Trabalho

Este trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos, ao longo dos quais são apresentados todos os conceitos envolvidos no processo de inertização. No Capítulo II, é feita uma revisão bibliográfica, onde são definidos conceitos como limites de inflamabilidade, além da importância da análise do diagrama de inflamabilidade e o seu uso como ferramenta para evitar a região de risco de um processo. Ainda nesse capítulo, é feita a definição dos processos de purga mais comuns na indústria química, bem como a definição e modelagem das equações de estado abordadas no projeto.

A modelagem do processo de inertização utilizado é apresentada no Capítulo III, onde é possível também encontrar o procedimento de cálculo realizado, além das propriedades dos gases inertes e seus parâmetros necessários para a utilização das equações de estado.

Em seguida, os resultados obtidos a partir das informações dos capítulos anteriores são apresentados e discutidos no Capítulo IV. Os resultados encontram-se divididos de acordo com os três estudos de caso analisados e de acordo com o gás inerte utilizado.

Por fim, no Capítulo V, encontram-se as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Limites de Flamabilidade

O principal risco em uma planta de processo é um incêndio. Incêndios em processos industriais causam acidentes mais severos que explosões e liberações tóxicas. O segundo maior risco é o de explosão. Explosões causam acidentes menos graves que os incêndios, porém mais severos que liberações de substâncias tóxicas. No entanto, quando uma explosão ocorre, geralmente implica em maior número de perdas de vidas e de danos materiais que incêndios. A explosão é usualmente considerada como tendo um maior potencial de catástrofe que os demais tipos de acidentes (LEES, 1996).

O que diferencia um incêndio de uma explosão é a taxa de liberação de energia que ocorre no momento do evento. Enquanto incêndios liberam energia de forma gradativa, explosões liberam energia na ordem de microssegundos. É válido ressaltar que um evento pode resultar do outro, ou seja, incêndios podem resultar de explosões e explosões podem resultar de incêndios.

Incêndios e explosões podem ocorrer em diversos locais de uma planta, como por exemplo, em equipamentos de operação ou de armazenamento, visto que muitos processos industriais envolvem compostos inflamáveis. Esses acidentes ocorrem devido à presença de uma mistura inflamável no interior destes equipamentos ou no caso de ocorrer perda de material inflamável para a atmosfera.

No entanto, essa mistura inflamável de gases só poderá entrar em combustão caso a concentração do composto inflamável esteja contida em uma faixa conhecida como limites de flamabilidade. Os limites de flamabilidade de um material inflamável são as condições abaixo das quais o calor de reação produzido pode apenas elevar a temperatura do sistema para uma condição inicial, que é usualmente expressa como a temperatura de fulgor do sistema de combustão (CHEN *et al.*, 2009b). Estes são alguns dos mais importantes recursos no desenvolvimento de práticas para o manuseio de um vapor inflamável e constituem uma questão crucial em pesquisas de processamento e no armazenamento de compostos inflamáveis com segurança.

A faixa que abrange as composições que farão com que uma mistura inflamável entre em combustão está contida entre dois limites: o limite inferior de flamabilidade

(LFL – *lower flammable limit*) e o limite superior de flamabilidade (UFL – *upper flammable limit*). Isto é, a mistura não irá queimar quando a composição encontra-se abaixo do LFL, assim como a mistura também não irá inflamar quando a composição estiver acima do UFL. Dessa forma, a mistura somente é inflamável quando a composição está entre o LFL e o UFL. A unidade comumente usada para esses parâmetros é o percentual volumétrico de combustível (porcentagem de combustível mais ar).

Os parâmetros que influenciam os limites de flamabilidade são: pressão, temperatura, direção de propagação da chama, campo gravitacional e o meio onde está instalada a planta (LEES, 1996).

Muitos processos industriais envolvem misturas complexas de gases, que são formadas ou consumidas em situações normais ou de emergência, sob diferentes situações, como por exemplo, em um reator ou em uma coluna de destilação. Nesse contexto, existe uma equação amplamente conhecida, o princípio de Le Chatelier, para estimar limites de flamabilidade de misturas a partir dos dados de gases puros. De acordo com essa fórmula, o limite inferior de flamabilidade, o LFL, de uma mistura gasosa é dado por (CHEN *et al.*, 2009a; CHEN *et al.*, 2009b; KONDO *et al.*, 2009):

$$\frac{1}{LFL} = \sum_i \frac{x_i}{LFL_i} \quad (1)$$

onde LFL corresponde ao limite inferior de flamabilidade da mistura inflamável, x_i às frações molares de cada componente presente e LFL_i seus respectivos limites de flamabilidade. Cabe ressaltar que não é possível calcular os limites de flamabilidade através da Equação 1 quando a mistura é composta de compostos inflamáveis e não-inflamáveis.

O princípio de Le Chatelier é empírico e é fundamentado em hipóteses como (CROWL e LOUVAR, 2002):

- Capacidades caloríficas constantes;
- Número de moles do gás constante;
- A cinética de combustão das espécies puras é independente e inalterada pela presença de outras espécies de combustíveis;

- O aumento da temperatura no limite de flamabilidade é igual para todas as espécies.

Esse princípio tem bastante aplicabilidade para limites inferiores de flamabilidade de misturas de uma grande variedade de compostos. No entanto, para o cálculo do limite superior de flamabilidade, o princípio de Le Chatelier só é válido em certa faixa, sendo possível notar uma discrepância nos valores observados para os valores estimados. Uma equação bastante similar à Equação 1 é utilizada para calcular o UFL de misturas de gases inflamáveis.

Outra forma de quantificar o limite no qual o combustível irá ser inflamado é através da concentração limite de oxigênio (LOC – *limiting oxygen concentration*), visto que o oxigênio é um dos principais componentes da combustão e existe uma concentração mínima de oxigênio necessária para propagar a chama.

Esse é um resultado especialmente útil, porque explosões e incêndios podem ser prevenidos reduzindo a concentração de oxigênio independente da concentração de combustível. O valor inicial de oxigênio é referente à concentração limite de oxigênio (LOC). Abaixo deste valor, o qual deve ser determinado para cada sistema, o vaso contém uma mistura não-inflamável, já que a reação não consegue gerar energia suficiente para aquecer toda a mistura de gases na quantidade necessária para a auto-propagação da chama, e assim o equipamento pode ser operado de forma segura (CROW e LOUVAR, 2002; MORRISON *et al.*, 2002).

II.2. Diagrama de Flamabilidade

Uma ferramenta amplamente utilizada para representar a flamabilidade de um gás ou vapor é o diagrama de flamabilidade. A Figura 4 apresenta o diagrama de flamabilidade do metano a 25 °C e 1 atmosfera. De forma geral, cada vértice do triângulo representa 100% de combustível, oxigênio e gás inerte e, em cada eixo as concentrações dos mesmos componentes são explicitadas. A região delimitada pela linha tracejada abrange todas as misturas que são inflamáveis. A linha do ar representa todas as combinações possíveis de combustível mais ar. Esta linha intercepta o eixo do nitrogênio em 79% do mesmo (e 21% de oxigênio), que é a composição do ar puro. O

UFL e o LFL são mostrados como a interseção da região de flamabilidade no limite com a linha do ar.

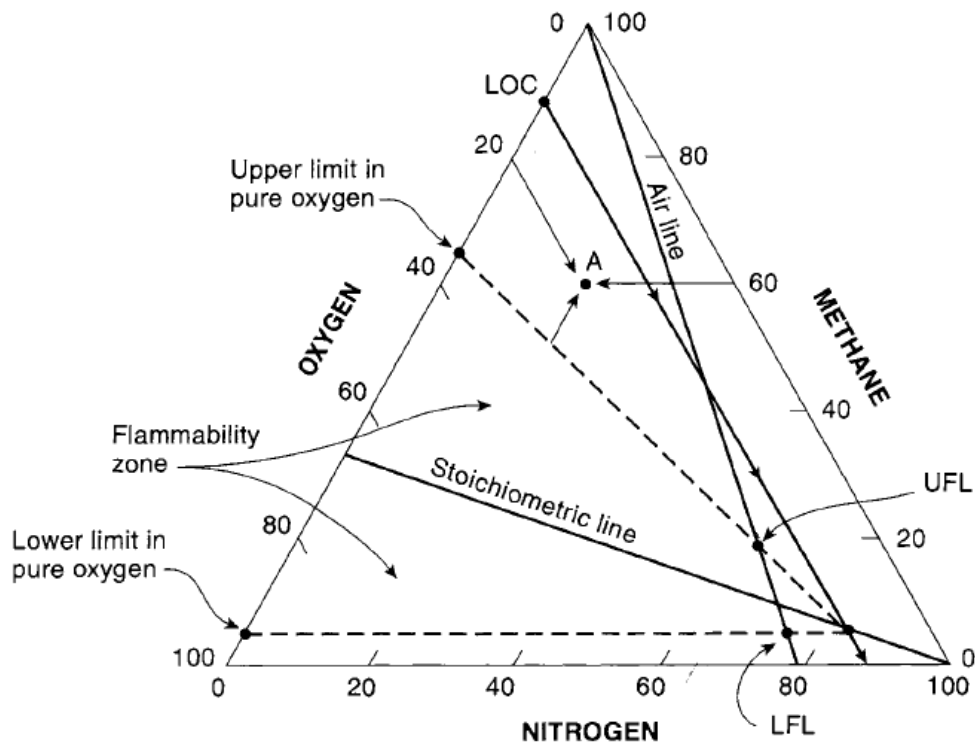
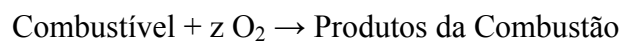


Figura 4 – Diagrama de flamabilidade para o metano a temperatura e pressão iniciais de 25 °C e 1 atm.

Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

A linha estequiométrica no gráfico representa todas as combinações estequiométricas existentes de combustível com oxigênio.

A reação de combustão é caracterizada pela queima de um combustível através de um agente oxidante, no caso o oxigênio, e pode ser expressa da seguinte forma:



onde z é o coeficiente estequiométrico do oxigênio. A interseção da linha estequiométrica com o eixo do oxigênio é dada por:

$$100 \left(\frac{z}{1+z} \right) \tag{2}$$

A linha estequiométrica é a reta que contém o ponto determinado pela Equação 2 e pelo ponto equivalente a 100% de nitrogênio.

A forma e o tamanho da região de flamabilidade no diagrama variam de acordo com vários parâmetros, incluindo tipo de combustível, temperatura, pressão e espécies de inertes. Assim, limites de flamabilidade e o LOC também variam com esses parâmetros (CROWL e LOUVAR, 2002).

Adiante, será apresentada a importância do diagrama de flamabilidade, evidenciando sua aplicação em processos vitais para a segurança de uma planta de processo, como por exemplo, o processo de inertização.

II.3. Inertização

É indubitável que a melhor estratégia para evitar acidentes em uma planta industrial é prevenir o começo de, por exemplo, um incêndio ou uma explosão. No entanto, uma vez que o evento ocorre, o melhor procedimento é buscar meios de minimizar os danos.

O processo de inertização está inserido no contexto de prevenção do início de incêndios e explosões e é um procedimento comum e necessário nas indústrias de processos químicos.

Por definição, inertização é o processo de adicionar um gás inerte a uma mistura combustível para reduzir a concentração de oxigênio abaixo do LOC (concentração limite de oxigênio) (CROWL e LOUVAR, 2002). O termo inertização é aplicado a casos gerais, quer seja para remoção de misturas combustíveis em vasos, ou seja, retirar o equipamento de serviço; quer seja para prevenção do acúmulo de misturas inflamáveis, isto é, colocar o equipamento novamente em operação.

Durante o início, o encerramento e a preparação para manutenção, vasos de processo podem conter ou acumular misturas combustíveis. Promover a inertização do vaso pode servir como proposta para diluir os componentes inflamáveis ou remover misturas combustíveis (MORRISON *et al.*, 2002).

Como já foi apresentado no Capítulo I, uma vez que é feita a remoção de um dos três componentes responsáveis para que a combustão ocorra, uma atmosfera segura é criada no vaso de processo. A partir disso, é possível evidenciar a necessidade do processo de inertização em plantas onde existe o manuseio de misturas inflamáveis, já

que esse processo pode ser utilizado para remover combustível e/ou oxigênio de equipamentos.

Os inertes mais utilizados no processo em questão são o nitrogênio e o dióxido de carbono; entretanto, quando se deseja inertizar vasos com dimensões muito grandes, a opção mais viável se torna o uso de vapor d'água como gás inerte. A adição de gases inertes a misturas reativas tem como objetivo principal controlar taxas de reação, mas também contribui para a transferência de calor e controla a seletividade da reação.

Apesar de ser um processo seguro, alguns cuidados devem ser tomados ao se projetar sistemas de inertização. É necessário que o projetista se certifique de que a fonte de inerte seja confiável e capaz de prover quantidades suficientes de gás durante a operação, além de assegurar que o gás escolhido seja compatível com os compostos químicos presentes no interior do vaso. É necessário também que haja uma preocupação com o conteúdo inflamável que será disperso, na maioria das vezes, para a atmosfera. Caso a liberação dos gases combustíveis não seja feita com responsabilidade, pode haver formação de nuvens inflamáveis próximas ao vaso. Além disso, existe a possibilidade de asfixia durante o processo de inertização de um vaso para a manutenção e, para que esse tipo de acidente não ocorra, é necessário um monitoramento de oxigênio e boas práticas de entrada no espaço confinado.

As condições e as espécies utilizadas para a inertização podem variar bastante dependendo do sistema em questão e da aplicação. Os métodos de inertização ou purga de vasos mais comumente utilizados na indústria de processos químicos se dividem em dois grandes grupos: as purgas em batelada e as purgas contínuas. É válido ressaltar que o tipo de purga a ser escolhida irá depender do custo, da segurança pessoal e de materiais, além de ser uma das principais considerações na escolha da espécie de inerte a ser usada.

II.3.1. Purgas em Batelada

São utilizadas em processos intermitentes, como por exemplo, uma operação de manutenção. Esses tipos de purga removem ou diluem a mistura inflamável do interior do vaso e pode ser necessário repeti-los para garantir que condições não-combustíveis sejam alcançadas (MORRISON *et al.*, 2002).

II.3.1.1. Purga a Vácuo

A purga a vácuo é o procedimento de inertização mais comum para vasos, como por exemplo, reatores, ao passo que não é aplicado a grandes vasos de armazenamento, visto que estes geralmente não são projetados para suportar vácuo ou pressões elevadas. A quebra do vácuo ocorre com a adição do gás de purga. Esse processo reduz a pressão parcial do gás inflamável a uma faixa não combustível.

Inicialmente aplica-se vácuo no vaso até que o vácuo desejado seja atingido. Em seguida o vácuo é aliviado com a injeção de gás inerte até a pressão atmosférica e, por fim, os dois primeiros procedimentos são repetidos até que a concentração de oxidante desejada no interior do vaso seja alcançada.

II.3.1.2. Purga Pressurizada

A purga pressurizada é feita adicionando-se o gás inerte sob pressão ao vaso de interesse e, em seguida, liberando-se o conteúdo para a atmosfera, ou seja, a pressão no interior do vaso ao final de um ciclo de purga pressurizada é equivalente à atmosférica. Esse método também é utilizado para reduzir a pressão parcial dos componentes combustíveis e, assim como na purga a vácuo, a pressurizada também pode requerer mais de um ciclo para reduzir a concentração de oxidante para o valor desejado.

Para o caso em que o vaso está sendo pressurizado com nitrogênio puro, o número de moles de oxigênio permanece constante durante a pressurização, enquanto a fração molar decresce. Durante o alívio para a atmosfera, a composição do gás dentro do vaso permanece constante, mas o número total de moles é reduzido. Assim, a fração molar do oxigênio permanece constante durante essa etapa (CROWL e LOUVAR, 2002).

A purga pressurizada apresenta algumas vantagens sobre a purga a vácuo como: a capacidade de reduzir o número de ciclos de purga, além de demandar menos tempo. No entanto, a purga a vácuo utiliza uma menor quantidade de gás inerte, o que pode interferir diretamente no custo do processo.

II.3.1.3. Purga Combinada Vácuo – Pressurizada

Esse processo é utilizado quando existe a disponibilidade de ambos os tipos de purga em batelada, sendo usados simultaneamente para purgar um vaso. Esse procedimento se assemelha aos descritos acima; no entanto, a modelagem da purga combinada depende se primeiro será feito vácuo no vaso ou se o mesmo será inicialmente pressurizado.

II.3.1.4. Purga por Sifão

A purga por sifão é amplamente utilizada em procedimentos de inertização de vasos com grandes dimensões, como por exemplo, tanques de armazenamento em refinarias.

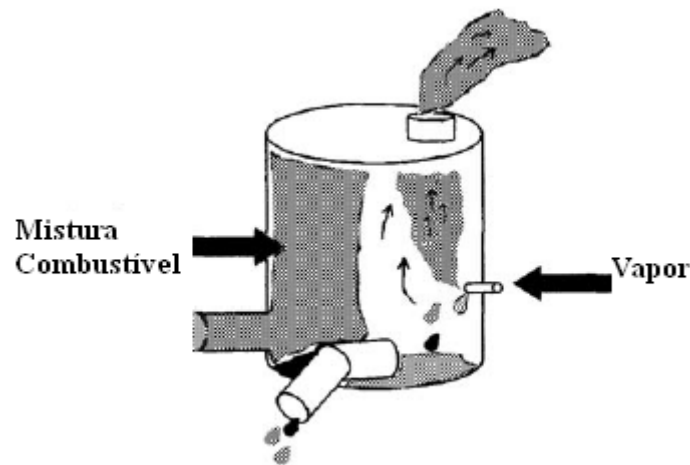


Figura 5 – Representação de um processo de inertização por purga por sifão. Fonte: MORRISON *et al.*, 2002.

O procedimento consiste em encher o vaso de interesse com um líquido compatível com o produto. Em seguida, o líquido é drenado enquanto o vaso é preenchido pelo gás inerte. O volume de gás de purga é igual ao volume do vaso e a taxa de purga é equivalente à taxa volumétrica do líquido retirado.

II.3.2. Purga Contínua

Esse método utiliza uma alimentação contínua de inerte tanto para deslocar quanto para diluir a mistura combustível no vaso. O gás de purga é adicionado e retirado à pressão atmosférica. A purga contínua é utilizada com sucesso em situações

complexas, tais como essas onde o vaso possui um volume grande ou uma geometria complexa, além de ser utilizada quando o vaso ou o equipamento não está projetado para suportar altas pressões ou vácuo (CROWL e LOUVAR, 2002; MORRISON *et al.*, 2002).

Existem dois tipos principais de purgas inseridas nesse grupo. A primeira é também denominada de purga contínua e é amplamente empregada quando o objetivo é promover a limpeza ou purga de um vaso antes da manutenção. Outro tipo de inertização contínua bastante comum é a ventilação, que requer um vaso projetado com uma entrada e uma saída para a atmosfera.

É importante ressaltar que qualquer um dos métodos apresentados anteriormente pode ser realizado utilizando um gás inerte impuro, visto que na maioria das vezes os processos de separação de nitrogênio, por exemplo, não fornecem esse componente puro. No entanto, fazendo pequenas modificações, a modelagem dos processos é bastante semelhante às feitas com inerte puro.

II.3.3. Diagrama de Flamabilidade: Ferramenta para Evitar Atmosferas Inflamáveis

O diagrama de flamabilidade é uma importante ferramenta para prevenir a formação de misturas inflamáveis. Através dele é possível determinar se uma mistura presente no interior de um vaso é ou não inflamável, além de fornecer concentrações específicas de procedimentos de inertização. Dessa forma, o objetivo em questão é evitar a região de flamabilidade.

Segundo CROWL e LOUVAR (2002), o procedimento para retirar um vaso de serviço é ilustrado pela Figura 6. A mistura contida no interior do vaso hipotético está inicialmente no ponto A do gráfico, ou seja, é formada somente por combustível. Caso seja aplicado ar para purgar o vaso, a composição no interior do mesmo seguirá a linha AR, já definida como Linha do Ar, a qual cruza a zona de flamabilidade; ao passo que se for utilizado nitrogênio inicialmente para purgar o vaso, a composição da mistura se encontrará ao longo da linha AS, evitando a região de risco.

É possível adotar algumas configurações para evitar a região de flamabilidade. No entanto, para tornar o processo viável economicamente, é necessário adotar a

abordagem que demande a menor quantidade de gás inerte. Assim, continuar o fluxo de nitrogênio até que o vaso esteja repleto do gás puro é uma alternativa onerosa. Dessa forma, um procedimento mais eficiente é inertizar o vaso até que o ponto S seja alcançado. Posteriormente, pode-se introduzir ar e a composição no interior do vaso seguirá ao longo da linha SR. O procedimento descrito permite que a retirada do vaso de serviço seja feita em segurança.

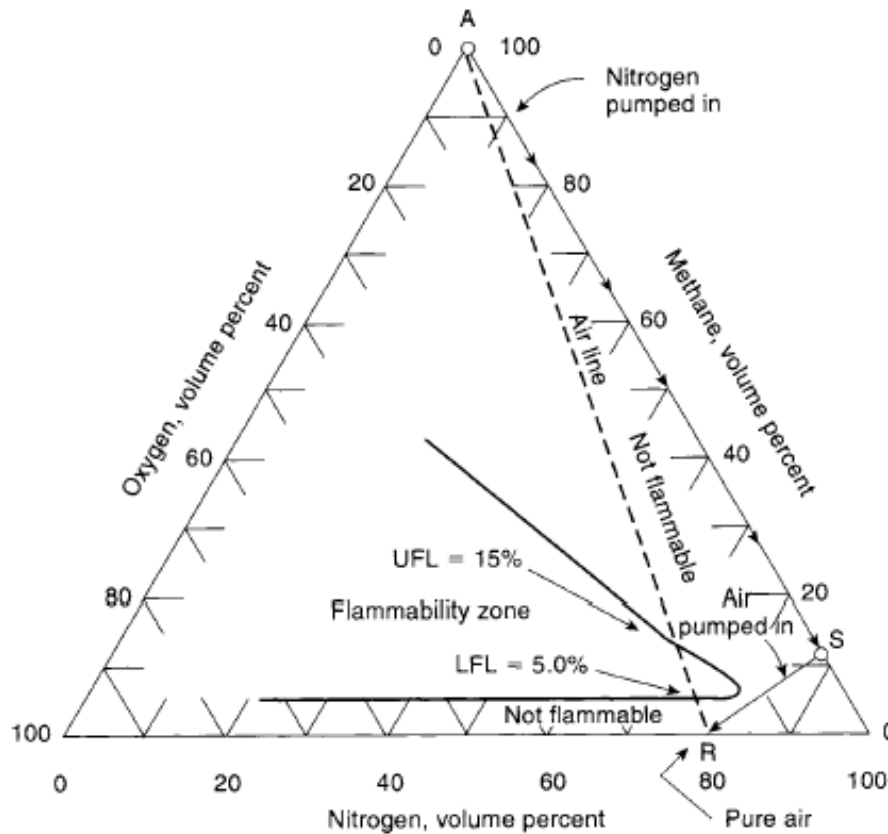


Figura 6 – Procedimento para evitar a região de flamabilidade ao se retirar um vaso de serviço. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

Pode-se ainda otimizar o procedimento sugerido acima adotando uma nova abordagem. Inicialmente, bombeia-se ar para o interior do vaso até que seja atingido um ponto acima do UFL. Para isso, bombeia-se o gás inerte seguido de ar para o interior do vaso. No entanto, esse procedimento é arriscado, visto que o ar puro forma uma mistura inflamável na entrada do vaso, já que o mesmo se mistura com o combustível e com o gás.

Para se utilizar o processo de purga, deve-se determinar a localização do ponto S, apresentado na Figura 7. Existem dois métodos para se determinar a composição no ponto S: graficamente ou através de uma equação.

O método gráfico consiste em prolongar a reta formada pelos pontos R e M conhecidos, já que o ponto R é a composição do ar puro e o ponto M é formado pela interseção do LFL e da Linha Estequiométrica.

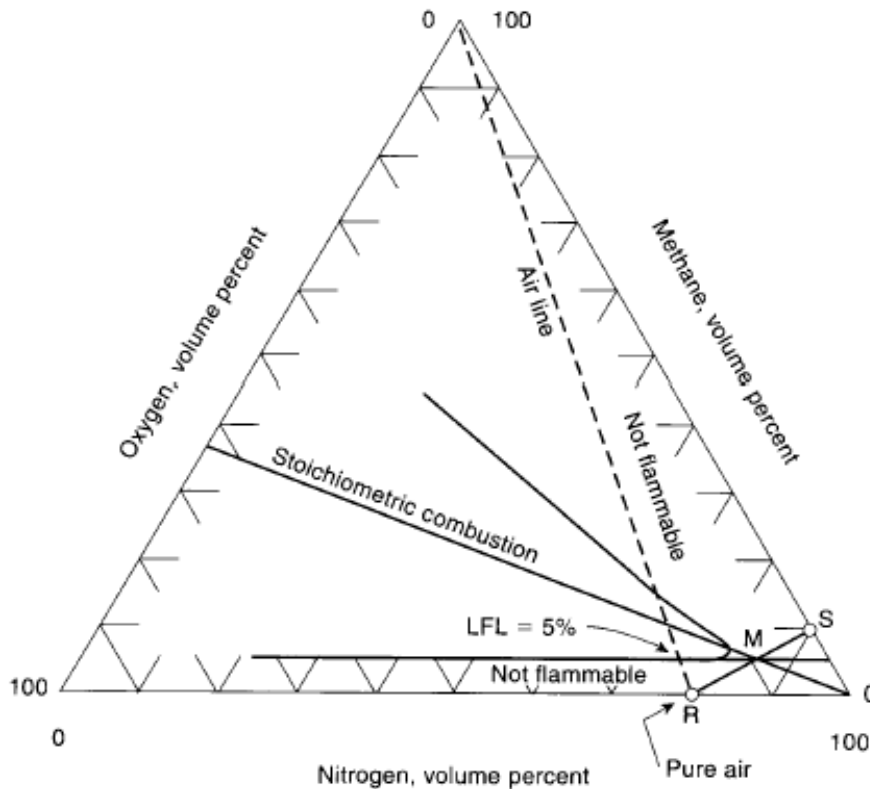


Figura 7 – Estimativa da concentração desejada de combustível no ponto S ao retirar o vaso de serviço.

Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

Já o método de resolução analítico consiste em:

$$OSFC = \frac{LFL}{1 - z \left(\frac{LFL}{21} \right)} \quad (3)$$

onde OSFC é a concentração de combustível para tirar o vaso de serviço, que é a concentração de combustível no ponto S (*out-of-service fuel concentration*), LFL é o

volume percentual de combustível no limite inferior de flamabilidade e z é o coeficiente estequiométrico do oxigênio advindo da reação de combustão.

Outra abordagem é estimar a concentração de combustível no ponto S estendendo a linha a partir do ponto R através da interseção da concentração limite de oxigênio e a linha estequiométrica de combustão. O resultado analítico é:

$$OSFC = \frac{LOC}{z \left(1 - \frac{LOC}{21} \right)} \quad (4)$$

Da mesma forma que existem procedimentos para retirar um vaso de serviço, existem outros para colocar o mesmo em serviço. O que difere basicamente um caso do outro é que, ao se colocar um vaso em serviço tem-se, inicialmente, ar no interior do mesmo, enquanto que para retirá-lo de operação tem-se combustível.

A Figura 8 mostra o procedimento para colocar o vaso em operação. Inicialmente, o vaso contém ar e o ponto no gráfico que mostra a composição neste momento é o ponto A. A partir desse ponto, o nitrogênio é introduzido no vaso até que o ponto S seja atingido. Por fim, bombeia-se o combustível para o interior do equipamento, seguindo a linha SR, até que o vaso esteja repleto de combustível.

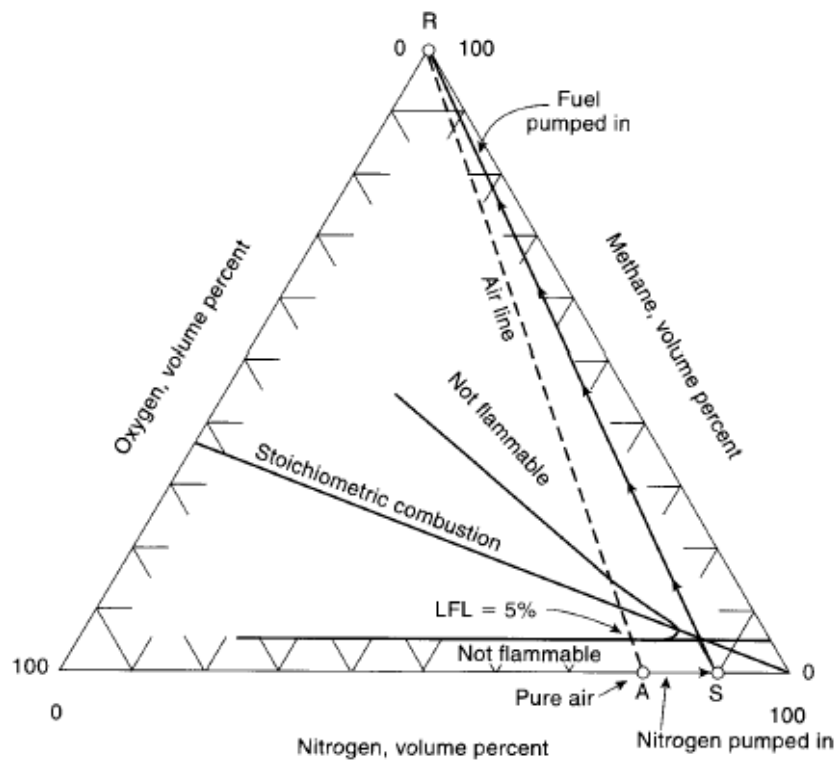


Figura 8 – Procedimento para evitar a região de flamabilidade ao se colocar um vaso em serviço. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

No entanto, não é simples determinar a concentração de nitrogênio ou oxigênio no ponto S necessária para evitar a região de flamabilidade.

Analogamente às abordagens ilustradas anteriormente, existem também dois métodos para determinar o ponto S no caso de se colocar novamente um vaso em serviço. A abordagem gráfica é usar a interseção do LFL com a linha estequiométrica. A linha é traçada a partir do topo do vértice do triângulo, R, através da interseção com o eixo do nitrogênio. A Figura 9 explicita a explicação anterior.

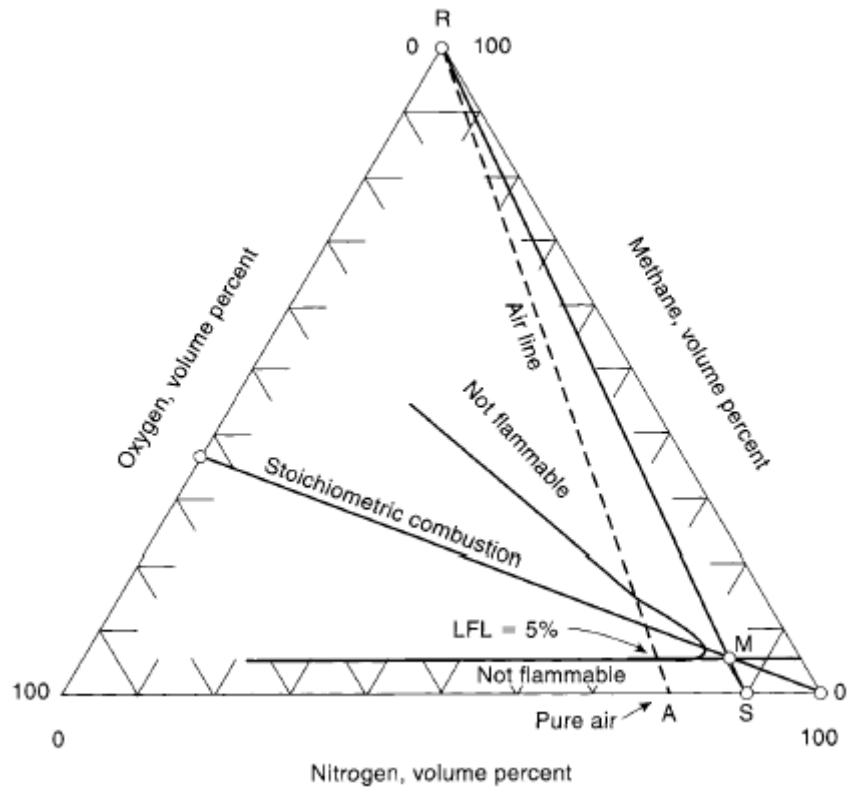


Figura 9 – Estimativa da concentração desejada de nitrogênio no ponto S ao colocar o vaso em serviço.

Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

A resolução analítica para determinar o ponto S é dada por:

$$ISOC = \frac{zLFL}{1 - \left(\frac{LFL}{100}\right)} \quad (5)$$

onde ISOC é a concentração de oxigênio para colocar o vaso em serviço em percentual volumétrico de oxigênio (*in-service oxygen concentration*). Dessa forma, a concentração de nitrogênio no ponto S é igual a $100 - ISOC$.

De forma análoga à expressão para estimar o OSFC usando a interseção da concentração limite de oxigênio com a linha estequiométrica, pode-se determinar o ISOC, dado dessa forma por:

$$ISOC = \frac{zLOC}{z - \frac{LOC}{100}} \quad (6)$$

II.4. Equações de Estado

As equações de estado são amplamente utilizadas para estimar pressão, volume, número de moles e temperatura de gases reais, tanto para compostos puros, quanto para misturas. O exemplo mais simples de equação de estado é a própria lei do gás ideal. As equações de estado são formuladas pela coleta de dados experimentais e pelo cálculo de coeficientes em uma equação proposta através de ajustes estatísticos (HIMMELBLAU, 1996). A eficiência de uma equação de estado está intrinsecamente ligada à representação dos dados experimentais para as propriedades P-V-T na região de gás com precisão razoável.

Até o presente momento, as equações utilizadas na literatura para calcular o número de ciclos necessários para inertizar um vaso e a quantidade requerida de gás inerte, assumem que o gás em questão pode ser considerado um gás ideal. No entanto, essa afirmativa não é sempre verdadeira.

A hipótese de gás ideal só é válida quando a distância média entre as moléculas dentro de uma substância é suficientemente grande tal que o efeito das forças intermoleculares e do próprio volume das moléculas possa ser desprezado (HIMMELBLAU, 1996). Dessa forma, sabe-se que essas condições apresentadas não ocorrem em sistemas onde são encontradas altas pressões ou baixas temperaturas, comuns em processos de inertização.

Uma propriedade termodinâmica auxiliar é definida pela seguinte equação:

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (7)$$

O termo Z é o fator de compressibilidade, que compensa a não idealidade do gás. Pode ser considerado como a medida do desvio de um gás real em relação a um gás ideal. Assim, para gases que apresentam comportamento de gás ideal, ou seja, quando as interações moleculares puderem ser desprezadas, o fator de compressibilidade é igual a 1 e a Equação 7 recai na conhecida Equação de Estado de Gás Ideal, dada por:

$$PV = nRT \quad (8)$$

No entanto, quando o gás não pode ser definido como ideal, o fator de compressibilidade assume valores diferentes de um e, depende de parâmetros como pressão, temperatura e espécie química.

Assim, para inserir a não idealidade dos gases no contexto dos processos de inertização, as seguintes equações de estado serão adotadas na modelagem do processo em questão: do Virial, de van der Waals e de Peng-Robinson. As alterações ocorrem especificamente no cálculo do número de moles, que anteriormente era calculado considerando o gás inerte em questão ideal e, a partir desse ponto, será calculado assumindo o gás inerte como real.

II.4.1. Equação de Estado do Virial

A expansão do tipo Virial em função da pressão do gás, segundo SMITH *et al.* (2007), é dada por:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (9)$$

onde B', C', D', etc., são parâmetros denominados coeficientes do tipo virial. Para um determinado gás, os coeficientes do tipo virial são somente funções da temperatura.

Na prática, não se utiliza a expansão do tipo virial para cálculos de engenharia, e sim, a forma truncada da equação. Para este trabalho, será utilizada a forma truncada no segundo termo, representada por:

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (10)$$

onde P é a pressão do gás, T é a temperatura, V o volume do vaso e n o número de mols. B' foi substituído por $\frac{B}{RT}$. Este coeficiente B depende somente da substância e é função da temperatura. Este termo surge em função das interações entre pares de moléculas.

O valor do coeficiente B é determinado através do uso de propriedades conhecidas dos gases. Assim, a Equação 10 pode ser reescrita na forma:

$$Z = 1 + \frac{\hat{B}P_r}{T_r} \quad (11)$$

onde P_r (dado por P/P_c) e T_r (dado por T/T_c) são, respectivamente, pressão e temperatura reduzidas e \hat{B} é o segundo coeficiente do tipo virial reduzido e, a correlação que fornece os valores deste parâmetro é dada por:

$$\hat{B} = B^0 + \omega B^1 \quad (12)$$

sendo ω o fator acêntrico de Pitzer e B^0 e B^1 coeficientes dependentes da temperatura reduzida, representados por:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (13)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (14)$$

Essa equação é bastante utilizada para vapores em temperaturas subcríticas até as suas pressões de saturação. Em temperaturas mais elevadas, ela fornece uma aproximação razoável para gases até pressões de vários bars, com a faixa de pressão aumentando, à medida que a temperatura diminui (SMITH *et al.*, 2007). Vale ressaltar que a equação de estado do tipo Virial truncada no segundo termo deixa de ser representativa quando as pressões são mais elevadas, visto que nestes casos seria necessário utilizar os demais coeficientes, que consideram interações entre três ou mais moléculas.

II.4.2. Equação de Estado de van de Waals

A Equação de Estado de van der Waals foi a primeira equação de estado cúbica útil, proposta em 1873, por um físico holandês que deu seu nome à expressão desenvolvida.

Acima da temperatura crítica, a Equação de van der Waals é uma melhoria da Lei dos Gases Ideais e, para baixas temperaturas a equação apresenta resultados bastante razoáveis para as fases líquida e gasosa. Entretanto, o modelo de van der Waals

não é apropriado para cálculos rigorosos (HILL, 1986). A equação pode ser expressa por:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (15)$$

onde P é a pressão do gás, T é a temperatura, V o volume do vaso e n o número de moles.

Os parâmetros da equação de van der Waals, a e b, são constantes positivas; quando possuem valor nulo, a equação acima recai na expressão para gases ideais. As equações que definem os parâmetros em questão são:

$$a = \left(\frac{27}{64}\right) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (16)$$

$$b = \left(\frac{1}{8}\right) \frac{RT_c}{P_c} \quad (17)$$

onde R é a constante universal dos gases, T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica. O parâmetro “a” representa as forças de atração entre as moléculas e o parâmetro “b”, o volume das mesmas.

II.4.3. Equação de Estado de Peng-Robinson

A partir da equação de van der Waals, muitas outras equações de estado cúbicas foram desenvolvidas, entre elas, a Equação de Estado de Peng-Robinson. Esta é dada pela seguinte expressão:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a\alpha}{\frac{V}{n^2}(V + nb) + \frac{b}{n}(V - nb)} \quad (18)$$

onde P é a pressão do gás, T é a temperatura, V o volume do vaso e n o número de moles. Os parâmetros dessa equação, a, b e α são calculados da seguinte forma:

$$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (19)$$

$$b = 0.07780 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (20)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (21)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (22)$$

onde R é a constante universal dos gases, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica, T_r é a temperatura reduzida expressa por T/T_c e ω é o fator acêntrico.

A equação de estado de Peng-Robinson deve fornecer uma precisão razoável próximo ao ponto crítico, especialmente para o cálculo do fator de compressibilidade e da densidade do líquido. É importante ressaltar que este modelo descreve de forma mais fidedigna substâncias apolares, tais como hidrocarbonetos.

CAPÍTULO III - METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a modelagem para o processo de inertização, proposta por CROWL e LOUVAR (2002), para a purga a vácuo e para a pressurizada. As equações descritas pelos autores assumem a hipótese de que os gases em questão apresentam comportamento ideal, o que não é válido para todos os eventos de inertização. Em vista disso, são propostas alterações no cálculo da quantidade de moles requerida para o processo, através da inserção de equações de estado considerando o comportamento real dos gases, apresentadas no Capítulo II.

Neste capítulo são apresentados também os parâmetros necessários para os cálculos realizados no presente trabalho.

III.1. Modelagem do Processo de Inertização

Os objetivos da modelagem do processo de inertização são: calcular o número de ciclos de purga com gás inerte necessários para inertizar um vaso e eliminar o risco de ocorrer incêndios ou explosões e determinar a quantidade, em número de moles, necessária de gás inerte para que o procedimento seja realizado com sucesso.

A seguir, serão apresentadas as equações utilizadas para determinar os parâmetros do processo em questão para os diferentes tipos de purga. Em todos os casos, a hipótese de idealidade dos gases é utilizada.

III.1.1. Purga a Vácuo

Sendo o volume do vaso que será submetido à purga a vácuo uma variável conhecida, a concentração inicial de oxigênio é igual a y_o e a concentração de oxidante final desejada é dada por y_k . O vaso está inicialmente à pressão atmosférica, dada por P_H (*high pressure*) e, sofrerá vácuo até uma pressão dada por P_L (*low pressure*).

Dado o volume do vaso, as pressões em cada estado da purga e a temperatura, é possível calcular o número de moles no interior do vaso em ambas as situações, através da equação de estado de gases ideais. Então:

$$n_H = \frac{P_H V}{RT} \quad (23)$$

$$n_L = \frac{P_L V}{RT} \quad (24)$$

onde n_H e n_L são o número total de moles nos estados atmosférico e de vácuo, respectivamente.

O número de moles de oxidante para a pressão baixa P_L e para a pressão alta P_H é determinado através da Lei de Dalton:

$$(n_{oxy})_{1L} = y_o n_L \quad (25)$$

$$(n_{oxy})_{1H} = y_o n_H \quad (26)$$

Onde 1L e 1H são os estados atmosférico e de vácuo, respectivamente, no primeiro ciclo de purga realizado.

Quando o vácuo é aliviado com a adição de gás inerte puro, o número de moles de oxidante se mantém constante e o número de moles de nitrogênio aumenta. A nova concentração de oxidante, menor que a inicial, é dada por:

$$y_1 = \frac{(n_{oxy})_{1L}}{n_H} \quad (27)$$

onde y_1 é a concentração de oxigênio após a primeira purga com nitrogênio. Substituindo a Equação 25 na Equação 27, tem-se:

$$y_1 = \frac{(n_{oxy})_{1L}}{n_H} = y_o \left(\frac{n_L}{n_H} \right) \quad (28)$$

Caso o processo seja repetido, a concentração de oxidante após a segunda purga será igual a:

$$y_2 = \frac{(n_{oxy})_{2L}}{n_H} = y_1 \left(\frac{n_L}{n_H} \right) = y_o \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^2 \quad (29)$$

Esse processo é então repetido quantas vezes forem necessárias para reduzir a concentração de oxidante ao nível desejado. A concentração do mesmo após k ciclos de purga é dada por:

$$y_k = y_o \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^k \quad (30)$$

Nessa equação admite-se que as pressões limites P_H e P_L são idênticas para cada ciclo.

Assim, a quantidade de moles de gás inerte utilizada para cada ciclo também é constante. Então, para k ciclos de purga, o número total de moles de gás inerte é dado por:

$$\Delta n = k(n_H - n_L) \quad (31)$$

A Figura 10 apresenta os ciclos de uma purga a vácuo, ilustrando o que foi detalhado acima.

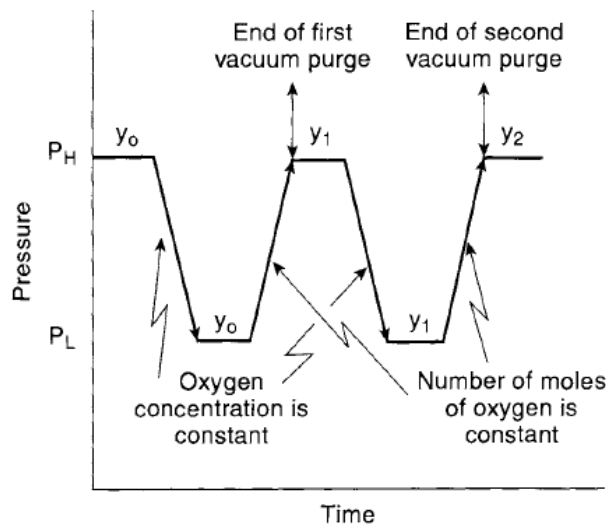


Figura 10 – Ciclos de uma purga a vácuo. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

III.1.2. Purga Pressurizada

A modelagem desse processo de inertização é bastante similar à descrita acima para a purga a vácuo. Neste caso, n_L indica o número de moles no estado de pressão baixa, ou seja, a pressão atmosférica e n_H é o número de moles no estado pressurizado.

No entanto, o que difere a purga a vácuo da pressurizada é que, nesta última, a concentração inicial de oxidante no vaso é calculada após a primeira pressurização. A Figura 11 ilustra os ciclos de uma purga pressurizada.

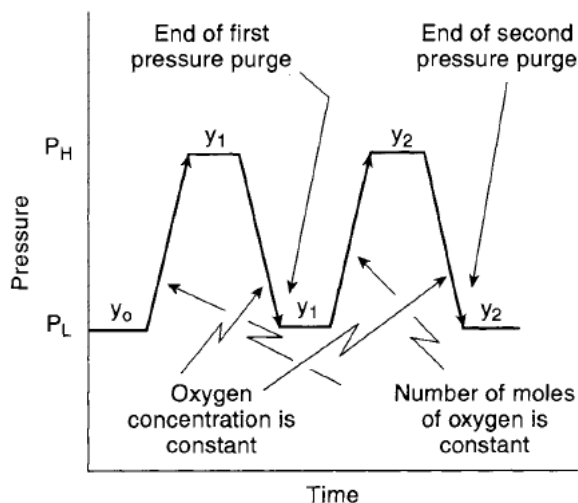


Figura 11 – Ciclos de uma purga pressurizada. Fonte: CROWL e LOUVAR, 2002.

III.2. Procedimento de Cálculo

A análise realizada nesse trabalho foi feita através da comparação do número de mols necessários para a inertização de um determinado vaso, em relação ao modelo termodinâmico selecionado. Analisou-se também a quantidade de mols de gás inerte tanto para colocar o vaso em serviço (ISOC), quanto para retirar o mesmo de serviço (OSFC). O procedimento realizado para ambos os casos foi exatamente o mesmo, a diferença consistia apenas nas concentrações de oxidante permitidas para que não houvesse risco de ocorrer explosão ou incêndio.

Foram escolhidos três gases com propriedades inertes para a realização do trabalho. São eles: dióxido de carbono, nitrogênio e vapor d'água, visto que estes são os gases mais utilizados em processos de inertização. Para cada inerte foi utilizada uma faixa de temperatura e pressão, de acordo com as propriedades físico-químicas de cada um. É importante ressaltar que o fator limitante neste caso foi não atingir o estado crítico dos gases em questão. Assim, as faixas de temperatura e pressão de cada inerte utilizadas nos cálculos da quantidade de mols requeridas para inertização e do número de ciclos necessários para a mesma são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Faixas de pressão e temperatura utilizadas nos procedimentos de cálculo.

Gases Inertes	T (K)	P (atm)
Dióxido de Carbono	273 a 333	10 a 70
Nitrogênio	273 a 323	5 a 30
Vapor d'água	373 a 463	10 a 100

O procedimento de cálculo consistiu em, inicialmente, calcular o número de mols a baixa pressão. Em todos os casos, esta pressão foi equivalente a 1 atm. Feito isso, calculou-se o número de mols a alta pressão. De posse desses dados e do valor das concentrações inicial e final de oxigênio dentro do vaso, foi possível então calcular o número de ciclos necessários para a inertização.

Por fim, conhecendo o número de ciclos requeridos e a quantidade de mols a alta e a baixa pressão, calculou-se o número de mols de inerte necessário para deixar o vaso em condições de operar com segurança.

III.3. Propriedades e Parâmetros dos Gases Inertes

A seguir, serão apresentados os valores dos parâmetros para os gases inertes em questão, calculados através das equações previamente descritas no Capítulo II.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros necessários para o uso da Equação de van der Waals.

Tabela 2: Parâmetros para a aplicação da Equação de van der Waals.

Gases Inertes	a $\left(atm \left(\frac{L}{gmol} \right)^2 \right)$	b $\left(\frac{L}{gmol} \right)$
Dióxido de Carbono	3,609	0,04284
Nitrogênio	1,351	0,03862
Vapor d'água	5,455	0,03043

A Tabela 3 apresenta os valores dos fatores acêntricos de Pitzer, necessários para o cálculo de parâmetros na Equação de Virial e da Equação de Peng-Robinson.

Tabela 3: Valores dos Fatores Acêntricos de Pitzer (HIMMELBLAU, 1996).

Gases Inertes	Fator Acêntrico (ω)
Dióxido de Carbono	0,225
Nitrogênio	0,040
Vapor d'água	0,344

A Tabela 4 apresenta os valores de pressões e temperaturas críticas do dióxido de carbono, do nitrogênio e do vapor d'água, necessários para os cálculos dos parâmetros das equações de estado citadas no Capítulo II.

Tabela 4: Valores de pressão crítica e temperatura crítica dos gases inertes (SMITH *et al.*, 2007).

Gases Inertes	T _c (K)	P _c (atm)
Dióxido de Carbono	304,2	72,84
Nitrogênio	126,3	33,54
Vapor d'água	647,3	218,2

A Tabela 5 apresenta os parâmetros necessários para o uso da Equação de Peng-Robinson.

Tabela 5: Parâmetros para a aplicação da Equação de Peng-Robinson.

Gases Inertes	$a \left(atm \left(\frac{L}{gmol} \right)^2 \right)$	$b \left(\frac{L}{gmol} \right)$	κ
Dióxido de Carbono	3,911	0,02666	0,7082
Nitrogênio	1,464	0,02404	0,4359
Vapor d'água	5,912	0,01894	0,8732

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente, são apresentados os estudos de caso admitidos como referências de processos reais. Cabe ressaltar que não foram encontrados dados de processos de inertização, e sim dados de sistemas onde ocorreram acidentes ocasionados devido à negligência de operadores em relação ao risco de certos processos. Esses estudos foram retirados do artigo de MORRISON *et al.*(2002) e o parâmetro utilizado para os cálculos retirado da literatura foi o volume do vaso que deveria ter sido inertizado.

Em seguida, são apresentados os resultados obtidos para a quantidade de gás inerte, em moles, para a purga pressurizada, tanto para o caso onde o vaso é colocado em serviço (ISOC), quanto para o caso onde o vaso é retirado de serviço (OSFC), variando também as condições termodinâmicas de cada uma. Os cálculos foram realizados através do *software* Matlab 6.1 (MathWorks, 2001). As rotinas encontram-se no Anexo 1.

Por fim, apresentam-se os resultados obtidos em todas as situações expostas, a fim de comparar as variações ocorridas devido às mudanças feitas na modelagem do processo.

Cabe ressaltar novamente que os resultados foram calculados para amplas faixas de temperatura e pressão, apresentadas na Tabela 1 no Capítulo III, que foram limitadas pelos estados críticos de cada gás inerte. Dentro deste contexto, as faixas de temperatura e pressão foram escolhidas de acordo com a viabilidade do processo. As temperaturas de cada gráfico foram selecionadas arbitrariamente.

IV.1. Estudo de Caso 1 – Vapores de Hidrocarbonetos em um Tanque de Compensação

Este caso consiste em uma planta que produz *pellets* de polipropileno a partir de propileno como matéria-prima. Para isso, são misturados em um grande reator de polimerização propileno líquido, butano líquido e gás hidrogênio na presença de um catalisador. A reação ocorre a uma pressão da ordem de 20 atmosferas.

A instalação estava operando com sua capacidade normal de produção quando um monitoramento de rotina revelou que alguns dos tanques de compensação apresentavam alterações. Os tanques de compensação tinham 84950 L de capacidade.

Uma sucessão de eventos administrados de forma equivocada culminou em uma explosão, onde a fonte de ignição foi um cigarro de um empreiteiro.

O acidente resultou em um óbito e danificou severamente a área do tanque de armazenamento. As principais causas do acidente foram a falha em isolar os vapores de hidrocarbonetos do sistema de transporte de nitrogênio, a falha no instrumento de monitoramento e a falta de condições de acompanhar constantemente as mudanças na região próxima ao tanque.

No caso 1 existe um fator limitante, já que neste caso não se trata de um componente puro inflamável, mas sim de uma mistura de compostos inflamáveis. Dessa forma, foi necessário utilizar a Equação 1, apresentada no Capítulo II, para o cálculo do LFL da mistura. A composição da mistura foi assumida arbitrariamente como 0,6 molar de propileno, 0,3 molar de butano e 0,1 molar de hidrogênio. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para o caso 1.

IV.1.1. Resultados para Purga Pressurizada Colocando o Vaso em Serviço

Os resultados obtidos para o caso 1 para purga pressurizada colocando o vaso em serviço (ISOC) são apresentados em seções, de acordo com o gás inerte utilizado. Primeiramente, são expostos os gráficos para o gás carbônico, em seguida, os resultados para o vapor d'água e, por fim, os resultados para o nitrogênio.

O valor utilizado do ISOC foi igual a 15,4 % (percentual volumétrico de oxigênio).

IV.1.1.1. Gás Carbônico

A seguir, são apresentados três gráficos que ilustram o comportamento geral obtido para toda a faixa de temperatura utilizada, usando o gás carbônico como gás inerte.

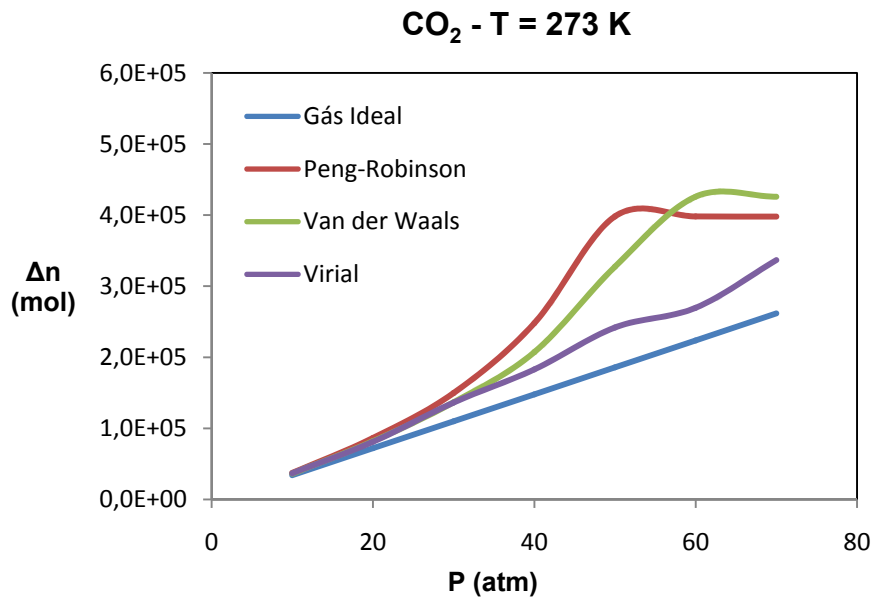


Figura 12 – Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 273 K.

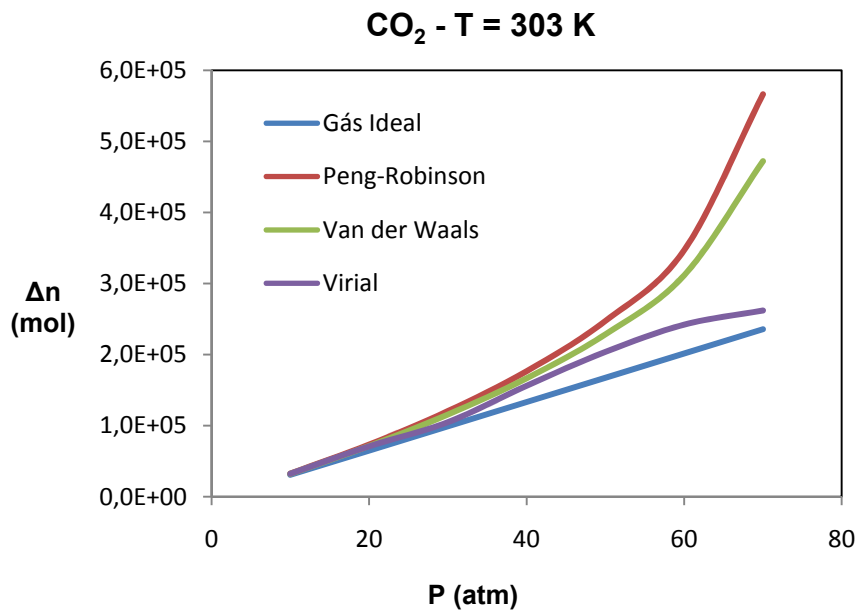


Figura 13 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 303 K.

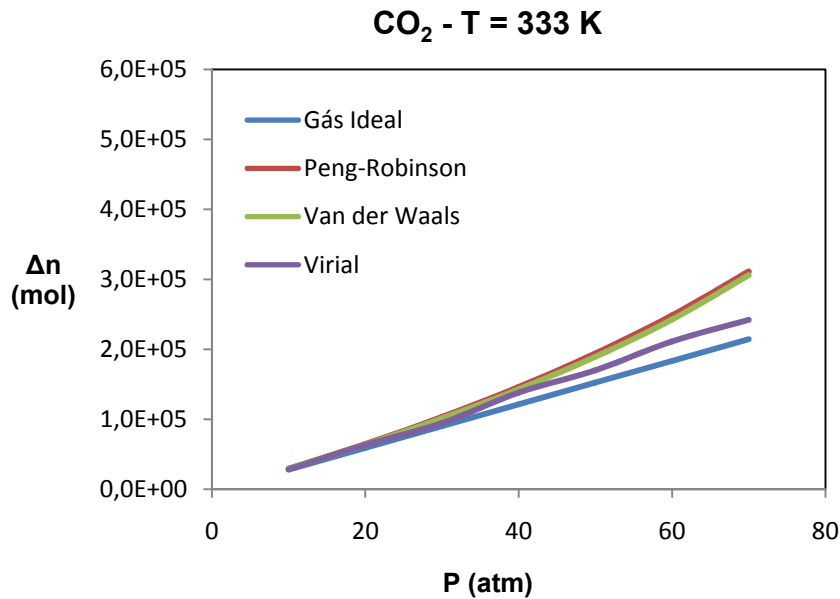


Figura 14 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 333 K.

Analisando os gráficos acima, observa-se que, nos três casos, a quantidade de mols necessária para a inertização do vaso, calculada considerando-se o gás como real, difere do número de mols obtido pela equação de gás ideal. A baixas pressões, o comportamento é semelhante, justificado pelo fato de nessa faixa de pressão os gases se aproximarem da idealidade. Entretanto, a altas pressões não acontece o mesmo. Há uma notória diferença entre as quantidades de mols calculadas.

É importante ressaltar que todos os modelos que consideram a não idealidade do gás inerte fornecem um número de mols superior ao fornecido pela equação de gás ideal. Isso implica que ao calcular o número de mols para a inertização de um vaso através da equação de gás ideal, não é possível garantir que o vaso está sendo colocado em condições seguras de operação.

IV.1.1.2. Vapor d'Água

A seguir, é apresentado apenas um gráfico, considerado suficiente para ilustrar o comportamento geral obtido para toda a faixa de temperatura utilizada, usando o vapor d'água como gás inerte.

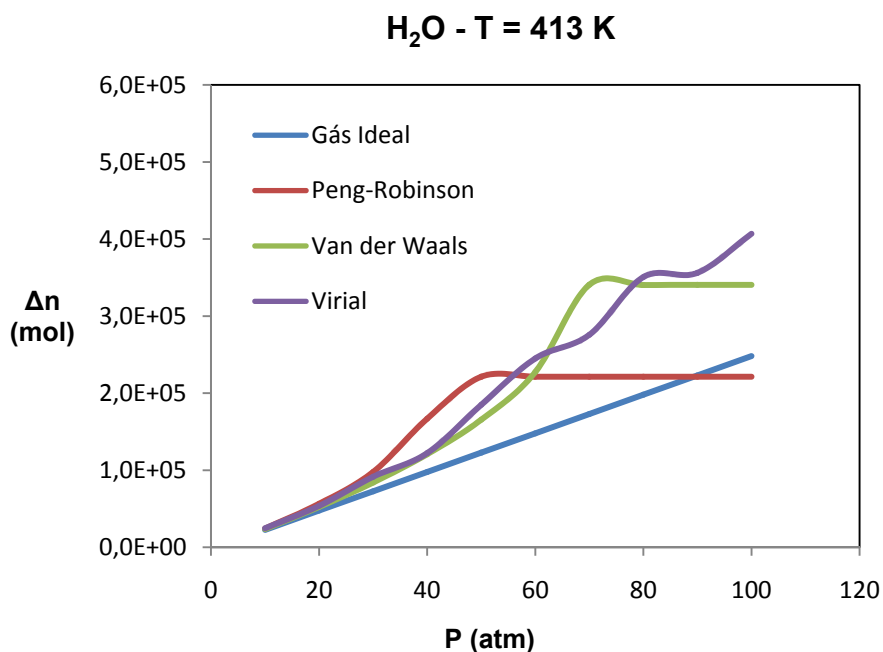


Figura 15 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a H₂O, em T = 413 K.

O caso do vapor d'água é bastante peculiar. Os gráficos para todas as temperaturas apresentaram comportamento muito parecido com o do gráfico acima. Observa-se na Figura 15 que os resultados da modelagem para van der Waals e Peng-Robinson não convergiram a altas pressões, isto é, para pressões acima de 50 atm, o *fval* (valor da função) obtido foi de, em média, 0,5. Essa não convergência pode ser vista nos resultados que são constantes no gráfico. Nesses casos, quando o *fval* era maior que o valor definido (10^{-5}), os resultados se repetiam. Isso pode ser atribuído ao fato de a equação de Peng-Robinson não descrever de forma confiável substâncias polares (SMITH *et al.*, 2007) e do modelo de van der Waals não ser fidedigno para cálculos rigorosos (HILL, 1986). Apesar disso, pode-se ver que, na faixa de pressão em que houve convergência (baixas pressões), o número de mols necessários para a inertização também é superior ao fornecido pela modelagem do gás ideal.

IV.1.1.3. Nitrogênio

Para o caso do nitrogênio também é apresentado apenas um gráfico, já que o comportamento dos demais é bastante semelhante em toda a faixa de temperatura utilizada.

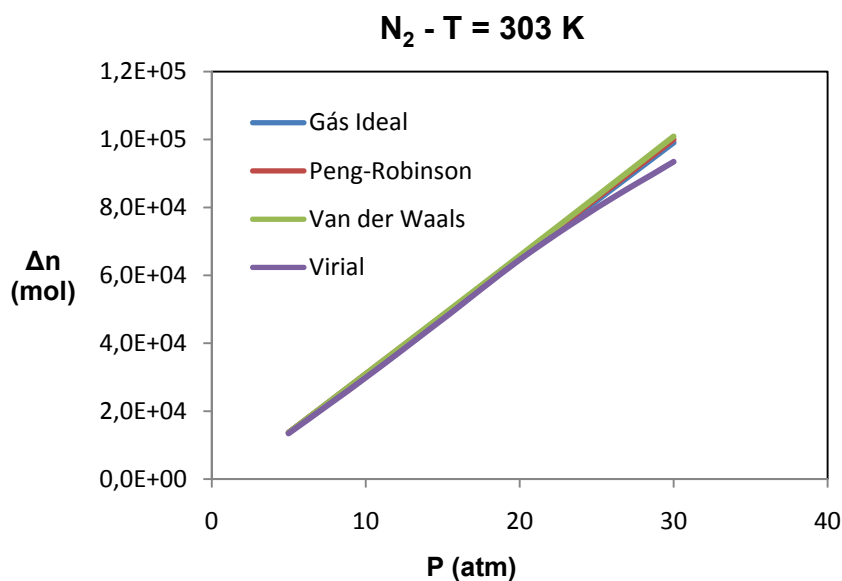


Figura 16 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a N₂, em T = 303 K.

Nesse caso, observa-se na Figura 16 que os modelos termodinâmicos utilizados tiveram o mesmo comportamento, fornecendo inclusive valores para a quantidade de mols requerida para a purga pressurizada bastante semelhante. Então, para esse caso, pode-se afirmar que considerar o gás inerte como ideal não produz maus resultados.

Percebe-se também que ocorre um pequeno desvio do modelo de Virial em relação ao comportamento dos demais modelos, justificado pelo fato de que a Equação de Virial não é precisa quando utilizada em altas pressões.

Em todos os casos expostos, é necessário apenas um ciclo de purga pressurizada para garantir que o vaso esteja operando em segurança.

IV.1.2. Resultados para Purga Pressurizada Retirando o Vaso de Serviço

Os resultados obtidos para o caso 1 para purga pressurizada retirando o vaso de serviço (OSFC) são bastante semelhantes aos obtidos para a variação apresentada anteriormente, onde o vaso era colocado em serviço. Essa semelhança se deve ao fato de apesar de os dois casos diferirem quanto à quantidade necessária de inerte, o número de ciclos é o mesmo, já que não é possível realizar menos de um ciclo de purga. Os

gráficos a seguir têm o objetivo de mostrar essa semelhança e, para isso, estão ilustrados os resultados para cada inerte em uma determinada temperatura escolhida.

O valor utilizado do OSFC foi igual a 8,11 % (percentual de combustível).

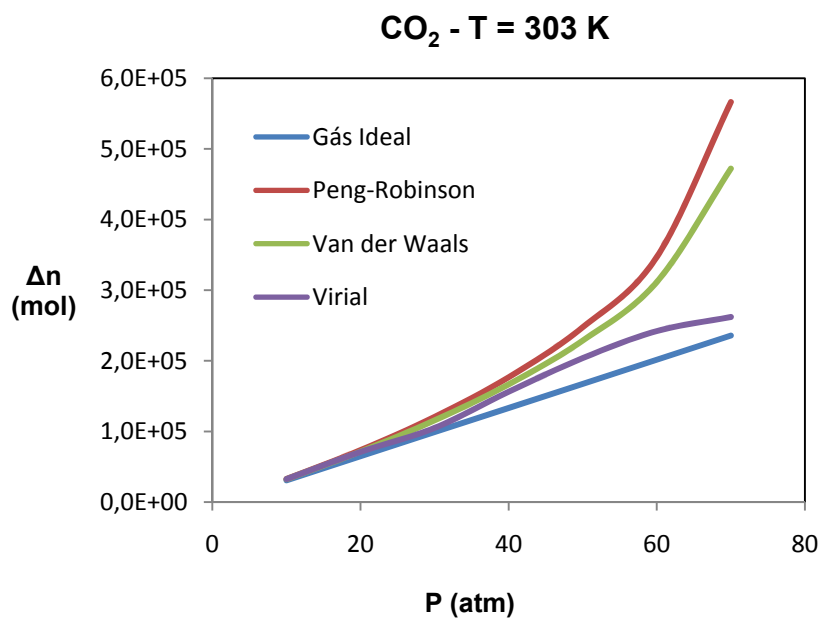


Figura 17 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para o CO_2 , em $T = 303 \text{ K}$.

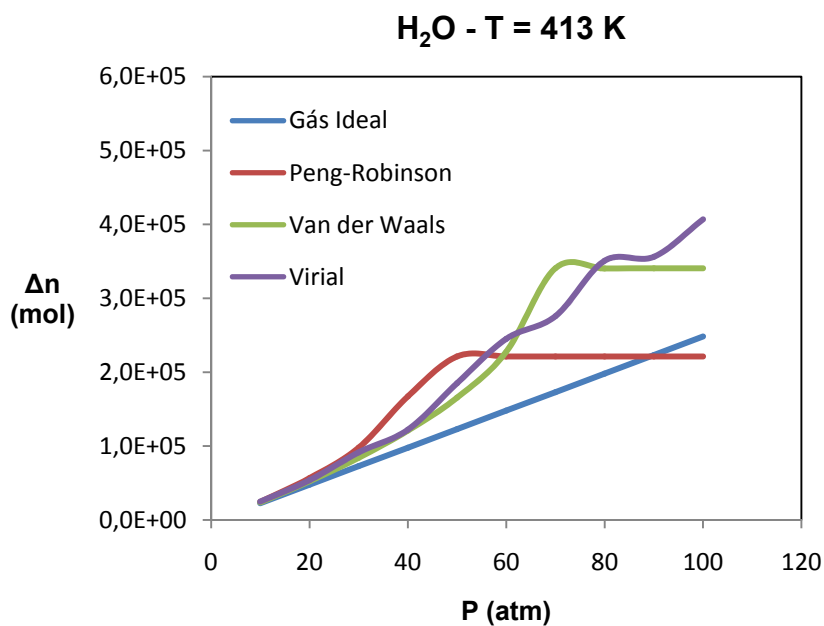


Figura 18 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a H₂O, em T = 413 K.

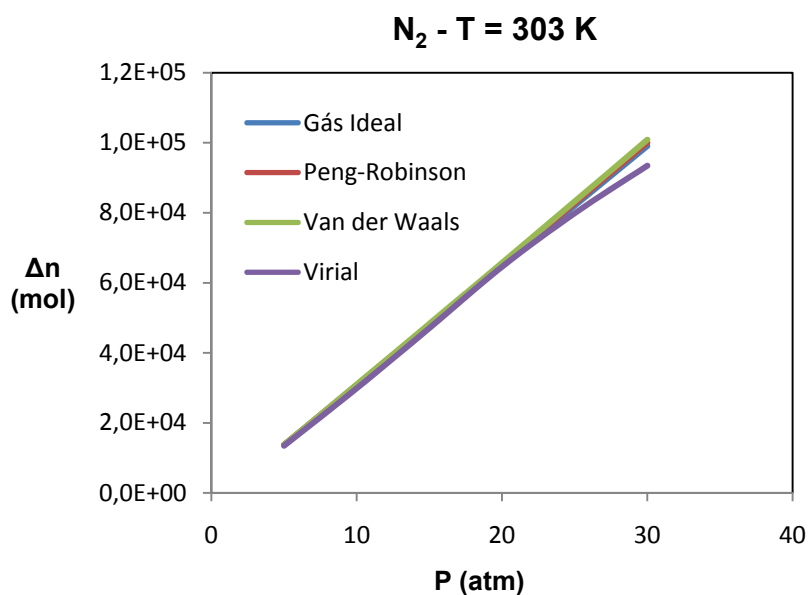


Figura 19 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 1, obtido por cada modelo para a N₂, em T = 303 K.

Em todos os casos expostos é necessário apenas um ciclo de purga pressurizada para garantir que o vaso seja retirado de serviço em segurança.

IV.2. Estudo de Caso 2 – Vapores de Xileno em Reatores de Polimerização

Neste estudo de caso uma nova tubulação estava sendo instalada para facilitar a adição de material para um reator de polimerização de 35960 L. Três funcionários estavam realizando o trabalho. Todos os funcionários possuíam um treinamento específico, feito previamente no local. O reator foi rinsado primeiramente com água e, posteriormente, com xileno.

O vaso foi inertizado com nitrogênio. Dois dos funcionários foram realizar o trabalho, enquanto o outro estava atuando como um sensor de nível de inflamabilidade. Durante o trabalho, o calor das bobinas volatilizou o solvente que tinha sido absorvido pelo resíduo sólido nas paredes do vaso. O vapor de solvente inflamado a partir da tocha de soldagem resultou em incêndio e em explosão, a qual danificou o reator, causou danos estruturais à instalação e causou lesões não-letais a dois dos três trabalhadores.

As causas deste acidente foram: falha no fechamento de todas as entradas para o vaso e a inadvertida ativação das bobinas. As causas que contribuíram para o acidente foram o uso de uma atmosfera de nitrogênio ao invés de usar uma purga padrão de nitrogênio e a incapacidade de detectar a mudança na concentração de combustível no interior do vaso. Assim, o uso da purga de nitrogênio e um monitoramento mais freqüente poderiam ter mitigado, se não prevenido, o acidente.

IV.2.1. Resultados para Purga Pressurizada Colocando o Vaso em Serviço

Os resultados obtidos para o caso 2 para purga pressurizada colocando o vaso em serviço (ISOC) são apresentados em seções, de acordo com o gás inerte utilizado. Primeiramente, são expostos os gráficos para o gás carbônico, em seguida, os resultados para o vapor d'água e, por fim, os resultados para o nitrogênio.

O valor utilizado do ISOC foi igual a 10,6 % (percentual volumétrico de oxigênio).

IV.2.1.1. Gás Carbônico

A seguir, são apresentados três gráficos que ilustram o comportamento geral obtido para toda a faixa de temperatura utilizada, usando o gás carbônico como gás inerte.

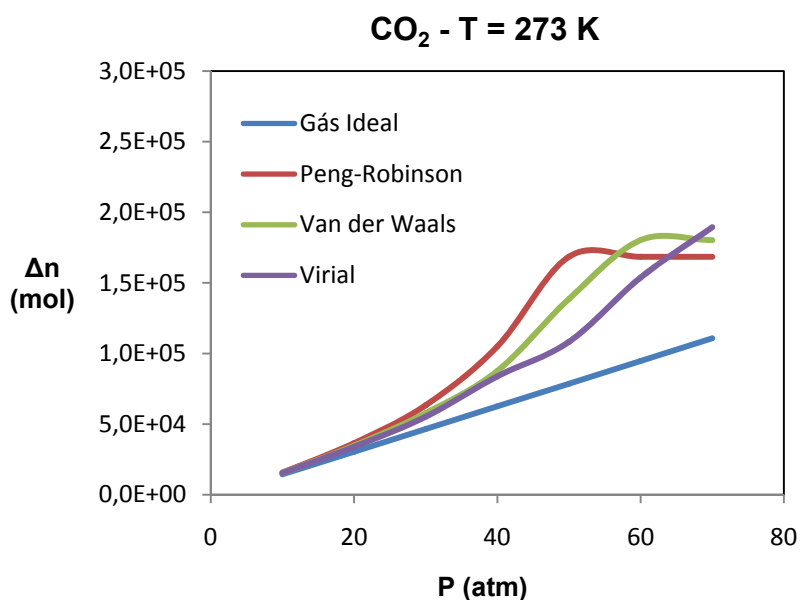


Figura 20 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 273 K.

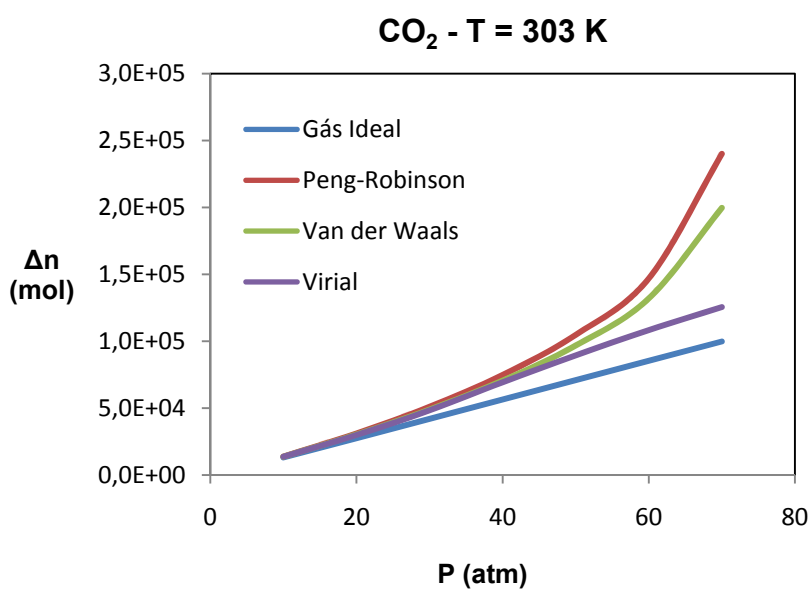


Figura 21 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 303 K.

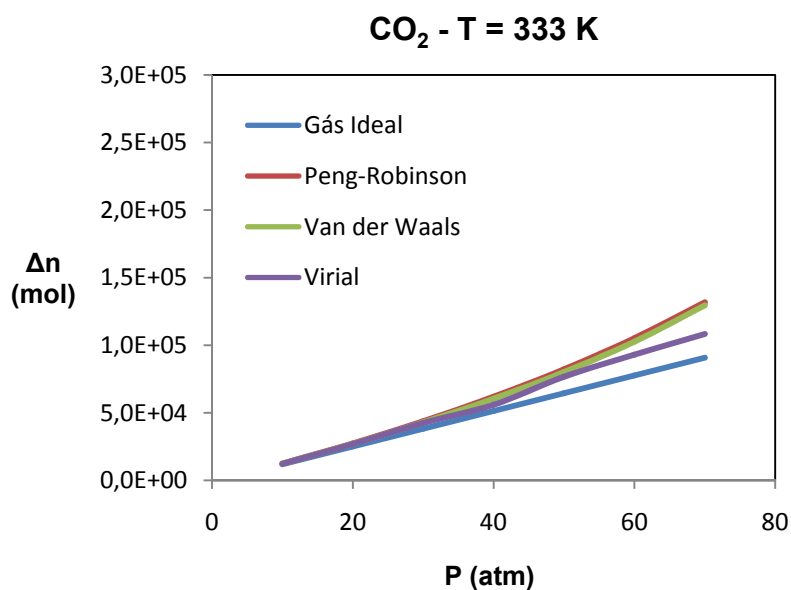


Figura 22 – Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 333 K.

Apesar do Caso 2 diferir do Caso 1 tanto nas substâncias inflamáveis, quanto no equipamento onde ocorre a reação desejada, observa-se que o comportamento dos modelos termodinâmicos é equivalente ao do caso anterior. No entanto, como o volume do vaso a ser inertizado é inferior ao do Caso 1, a quantidade requerida de gás inerte para que o reator de polimerização opere com segurança é também menor.

Nesse estudo de caso também é importante ressaltar que todos os modelos que consideram a não idealidade do gás inerte fornecem um número de mols superior ao fornecido pela equação de gás ideal. Isso implica que não é correto afirmar que ao calcular o número de mols para a inertização de um vaso através da equação de gás ideal o mesmo está sendo colocado em serviço em condições seguras de operação.

IV.2.1.2. Vapor d'Água

Para esta variação também só foi necessário apresentar um gráfico, já que os demais resultados são semelhantes aos obtidos para esta temperatura.

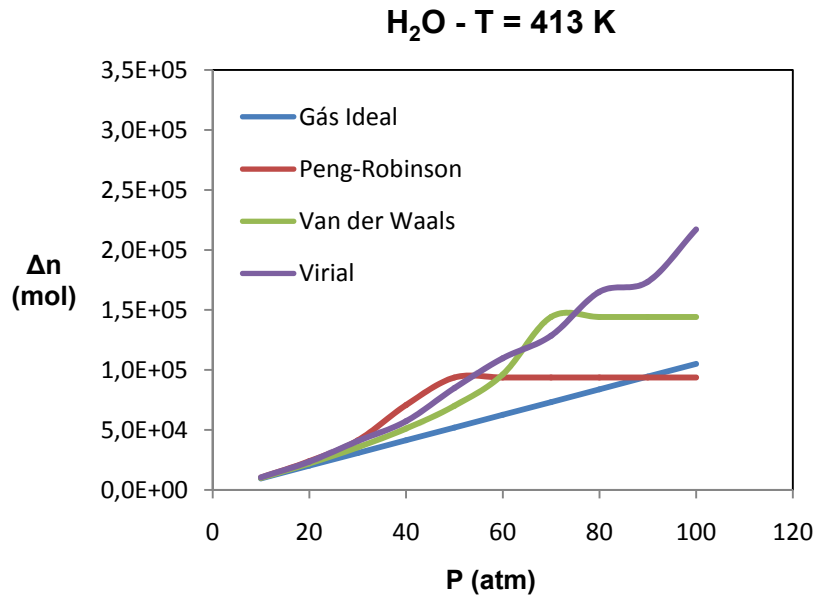


Figura 23 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a H₂O, em T = 413 K.

O Caso 2 teve resultados equivalentes ao do Caso 1 em relação ao vapor d'água. Observa-se na Figura 23 que os resultados da modelagem para van der Waals e Peng-Robinson também não convergiram a altas pressões, isto é, em pressões a partir de 50 atm, apresentando um *f_{val}* médio de 0,6. Como já foi explicado, essa não convergência pode ser atribuída ao fato de a equação de Peng-Robinson não descrever de forma confiável substâncias polares (SMITH *et al.*, 2007) e do modelo de van der Waals não ser preciso para cálculos rigorosos (HILL, 1986).

Mesmo a baixas pressões, onde ocorreu convergência, o número de mols necessários para a inertização também é superior ao fornecido pela modelagem do gás ideal.

IV.2.1.3. Nitrogênio

Novamente, para o caso do nitrogênio, é apresentado apenas um gráfico, já que os demais apresentam resultados equivalentes ao exposto pela Figura 24.

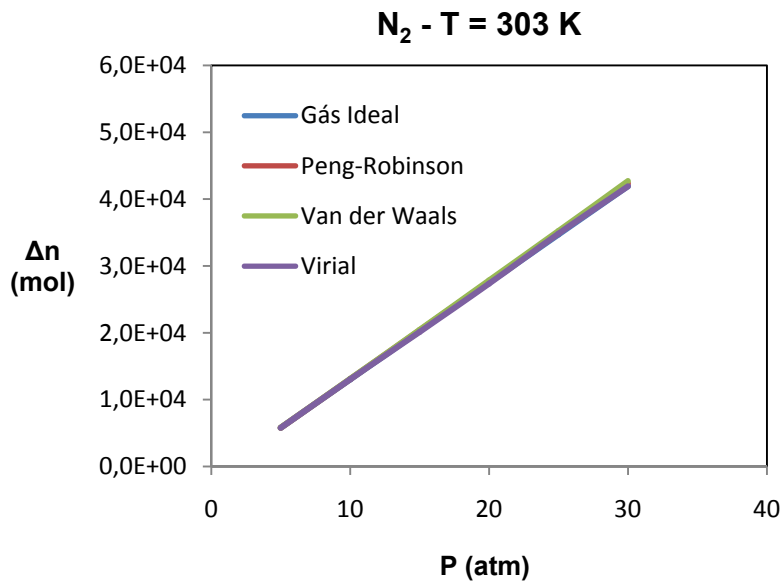


Figura 24 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a N₂, em T = 303 K.

Observa-se na Figura 24 que os modelos termodinâmicos utilizados tiveram o mesmo comportamento, fornecendo inclusive valores para a quantidade de mols requerida para a purga pressurizada idênticos. Então, para esse caso, pode-se afirmar que considerar o gás inerte como ideal produz bons resultados.

Em todos os casos expostos, é necessário apenas um ciclo de purga pressurizada para garantir que o vaso esteja operando em segurança.

IV.2.2. Resultados para Purga Pressurizada Retirando o Vaso de Serviço

Os resultados obtidos para o Caso 2 para purga pressurizada retirando o vaso de serviço (OSFC) são bastante semelhantes aos obtidos para a variação apresentada anteriormente, onde o vaso era colocado em serviço. Como já foi explicado, isso se deve ao fato de os dois casos diferirem quanto à quantidade necessária de inerte, sendo o número de ciclos o mesmo, já que não é possível realizar menos de um ciclo de purga. Os gráficos a seguir têm o objetivo de constatar essa semelhança e, para isso, foram ilustrados os resultados para cada inerte em uma determinada temperatura escolhida.

O valor utilizado do OSFC foi igual a 2 % (percentual de combustível).

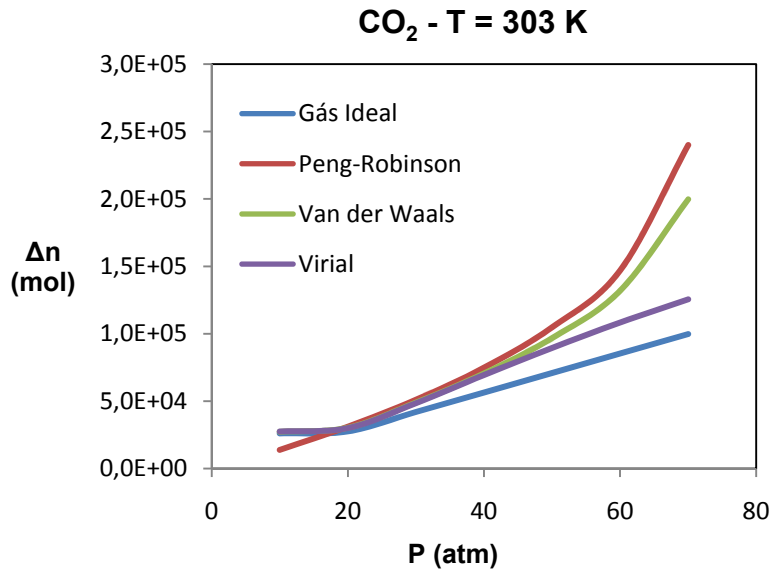


Figura 25 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 303 K.

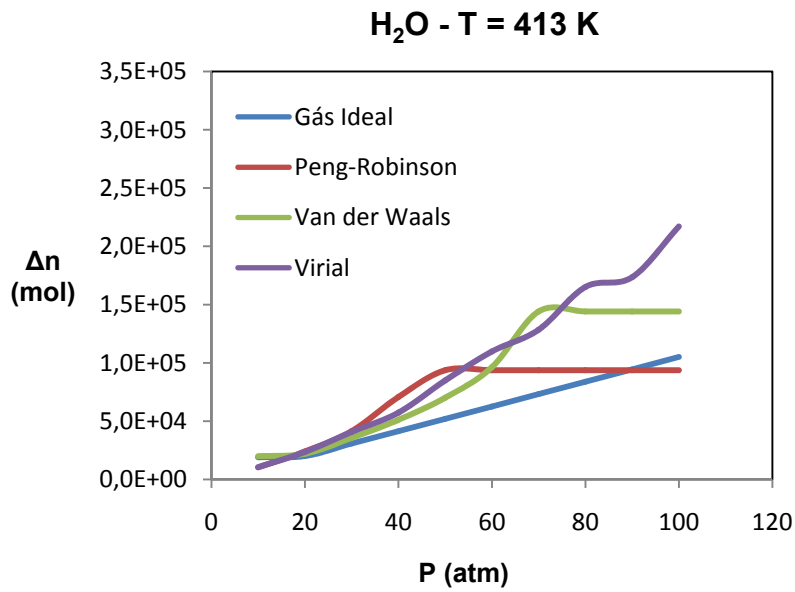


Figura 26 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para a H₂O, em T = 413 K.

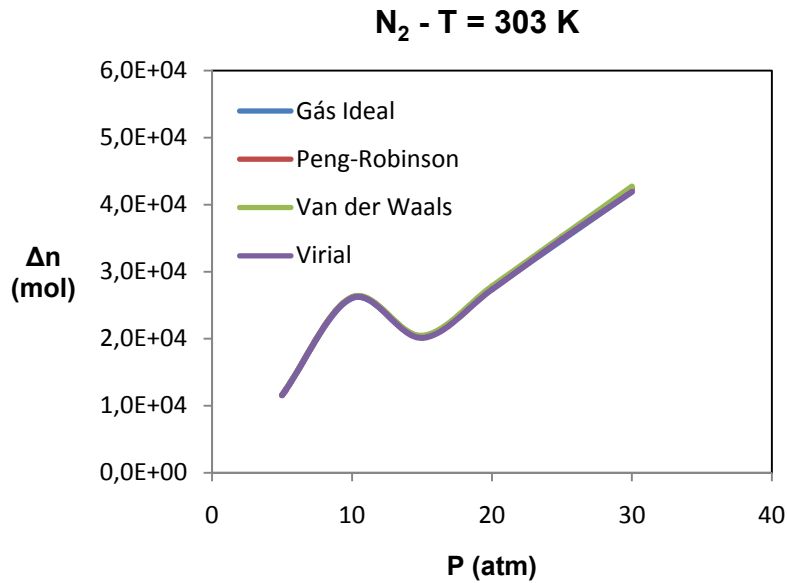


Figura 27 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 2, obtido por cada modelo para o N₂, em T = 303 K.

Em todos os casos expostos foi necessário apenas um ciclo de purga pressurizada para garantir que o vaso seja retirado de serviço em segurança.

IV.3. Estudo de Caso 3 – Vapor de Etanol em Reator de Fermentação

Um tanque de fermentação de 1892700 L estava sendo preparado para a entrada de operadores para reparar um agitador interno. O projeto do tanque exigiu que uma tubulação fosse cortada para instalar uma abertura para purgar o tanque. Este era um dos mais de doze tanques de fermentação de processamento de milho e soja. Antes do reparo, o tanque continha proteína de milho, água e etanol.

Antes de começar o trabalho, o tanque foi isolado de acordo com o procedimento da instalação. O tanque foi inertizado por oito horas e foi emitida uma autorização de trabalho a altas temperaturas. O procedimento de limpeza a vapor utilizado para inertizar o tanque não seguiu um procedimento padrão, portanto, não foi estabelecido o tempo suficiente para assegurar a ausência de risco no mesmo.

O vapor de etanol foi inflamado no interior do tanque por centelhas produzidas durante o corte da tubulação. Isto resultou em uma explosão que destruiu o tanque, danificou severamente os tanques vizinhos, causou lesões menores aos operadores,

derramou grande quantidade de produto e reduziu significativamente a capacidade de produção da instalação.

As principais causas desse acidente foram: a limpeza inadequada, a purga insuficiente e a falha no monitoramento atmosférico do vaso.

IV.3.1. Resultados para Purga Pressurizada Colocando o Vaso em Serviço

Os resultados obtidos para o caso 3 para purga pressurizada colocando o vaso em serviço (ISOC) são apresentados em seções, de acordo com o gás inerte utilizado. Primeiramente, são expostos os gráficos para o gás carbônico, em seguida, os resultados para o vapor d'água e, por fim, os resultados para o nitrogênio.

O valor utilizado do ISOC foi igual a 13,5 % (percentual volumétrico de oxigênio).

IV.3.1.1. Gás Carbônico

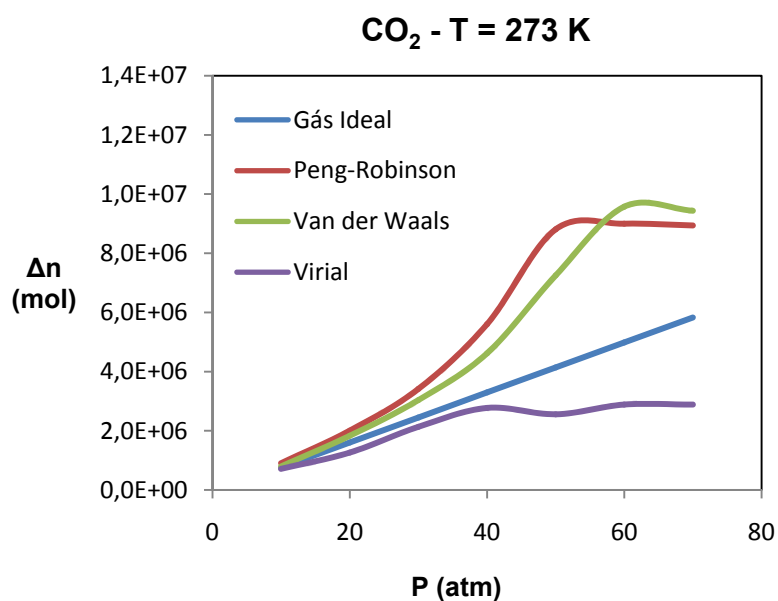


Figura 28 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 273 K.

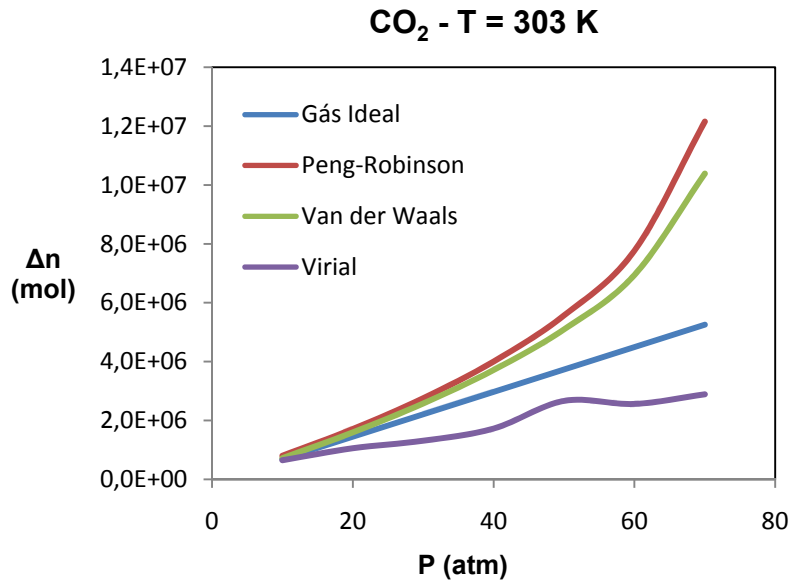


Figura 29 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 303 K.

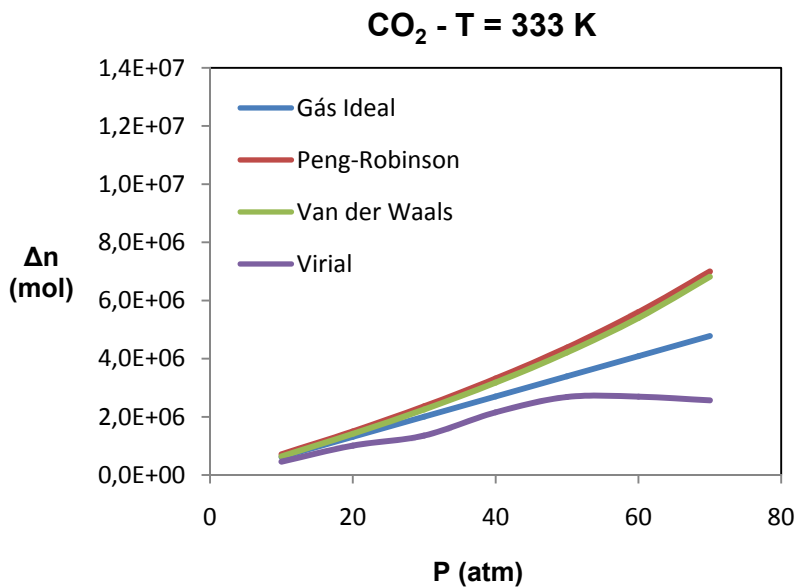


Figura 30 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO₂, em T = 333 K.

Para o Caso 3, o comportamento dos modelos termodinâmicos de van der Waals e de Peng-Robinson foi equivalente aos apresentados nos demais casos, fornecendo resultados para a quantidade de mols necessária para que o vaso seja operado em segurança, superiores aos obtidos através da Equação do Gás Ideal.

No entanto, a Equação de Virial forneceu resultados diferentes do esperado. Isso se deve ao fato de não ter havido convergência para este modelo neste caso, podendo ser justificado pelo fato de o mesmo não ser tão acurado a altas pressões, visto que foi utilizada a equação truncada no segundo termo (SMITH *et al.*, 2007).

IV.3.1.2. Vapor d'Água

Como já foi feito nos casos anteriores, ao se utilizar o vapor d'água como gás inerte, necessita-se de apenas um gráfico para ilustrar o comportamento geral, já que o mesmo se repete para toda a faixa de temperatura.

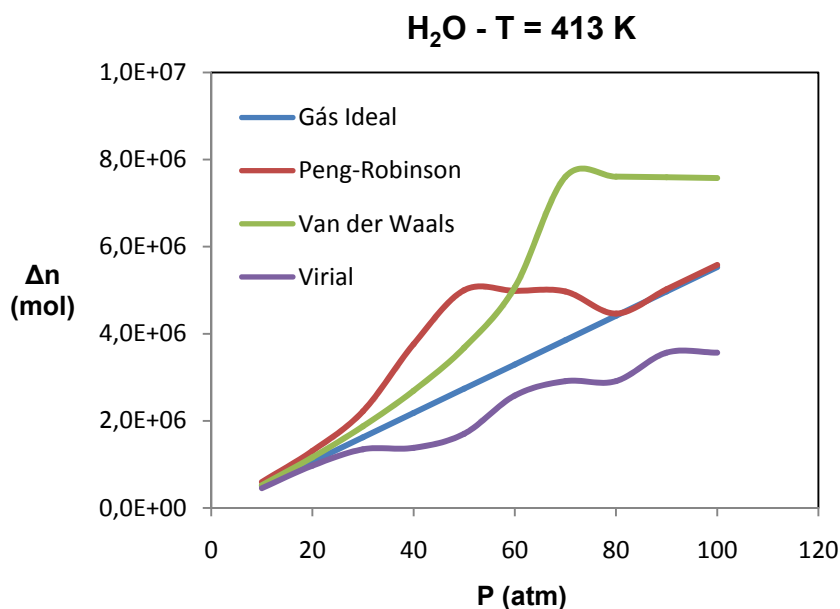


Figura 31 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a H₂O, em T = 413 K.

Observa-se na Figura 31 que os resultados da modelagem para van der Waals e Peng-Robinson novamente não convergiram a altas pressões, em torno de 50 atm. Essa não convergência é justificada da mesma forma feita nos casos anteriores. O modelo do Virial também não convergiu para este caso.

Cabe ressaltar que, mais uma vez, na faixa de pressão em que houve convergência, o número de mols necessários para a inertização também é superior ao fornecido pela modelagem do gás ideal.

IV.3.1.3. Nitrogênio

Para o nitrogênio, mais uma vez, é mostrado apenas um gráfico, suficiente para representar o seu comportamento, já que todos os resultados gerados apresentaram o mesmo desempenho.

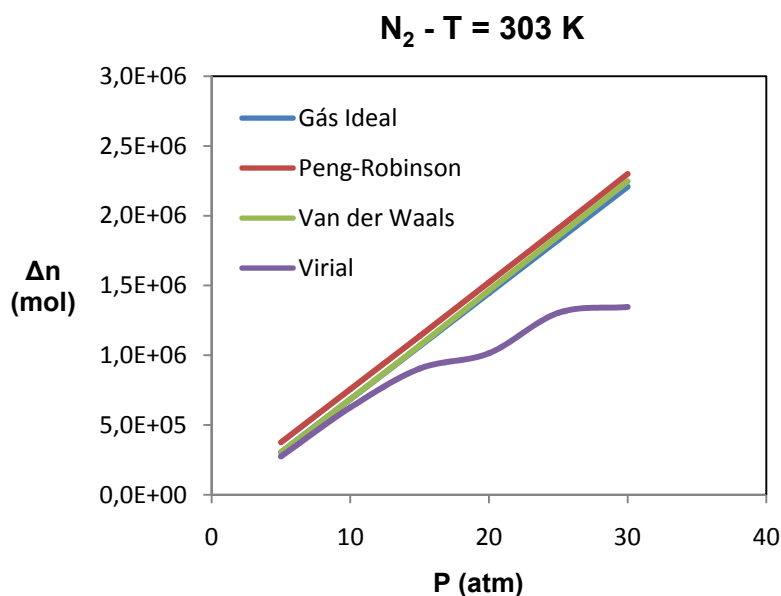


Figura 32 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a N₂, em T = 303 K.

Observa-se na Figura 32 que os modelos termodinâmicos utilizados tiveram o comportamento semelhante. Apesar de no gráfico a diferença entre os modelos ser aparentemente pequena, os resultados analíticos mostram que os modelos que consideram o gás real fornecem valores superiores de número de mols de gás inerte. Então, para esse caso, pode-se afirmar que considerar o gás inerte como ideal é uma aproximação que causa riscos.

Em todos os casos expostos é necessário apenas um ciclo de purga pressurizada para garantir que o vaso seja colocado em serviço em segurança.

IV.3.2. Resultados para Purga Pressurizada Retirando o Vaso de Serviço

Os resultados obtidos para o Caso 3 para purga pressurizada retirando o vaso de serviço (OSFC) são bastante semelhantes aos obtidos para a variação apresentada

anteriormente, onde o vaso era colocado em serviço, devido ao mesmo motivo exposto nos casos anteriores. Os gráficos a seguir têm o objetivo de constatar essa semelhança e, para isso, foram ilustrados os resultados para cada inerte em uma determinada temperatura escolhida.

O valor utilizado do OSFC foi igual a 11,2 % (percentual de combustível).

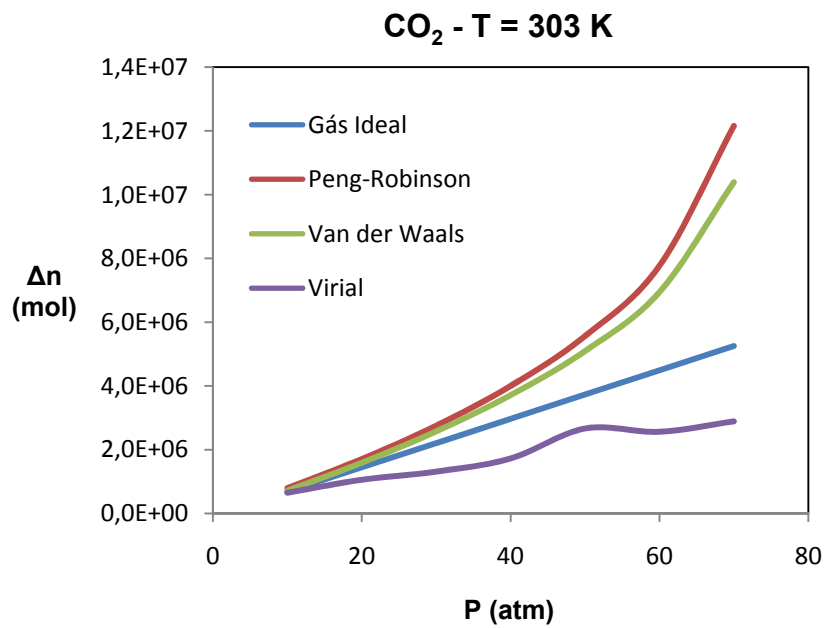


Figura 33 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o CO_2 , em $T = 303 \text{ K}$.

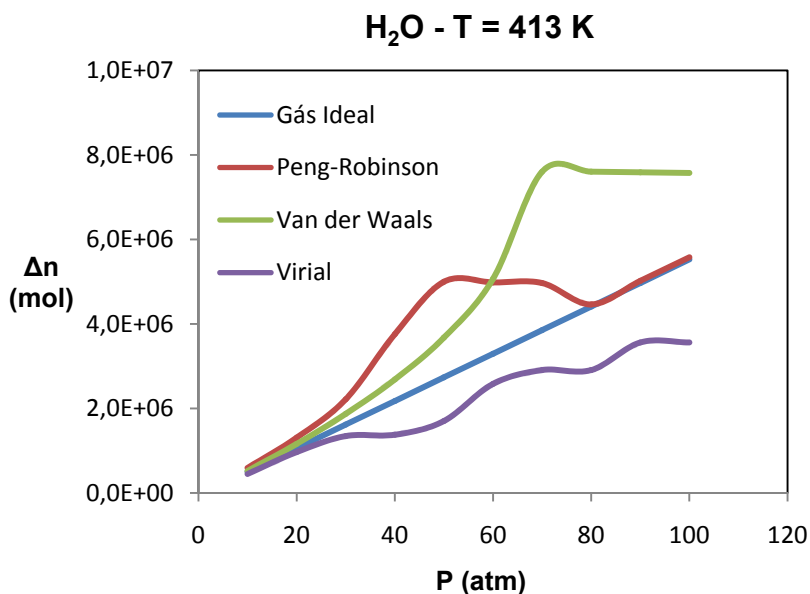


Figura 34 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para a H₂O, em T = 413 K.

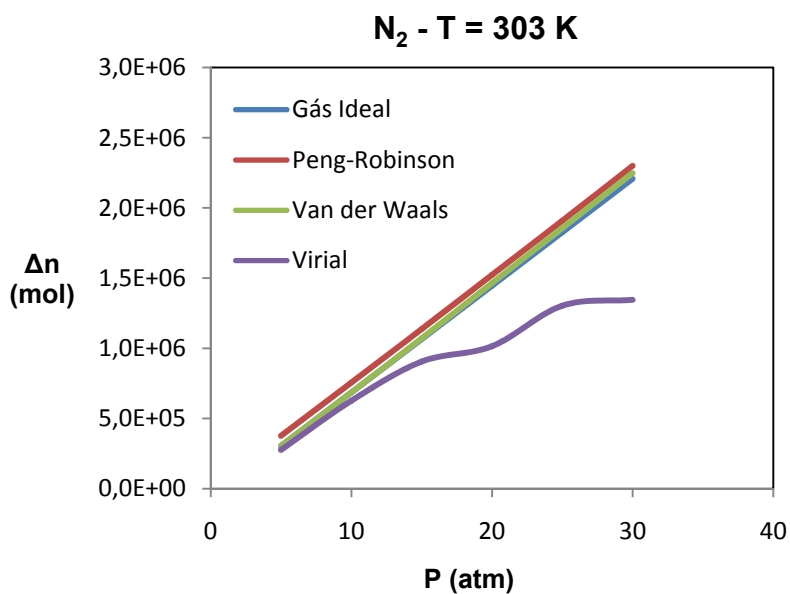


Figura 35 - Número de mols necessário para a inertização do vaso no Caso 3, obtido por cada modelo para o N₂, em T = 303 K.

Em todos os casos expostos é necessário apenas um ciclo de purga pressurizada para garantir que o vaso seja retirado de serviço em segurança.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1. Conclusões

O presente trabalho apresentou resultados satisfatórios em relação à proposta de analisar a sensibilidade em processos de inertização em vasos pressurizados quanto à mudança na modelagem proposta por CROWL e LOUVAR (2002). Foram feitas análises em amplas faixas de temperatura e pressão, respeitando as condições de estado crítico de cada gás inerte. Além disso, foram estudados os dois casos presentes na indústria: quando o vaso é colocado em serviço (ISOC) e, quando o mesmo é retirado de serviço (OSFC). Ficou comprovada a diferença existente na quantidade de mols necessária para se inertizar um vaso quando o mesmo é modelado com equações que consideram a não-idealidade do gás inerte.

Para o gás carbônico, a modelagem do processo considerando o gás inerte como um gás real forneceu um número de mols necessário para a inertização superior aos resultados obtidos considerando o gás inerte como ideal. Essa diferença na quantidade de mols foi verificada em todos os casos em que o gás inerte era o gás carbônico. Apenas no Caso 3 observou-se a não convergência do modelo do Virial, justificada por este modelo não ser tão preciso a altas pressões.

Utilizando o vapor d'água como gás inerte no processo, verificou-se a não convergência dos resultados em relação aos modelos de Van der Waals e Peng-Robinson a altas pressões, o que se deve ao fato destes modelos não descreverem de forma confiável substâncias polares (SMITH *et al.*, 2007). Quanto à Equação de Virial, alcançou-se a convergência esperada e os valores de número de mols também foram superiores aos obtidos pela Equação do Gás Ideal.

Para o nitrogênio, todos os resultados obtidos encontram-se próximos aos valores encontrados assumindo o gás inerte como ideal. No Caso 3, observou-se a não convergência do modelo de Virial, pelo mesmo motivo exposto anteriormente.

Assim, após as análises feitas, é possível concluir que os modelos que consideram o gás inerte como um gás real foram representativos em quase todos os casos, com exceção do vapor d'água, e permitem afirmar que utilizar a hipótese do gás inerte como gás ideal representa um risco aos processos em questão.

V.2. Sugestões

Os códigos implementados para o cálculo do número de mols necessário para promover a purga pressurizada de um vaso foram feitos utilizando um procedimento de resolução de equações do próprio Matlab 6.1 (MathWorks, 2001). Dessa forma, a primeira sugestão para o aperfeiçoamento deste trabalho é a implementação dessas rotinas, seguindo o mesmo procedimento de cálculo, mas fazendo uso de um método numérico proposto: Levenberg-Marquardt, disponível no próprio Matlab 6.1, visto que, em alguns casos os resultados não convergiram da forma esperada. Outra opção viável é implementar o código utilizando o comando *roots*, que calcula as raízes da função.

A segunda sugestão está vinculada com a não convergência dos resultados quando o vapor d'água é utilizado como gás inerte. A proposta para trabalhos futuros é a seleção de equações de estado que descrevam de forma mais fidedigna substâncias polares.

Por fim, a última sugestão, que requer uma modificação na modelagem, é a análise do comportamento das equações de estado para o caso onde a purga é realizada com inerte impuro com pequenas quantidades de oxidante. Essa sugestão é bastante promissora, visto que para grandes volumes o uso de gases inertes impuros é uma opção menos onerosa.

Cabe ressaltar que é relevante avaliar se os diagramas de flamabilidade apresentados são válidos em outras faixas de temperatura e pressão diferentes das usuais, ou seja, pressão igual a 1 atm e temperatura de 25 °C

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMYOTTE, P. R.; ECKHOFF, R. K.. “Dust explosion causation, prevention and mitigation: An overview”. *Journal of Chemical Health and Safety*, v. 17, p. 15-28, 2010.
- CHANG, J. I.; LIN, C.. “A study of storage tank accidents”. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 19, p. 51-59, 2006.
- CHEN, C.; LIAW, H.; WANG, T.; LIN, C.. “Carbon dioxide dilution effect on the flammability limits for hydrocarbon”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 795-803, 2009a.
- CHEN, C.; WANG, T.; LIAW, H.; CHEN, H.. “Nitrogen dilution effect on the flammability limits for hydrocarbon”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 880-890, 2009b.
- CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F.. *Chemical Process Safety – Fundamentals with Applications*. 2ª Edição, Prentice Hall PTR, Estados Unidos, 2002.
- HEIKKILÄ, A.. *Inherent Safety in Process Plant Design – An Index-Based Approach*. Finlândia: Universidade de Tecnologia de Helsinki, 1999. Tese de Doutorado em Tecnologia.
- HILL, T. L.. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. 3ª Edição, Dover Publications, Estados Unidos, 1986.
- HIMMELBLAU, D. M.. *Engenharia Química – Princípios e Cálculos*. 6ª Edição, Editora Prentice-Hall, Brasil, 1996.
- KHARBANDA, O. P.; STALLWORTHY, E. A.. *Safety in the Chemical Industry* Heinemann Professional Publishing, Inglaterra, 1988.
- KLETZ, T.. *Learning from Accidents*. 3ª Edição, Gulf Professional Publishing, Inglaterra, 2001.
- KLETZ, T.. *What Went Wrong*. 4ª Edição, Gulf Professional Publishing, Inglaterra, 1999.

- KONDO, S.; TAKIZAWA, K.; TAKAHASHI, A.; TOKUHASHI, K.; SEKIYA, A..
“Flammability limits of five selected compounds each mixed with HFC-125”.
Fire Safety Journal, v. 44, p. 192-197, 2009.
- LEES, F. P.. *Loss Prevention in the Process Industries – Hazard Identification, Assessment and Control*. 2ª Edição, Volume 2, Butterworth Heinemannl, Inglaterra, 1996.
- MATHWORKS. Matlab 6.1. 2001. Disponível em: <http://www.mathworks.com/>.
Acesso em: 19 mai. 2010.
- MATOS, L. S.. *Segurança*. 2004. Disponível em:
<http://www.ifl.pt/main/Portals/0/dic/seguranca.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2010.
- MORRISON, D. R.; CARPENTER, A. R.; OGLE, R. A.. “Common causes and corrections for explosions and fires in improperly inerted vessels”. *Process Safety Progress*, v. 21, p. 142-150, 2002.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, LTC, Brasil, 2007.

APÊNDICE I

Este apêndice apresenta as linhas de programação do procedimento de cálculo do número de mols necessários para a inertização dos vasos em questão e da quantidade de ciclos requeridos para que a operação seja realizada de forma segura. A rotina exposta a seguir é representativa do primeiro estudo de caso abordado no presente trabalho, para o vaso sendo colocado em serviço. Além do programa principal, apresenta-se também as rotinas dos arquivos *function*, utilizados para inserir as equações de estado.

Cabe ressaltar que, para os demais casos, as linhas de programação não diferem significativamente da exposta no Apêndice I. Para os demais casos são alterados somente parâmetros e propriedades peculiares a cada um.

A.1. Rotina do Matlab 6.1 para o Caso 1 – ISOC – Programa Principal

A.1.1. Gás Ideal

```
% Universidade Federal do Rio de Janeiro
% Projeto Final: Analise de Sensibilidade de Processos de Inertização
em Vasos Pressurizados
% Integrantes: Guilherme Sardenberg Bersot e Joana Ribas Penello
% Orientadores: Luiz Fernando Lopes e Paulo Frutuoso
% Tipo de Purga: Purga Pressurizada
% Colocando o vaso em serviço - ISOC
% Caso 1: Mistura de Propileno, Butano e Hidrogenio
% Gas Inerte: Gas Carbonico
% Modelo: Gas Ideal

% Inicialização

clc
clear all

% Variaveis conhecidas

V = 84950;           % L
R = 0.082057;       % (L*atm)/(mol*K)
PL = 1;             % atm
PH = [10:10:70];    % atm
T = [273:10:333];   % K

% Calculo do numero de mols a pressao baixa (PL)

fid = fopen('Valor_nL.doc', 'w');

for i = 1:length(T)
```

```

        nL(i) = (PL*V)/(R*T(i));

end

fprintf(fid, '%f \n', nL);

fclose (fid);

% Calculo do numero de mols a pressao alta (PH)
fid = fopen('Valor_nH.doc', 'w');

for i = 1:length(T)

    for j = 1:length(PH)

        nH(j,i) = (PH(j)*V)/(R*T(i));

    end

end

fprintf(fid, '%f \n', nH);

fclose (fid);

% Concentrações para Inertização

y0 = 0.21;
yk = 0.154;

% Calculo do numero de ciclos

fid = fopen('Valor_k.doc', 'w');

for i = 1:length(T)

    for j = 1:length(PH)

        k(j,i) = (log(yk/y0))/(log((nL(i)/nH(j,i))));

        k(j,i) = ceil(k(j,i));    % Arredondando para o maior inteiro para
cima

    end

end

fprintf(fid, '%f \n', k);

fclose (fid);

% Calculo do numero total de mols de gas inerte

fid = fopen('Valor_delta_n.doc', 'w');

```

```

file = 'deltaN';

for i = 1:length(T)

    % Arquivo para cada temperatura

    filename = strcat(file, int2str( T(i) ), '.doc');

    fid = fopen(filename, 'w');

    for j = 1:length(PH)

        deltan(j,i) = k(j,i)*(nH(j,i) - nL(i));
        fprintf(fid, '%7.3e \t %7.4E\n', PH(j), deltan(j,i) );

    end

    fclose (fid);

end

```

A.1.2. Peng-Robinson

```

% Universidade Federal do Rio de Janeiro
% Projeto Final: Analise de Sensibilidade de Processos de Inertização
em Vasos Pressurizados
% Integrantes: Guilherme Sardenberg Bersot e Joana Ribas Penello
% Orientadores: Luiz Fernando Lopes e Paulo Frutuoso
% Tipo de Purga: Purga Pressurizada
% Colocando o vaso em serviço - ISOC
% Caso 1: Mistura de Propileno, Butano e Hidrogenio
% Gas Inerte: Gas Carbonico
% Modelo: Peng-Robinson

% Inicialização

clc
clear all
global Ti PLi Vi Ri a b w k Tc

% Variaveis conhecidas

V = 84950;           % L
R = 0.082057;       % (L*atm)/(mol*K)
PL = 1;             % atm
PH = [10:10:70];   % atm
T = [273:10:333];  % K

a = 3.911;          % constantes para o CO2
b = 0.02666;
w = 0.225;
k = 0.7080;

Tc = 304.2;         % K

% Calculo do numero de mols a pressao baixa (PL)

```

```

fid = fopen('Valor_nL.doc', 'w');

for i = 1:length(T)

    Ti = T(i);
    PLi = PL;
    Vi = V;
    Ri = R;

    nL(i) = (PL*V)/(R*T(i));
    x0 = nL(i);

    [molsPR(i), fval] = fsolve(@nmolsL2, x0);

    if (abs(fval) > 1e-5)

        fprintf('Erro numerico no calculo');
        fval

    end

end

fprintf(fid, '%f \n', molsPR);

fclose (fid);

% Calculo do numero de mols a pressao alta (PH)

fid = fopen('Valor_nH.doc', 'w');

for i = 1:length(T)

    for j = 1:length(PH)

        Ti = T(i);
        PLi = PH(j);
        Vi = V;
        Ri = R;

        nH(j,i) = (PH(j)*V)/(R*T(i));
        z0 = nH(j,i);

        [mols2PR(j,i), fval] = fsolve(@nmolsH2, z0);

        if (abs(fval) > 1e-5)

            fprintf('Erro numerico no calculo');
            fval

        end

    end

end

end

```

```

fprintf(fid, '%f \n', mols2PR);

fclose (fid);

% Concentrações para Inertização

y0 = 0.21;
yk = 0.154;

% Calculo do numero de ciclos

fid = fopen('Valor_k_PR.doc', 'w');

for i = 1:length(T)

    for j = 1:length(PH)

        kPR(j,i) = (log(yk/y0))/(log((molsPR(i)/mols2PR(j,i))));

        kPR(j,i) = ceil(kPR(j,i));    % Arredondando para o maior inteiro
        para cima

    end

end

fprintf(fid, '%f \n', kPR);

fclose (fid);

% Calculo do numero total de mols de gas inerte

fid = fopen('Valor_delta_n.doc', 'w');

file = 'deltaN';

for i = 1:length(T)

    % Arquivo para cada temperatura

    filename = strcat(file, int2str( T(i) ), '.doc');

    fid = fopen(filename, 'w');

    for j = 1:length(PH)

        deltan(j,i) = kPR(j,i)*(mols2PR(j,i) - molsPR(i));

        fprintf(fid, '%7.3e \t %7.4E\n', PH(j), deltan(j,i) );

    end

end

fclose (fid);

```

A.2. Rotina do Matlab 6.1 para o Caso 1 – ISOC – Arquivos *Function*

A.2.1. Peng-Robinson

```
function mols2PR = nmolsH2(n)
global Ti PLi Vi Ri a b w k Tc

% Tc = 304.2;

Tr = Ti/Tc;

alfa = (1 + k*(1 - Tr^0.5))^2;

mols2PR = ((n*Ri*Ti)/(Vi-n*b))-
((a*alfa)/((Vi/(n*n))*(Vi+n*b)+(b/n)*(Vi-n*b))) - (PLi);
```

A.2.2. Van der Waals

```
function mols2 = nmolsH(n)
global Ti PLi Vi Ri a b

mols2 = ( (n*Ri*Ti)/(Vi - n*b) ) - (n*n*a)/(Vi^2) - PLi;
```

A.2.3. Virial

```
function mols2virial = nmolsHvirial(n)
global Ti PLi Vi Ri w Tc Pc

% Tc = 304.2;           % K
% Pc = 72.84;          % atm

Tr = Ti/Tc;
Pr = PLi/Pc;
Bzero = 0.083 - 0.422/Tr^1.6;
Bum = 0.139 - 0.172/Tr^4.2;

mols2virial = ((PLi*Vi)/(n*Ri*Ti) - 1 - Bzero*Pr/Tr - w*Bum*Pr/Tr);
```