



INVESTIGAÇÃO POR SIMULAÇÃO DINÂMICA PARA AUTOMAÇÃO DA DRENAGEM DE ESFERA DE GLP

Diego da Silva Lione
João Márcio Almeida Villaça
Leonardo Salim Damian Aguiar

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.
Prof. Maurício Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

12/2011

INVESTIGAÇÃO POR SIMULAÇÃO DINÂMICA PARA AUTOMAÇÃO DA DRENAGEM DE ESFERA DE GLP

Diego da Silva Lione
João Márcio Almeida Villaça
Leonardo Salim Damian Aguiar

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

Aprovado por :

Andrea Valdman, M.Sc.

Danielle Zyngier, Ph.D.

Joacy Santos Junior, Eng.Seg.

Orientado por:

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Maurício Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

Rio de Janeiro - Brasil
Dezembro de 2011

Lione, Diego da Silva. Villaça, João Márcio Almeida. Aguiar, Leonardo Salim Damian.

Investigação por Simulação Dinâmica para Automação da Drenagem de Esfera de GLP /
Diego da Silva Lione, João Márcio Almeida Villaça, Leonardo Salim Damian Aguiar. Rio de
Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

x ; 92 p.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Carlos André Vaz Junior e Maurício Bezerra de Souza Junior

1.GLP. 2. Malha de Controle. 3. Acidentes Ampliados. 4. Projeto Final (Graduação –
UFRJ/EQ). 5. Carlos André Vaz Junior, Maurício Bezerra de Souza Junior. I. Investigação
por Simulação Dinâmica para Automação da Drenagem de Esfera de GLP

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os nossos familiares e amigos que estiveram, de alguma forma, envolvidos com nosso desenvolvimento acadêmico e profissional.

Aos professores da Escola de Química, pela formação que nos foi dada.

Aos nossos orientadores, Carlos André e Maurício, pela dedicação e confiança durante a realização do presente trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau em Engenharia Química.

INVESTIGAÇÃO POR SIMULAÇÃO DINÂMICA PARA AUTOMAÇÃO DA DRENAGEM DE ESFERA DE GLP

Diego da Silva Lione
João Márcio Almeida Villaça
Leonardo Salim Damian Aguiar

Dezembro, 2011

Orientadores: Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.
Prof. Maurício Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

Os processos industriais atualmente recebem grande atenção em relação às suas medidas de segurança e, conseqüentemente, à prevenção de acidentes. O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de propor uma estratégia de automação para o procedimento de drenagem de água em parques de esferas de GLP.

Essa operação é feita para separar uma fração de água presente no GLP, que se condensa durante a compressão do gás, formando uma camada aquosa no fundo das esferas de armazenamento.

Durante sua realização, já ocorreram acidentes tanto no Brasil quanto no exterior, como o da REDUC, em 1972, e o de Feyzin, na França, em 1966, ambos provocados por falha humana. Conseqüentemente, as medidas de segurança tiveram grande avanço, contudo tal processo ainda é realizado de forma manual e, portanto, pode ser aperfeiçoado. Com o intuito de estudar o comportamento do sistema, simulações do mesmo foram realizadas no simulador comercial UniSim® Design (Honeywell®) em condições semelhantes às condições atuais de operação de uma esfera de GLP. Avaliou-se a variação de certas propriedades do sistema, de modo que fosse possível detectar o vazamento de GLP através da mudança no comportamento de uma destas propriedades.

Com os resultados obtidos, foi proposto um sistema de controle que pudesse automatizar o fechamento das válvulas de drenagem a partir do instante em que se inicia o vazamento de GLP.

Ao final, foi implementado um método para evitar a influência da variabilidade aleatória inerente a todo processo industrial.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
I.1 Objetivo e Estrutura.....	1
I.2 Motivação	1
II. CONTEXTUALIZAÇÃO	3
II.1 O GLP	3
II.1.1 Características	3
II.1.2 Obtenção.....	6
II.1.3 Vantagens e usos	7
II.2 Mercado de GLP	8
II.2.1 No Mundo	8
II.2.2 No Brasil	10
II.3 Processo de Produção de GLP	14
II.3.1 Gás natural.....	14
II.3.2 Petróleo.....	16
II.3.3 Tratamento, transporte e armazenamento do GLP	18
II.3.4 Cadeia de comercialização	20
II.4 Fenômenos Físicos de Acidentes Industriais	22
III. ESTUDO DE CASO DE ACIDENTES ENVOLVENDO GLP	27
III.1 Desastre de San Juanico, México.....	27
III.1.1 Terminal de abastecimento.....	27
III.1.2 O acidente	28
III.1.3 Sequência de eventos.....	28
III.1.4 O que se aprendeu.....	30
III.2 Acidente em Feyzin, França	31
III.2.1 A refinaria.....	31
III.2.2 O acidente	33
III.2.3 O procedimento de amostragem	33
III.2.4 A sequência de eventos.....	34
III.2.5 O que se aprendeu.....	37
III.3 Acidente na REDUC, Brasil	38
III.3.1 A refinaria.....	38
III.3.2 O acidente	39
III.3.3 O que mudou	42
IV. METODOLOGIA.....	44

IV.1	Simuladores de Processos	44
IV.1.1	UniSim® Design	45
IV.2	Graus de Liberdade	46
IV.3	Criação da Lista de Componentes, Pacote de Fluido e Cenário a ser Simulado	47
IV.4	Especificações e Simulação em Modo Estacionário.....	51
IV.5	Especificações e Simulação em Modo Dinâmico	55
IV.6	Montar, Especificar e Simular o Sistema com a Malha de Controle.....	57
V.	RESULTADOS	58
V.1	Simulação em Regime Estacionário	58
V.1.1	Análise dos resultados obtidos para corrente 1	59
V.1.2	Análise dos resultados obtidos para corrente 2	60
V.1.3	Análise dos resultados obtidos para corrente 3	60
V.1.4	Análise dos resultados obtidos para corrente 4	61
V.1.5	Análise dos resultados obtidos para corrente 5	62
V.2	Simulação Dinâmica	63
V.3	Simulações com Controle Contínuo	70
V.4	Monitoramento de Processos	77
VI.	CONCLUSÃO.....	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
	APÊNDICE	89
A.1	Modelo de Peng-Robinson.....	89
A.2	Tipos de Válvulas de Controle.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Demanda Global de GLP, em milhões de toneladas.....	9
Figura 2: Matriz Energética Brasileira	11
Figura 3: Percentagem do Uso de GLP no Mercado Nacional.....	12
Figura 4: Evolução da Oferta Local e Demanda de GLP	13
Figura 5: Market Share dos Distribuidores de GLP no Brasil.....	14
Figura 6: Diagrama Geral do Processamento do GLP em uma Refinaria.....	18
Figura 7: Cadeia de Comercialização do GLP no Brasil.....	22
Figura 8: Efeitos do BLEVE em uma esfera de GLP.....	24
Figura 9: Planta de dimensões do acidente.....	30
Figura 10: Planta de arranjo geral	32
Figura 11: Procedimento de amostragem	34
Figura 12: Chamas na esfera n° 443	36
Figura 13: Parque de esferas da REDUC	39
Figura 14: Parque da REDUC após o acidente	41
Figura 15: Fragmento de uma das esferas de GLP.....	41
Figura 16: Diagrama de tubulação para a drenagem de água.....	42
Figura 17: Criação da lista de componentes.....	47
Figura 18: Escolha do pacote de fluido	48
Figura 19: Coeficientes binários de Peng-Robinson	49
Figura 20: Fluxograma da drenagem.....	49
Figura 21: Fluxograma utilizado na simulação estática	50
Figura 22: Especificações utilizadas para a corrente 1	52
Figura 23: Composição especificada para a corrente 1	53
Figura 24: Especificação utilizada para a corrente 5.....	53
Figura 25: Definição das conexões da esfera e das válvulas.....	54

Figura 26: Fluxograma com malha de controle.....	57
Figura 27: Fluxograma de processo em estado estacionário	58
Figura 28: Fluxograma de processo em regime transiente	64
Figura 29: Fração da fase da corrente 3 em função do tempo	65
Figura 30: Fração da fase da corrente 5 em função do tempo	66
Figura 31: Temperatura da corrente 5 em função do tempo.....	67
Figura 32: Temperatura das correntes 3 e 4 em função do tempo.....	68
Figura 33: Temperatura da esfera em função do tempo	68
Figura 34: Pressão das correntes 3 e 4 em função do tempo.....	69
Figura 35: Pressão da esfera em função do tempo	69
Figura 36: Fluxograma de processo com controlador	70
Figura 37: Fração de água na corrente 5 (K_C 's 5 – 20)	71
Figura 38: Fração de água na corrente 5 (K_C 's 50 – 1000)	72
Figura 39: Perfil de temperatura (K_C 's 5 – 20).....	72
Figura 40: Perfil de temperatura (K_C 's 50 – 1000).....	73
Figura 41: Abertura da válvula VLV-100 (K_C 's 5 – 20)	74
Figura 42: Abertura da válvula VLV-100 (K_C 's 50 – 1000)	74
Figura 43: Fechamento da válvula para diferentes K_C 's	76
Figura 44: Fechamento da válvula para diferentes <i>set-points</i>	76
Figura 45: Gráfico comparativo entre os tipos de válvulas de controle	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do GLP	5
Tabela 2: Dados de armazenamento em esfera de GLP	21
Tabela 3: Acidentes notáveis com ocorrência de BLEVE	26
Tabela 4: Cronologia do acidente	29
Tabela 5: Elementos utilizados na simulação estática.....	50
Tabela 6: Especificações utilizadas para as correntes	52
Tabela 7: Especificações utilizadas para o tanque e as válvulas	54
Tabela 8: Especificações utilizadas para simulação dinâmica	56
Tabela 9: Frações obtidas para corrente 1	59
Tabela 10: Propriedades obtidas para corrente 1	59
Tabela 11: Frações obtidas para corrente 2	60
Tabela 12: Propriedades obtidas para corrente 2.....	60
Tabela 13: Frações obtidas para corrente 3	61
Tabela 14: Propriedades obtidas para corrente 3.....	61
Tabela 15: Frações obtidas para corrente 4	62
Tabela 16: Propriedades obtidas para corrente 4.....	62
Tabela 17: Frações obtidas para corrente 5	63
Tabela 18: Propriedades obtidas para corrente 5.....	63
Tabela 19: Comparação das frações de água das correntes 3 e 5	65
Tabela 20: Dados obtidos para simulação com <i>set-point</i> 19°C	74
Tabela 21: Dados obtidos para simulação com <i>set-point</i> 24°C	75
Tabela 22: Dados obtidos para simulação com <i>set-point</i> 28°C	75
Tabela 23: Resultados do Método CUSUM para ação de controle.....	79

I. INTRODUÇÃO

I.1 Objetivo e Estrutura

O presente trabalho tem como objetivo propor alternativas para a estratégia de controle em sistemas de drenagem de água realizados em parques de esferas de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo).

Dentro deste escopo, o trabalho foi estruturado nos seguintes tópicos: o Capítulo I abordará os aspectos introdutórios do trabalho, destacando seus objetivos e motivações. No Capítulo II serão expostos detalhes sobre o GLP, suas aplicações e processos de produção; englobará, também, o fenômeno denominado BLEVE (*Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion*) causa frequente de acidentes nas unidades industriais. O capítulo III apresentará um estudo do histórico de acidentes ocorridos na indústria química com ênfase nos acidentes de parques de esferas de GLP, citando suas causas, consequências e atuais melhorias, dando o respaldo para a análise do trabalho explicitado. Os capítulos IV e V irão demonstrar a metodologia, modelagem, simulação e resultados observados ao se avaliar o sistema de drenagem de um parque de esfera de GLP, e sua consequente estratégia de controle. Ao fim, no capítulo VI, serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros nesta área. Nas últimas páginas, encontram-se apêndices de introdução ao modelo termodinâmico utilizado no trabalho, bem como os possíveis tipos de válvulas de controle.

I.2 Motivação

Este estudo obteve seu estímulo a partir da análise do acidente ocorrido na Refinaria de Duque de Caxias, conhecida como REDUC/PETROBRAS, em 1972, no qual a explosão de uma esfera de GLP, durante sua etapa de drenagem de água, acarretou em inúmeras vítimas fatais e grande proporção de feridos.

O sistema de drenagem de água da esfera de GLP, na época, consistia na abertura manual da válvula de retirada de água por um funcionário responsável e contagem aproximada do tempo de saída de todo líquido para posterior fechamento da válvula. Durante todo o tempo do processo, o funcionário deveria permanecer no local para acompanhar o fim do tempo estimado. No caso da REDUC, por motivos desconhecidos, o funcionário se ausentou e não retornou para o fechamento da válvula no tempo devido, desencadeando o vazamento do GLP e, conseqüentemente, o famoso acidente.

Atualmente, o sistema recebeu algumas alterações e melhorias, como a inclusão de sistema de duplo bloqueio e instrumentos de segurança, contudo o procedimento de drenagem ainda é realizado da mesma forma manual. Incitada por isso, esta investigação visa expandir o estudo de estratégias de controle sobre o sistema de drenagem atual realizado nos parques de esferas de GLP, com intuito de alinhar a segurança com a otimização do processo.

II. CONTEXTUALIZAÇÃO

Este capítulo englobará a revisão bibliográfica do trabalho vigente com o intuito de contextualizar aspectos fundamentais para o desenvolvimento do raciocínio do mesmo. Os aspectos abordados remetem a caracterização do GLP desde a definição de suas propriedades físico-químicas até seu processo de produção, passando ainda pela classificação dos seus usos e avaliação do seu mercado e de sua cadeia de comercialização. Somado a isso, serão explicados conceitos de fenômenos físicos que podem ocorrer durante acidentes em parques de esfera de GLP com ênfase no BLEVE.

II.1 O GLP

II.1.1 Características

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o gás liquefeito de petróleo (GLP) é classificado como um conjunto de hidrocarbonetos com três ou quatro átomos de carbono (propano, propeno, butano e buteno), podendo apresentar-se isoladamente ou em mistura entre si e com pequenas frações de outros hidrocarbonetos (ANP, Resolução nº 644, 2003).

Comumente conhecido como “gás de cozinha”, por sua maior aplicação estar voltada na cocção de alimentos, o GLP apresenta características essenciais que lhe conferem grande facilidade de armazenamento, transporte, eficiência térmica e limpeza em sua queima, as quais justificam seu intenso uso em todo o mundo (SINDIGÁS, 2008).

O GLP é, naturalmente, uma substância inflamável, incolor e inodora, entretanto, por lei, é obrigatória a introdução de componentes que conferem odor ao gás para possibilitar a identificação em caso de vazamento. O odor característico do gás é proporcionado por substâncias denominadas mercaptanas, as quais são compostos de enxofre não tóxicos encontrados no petróleo cru. Segundo a Resolução ANP 18/2004, Artigo 6º, “Os Gases Liquefeitos de Petróleo - GLP serão odorizados pelo Produtor ou Importador, de forma a tornar detectável qualquer vazamento, sempre que sua concentração na atmosfera atingir 20% do limite inferior de inflamabilidade (...)”.

O GLP apresenta-se em fase gasosa quando mantido em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Torna-se liquefeito quando é armazenado à temperatura ambiente e com

pressões moderadas (4-15 kgf/cm²), tornando-se relativamente estável o que facilita seu transporte e armazenamento (LIQUIGÁS, 2011).

Em estado gasoso, o GLP denota-se mais pesado que o ar, atingido uma faixa de densidade de 1,56-2,05 (relativamente ao ar) – depende de sua composição -, o que faz com que se concentre próximo ao solo em caso de vazamento. No estado líquido, o GLP apresenta-se mais leve que água obtendo uma faixa de densidade 0,508-0,580 (relativo à água a 15,6 °C), valendo ressaltar sua insolubilidade na mesma (LIQUIGAS, 2010; SINDIGÁS, 2008). Por essas características, quando armazenado em esferas, em condições de pressão mais elevada, o resquício de água, ainda presente na mistura de hidrocarbonetos, tende a condensar e alojar-se no fundo do equipamento, formando uma mistura trifásica (vapor, GLP e água), em decorrência a etapa de drenagem faz-se necessária.

O poder calorífico do GLP, quando comparado com os demais combustíveis, é bastante elevado, atingido um limite superior (PCS) de 11.300 kcal/kg (ANP, 2011). Por efeito de comparação, para o mesmo resultado energético de 1 m³ de GLP necessita-se 2,87 m³ de gás natural e ao se comparar ao petróleo tem-se 4,487 barris equivalentes por m³ (ULTRAGAZ, 2011 ;MORAIS, 2005).

A composição do GLP é o parâmetro essencial para o conhecimento de suas propriedades, representadas pela Tabela 1. O GLP é uma mistura de hidrocarbonetos composta em sua maior parte por dois componentes: propano (C₃) e butano (C₄). Dependendo de suas proporções, tem-se um GLP mais “rico”, com maior pressão e menor peso (proporção de propano maior do que a de butano) ou tem-se um GLP mais “pobre”, com maior peso e menor pressão (proporção de butano maior do que a de propano) (ULTRAGAZ, 2010). Nesta composição ainda é possível encontrar quantidades pequenas de metano, etano, e hidrocarbonetos mais pesados. De acordo com a regulamentação vigente (Resolução ANP N° 18 de 2.9.2004 – DOU 6.9.2004) segue abaixo a classificação dos seguintes tipos de gases liquefeitos de petróleo (VALLE,2007):

- Propano Comercial: mistura de hidrocarbonetos composta majoritariamente de propano e/ou propeno. Seu uso relaciona-se com sistemas que necessitam de alta volatilidade do produto, assim como composição e pressão de vapor estáveis;
- Butano Comercial: mistura de hidrocarbonetos composta majoritariamente de butanos e/ou butenos. Seu uso relaciona-se com sistemas de combustão que necessitam de pré-vaporizadores, assim como composição e pressão de vapor estáveis;

- Misturas Propano/Butano: mistura de hidrocarbonetos composta por percentuais variáveis de propano e/ou propeno e butano e/ou butenos. Conhecido como GLP convencional. Seu uso relaciona-se com sistemas de combustão residencial e industrial, caso não necessitem de composição estável;
- Propano Especial: mistura de hidrocarbonetos composta de no mínimo 90% de propano e no máximo 5% de propeno. Seu uso relaciona-se com aplicações nas quais o teor de olefinas é o fator limitante;

Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas do GLP

Propriedades	Valores
Estado Físico	Gasoso
Cor	Incolor.
Odor	Inodoro
Composição	Propano: 40 - 60 % (v/v); Butano: 40 - 60 % (v/v); Etano e mais leves: máx. 11% (v/v); Pentano e mais pesados: 0,5 - 2,0 % (v/v).
Ponto de Ebulição	2 - 2,2° C
Temperatura de Auto Ignição	405°C
Limite de Explosividade:	
Superior	9,5 %
Inferior	1,8 %
Pressão de Vapor	15kgf/cm ² @ 37,8 °C
Densidade rel. de Vapor	1,56 - 2,05
Densidade rel. do Líquido	0,508 - 0,580
Solubilidade	Insolúvel em água
Relação de Volume de Gás (a 15,6°C e 1015 Mbar) para Volume de Líquido	Propano: 1:274 Butano: 1:233
Poder Calorífico Superior:	
Líquido	11.900 kcal/kg @ 20 °C e 1 atm
Gás	25.300 kcal/m ³

Obs.: Por se tratar de uma mistura de hidrocarbonetos, algumas propriedades são especificadas com faixas de atuação, dependente da composição do GLP.

Fonte: LIQUIGAS, 2011; FISPQ, LIQUIGAS, 2011, RESOLUÇÃO ANP Nº 18, 2004.

II.1.2 Obtenção

A mistura do GLP pode ser obtida pelo processo de fracionamento nas refinarias de petróleo ou a partir do gás natural nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN's).

No refino do petróleo, a primeira etapa do processo de obtenção de derivados ocorre através da destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. As frações, obtidas ao longo dos vários estágios de separação da coluna, deverão ser tratadas, com o intuito de serem transformadas em produtos finais, ou servir como insumo para outros processos de refino que as beneficiarão (ANP, 2011).

O GLP também pode ser obtido a partir das frações mais pesadas do refino de petróleo, através de processos de conversão na refinaria tais como: a reforma catalítica, os craqueamentos térmico e catalítico e o hidrocraqueamento. A unidade de FCC (craqueamento catalítico fluido, traduzido do inglês) é a grande geradora de GLP produzido nas refinarias brasileiras. Em sequência, após tratamento para remoção de enxofre e compressão dos gases, a parte que se liquefaz à temperatura ambiente é armazenada em esferas e denominada gás liquefeito de petróleo, GLP (MORAIS, 2005). Vale ressaltar que ao se avaliar o barril de petróleo, apenas 3% deste é refinado a GLP, embora fosse possível alcançar 40% se as refinarias fossem equipadas para a extração da substância (WORLD LP GAS ASSOCIATION, 2011).

Outro processo utilizado para obtenção de GLP ocorre na Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), cujo objetivo é separar a fração mais pesada ou rica (propano e hidrocarbonetos mais pesados) - de maior valor agregado - do gás natural úmido ou rico, gerando uma corrente de gás residual (pobre ou seco) composta de metano (C_1) e etano (C_2) e uma corrente líquida de LGN (Líquido de Gás Natural) que contém propano (C_3) e butano (C_4) (que formam o gás liquefeito de petróleo - GLP) (ANP, 2011).

Após sua produção, o GLP é encaminhado para as companhias distribuidoras de gás via caminhões e gasodutos. Seu envasamento se dá por meio de vasilhames característicos, dentre eles botijões, cilindros ou tanques, seguindo para as revendedoras de GLP ou para o consumidor final (MORAIS, 2005).

II.1.3 Vantagens e usos

Apesar da cultura geral relacionar o GLP ao gás de cocção de alimentos, o mesmo apresenta larga faixa de aplicações que compreendem variados setores socioeconômicos. Sua versatilidade é decorrência de fatores vantajosos que o tornam um combustível eficiente, competitivo e não poluente.

Dentre suas vantagens destacam-se:

- Seu caráter de energia limpa, por ser um combustível não tóxico e não oferecer riscos de contaminação do solo e cursos hídricos, possui baixa emissão de monóxido de carbono e baixos teores de NOx e materiais particulados quando comparado com carvão e lenha (WORLD LP GAS ASSOCIATION, 2011);
- Seu alto poder calorífico, facilidade de armazenamento – relativamente estável no estado líquido - e locomoção, ou seja, pequenas quantidades de GLP geram grandes potenciais energéticos, facilitando o transporte do mesmo (SUPERGASBRAS, 2011);
- Sua viabilidade econômica e eficiência na combustão.

Esses quesitos impulsionam o crescimento do uso do GLP na matriz energética industrial, gerando maior qualidade do produto final e durabilidade dos equipamentos (SINDIGAS, 2008; NACIONALGAS, 2011). Em congruência a essas vantagens, segue-se neste texto a gama de possibilidades de aplicações do GLP.

Nas residências, seu uso se concentra (LIQUIGÁS, 2011; SUPERGASBRAS, 2011):

- Cocção de alimentos;
- Aquecimento de ambientes (sistema de calefação) e da água (melhor custo x benefício do que chuveiro elétrico);

Na indústria, os segmentos mais dependentes são (LIQUIGÁS, 2011):

- Indústria de Vidro (moldagem, solda e acabamento do material);
- Cerâmicas e Fundições (queima e secagem para redução de umidade);
- Indústria do Papel e Celulose (secagem do papel);
- Indústria têxtil (secagem de tecidos e fixação);
- Siderúrgicas (aquecimento de fornos);

- Indústrias Gráficas (secagem do papel em máquinas rotativas);
- Indústria Automobilística (Câmaras de pintura e secagem) (MORAIS, 2005);
- Indústria Química (Laboratórios, geração de calor) (MORAIS, 2005);

Na área comercial, suas aplicações se assemelham aos residenciais (LIQUIGÁS, 2011; SUPERGASBRAS, 2011):

- Aquecimento de água, esterilização e climatização em hospitais;
- Aquecimento de água, climatização, secagem de roupas e cocção de alimentos em restaurantes, bares, padarias, hotéis, lavanderias;

Na agropecuária, tem ampla necessidade, como (LIQUIGÁS, 2011):

- Queima de sementes;
- Aquecimento de estufas para horticultura;
- Aquecimento de pintos em aviários para otimizar o crescimento;
- Secagem de grãos, não alterando o aroma/sabor, bem como reduzindo os custos fixos e maior segurança ao processo;
- Desinfecção / Higienização a Fogo de estabelecimentos (MORAIS, 2005);

Ainda vale ressaltar, o uso de GLP em aerossóis e abastecimento de gás em empilhadeiras.

II.2 Mercado de GLP

II.2.1 No Mundo

A produção mundial de GLP, atualmente, está estimada em 250 milhões de toneladas ao ano. Nos últimos anos, uma desaceleração da taxa de crescimento foi observada em virtude dos cortes na produção de petróleo e diversos atrasos de projetos devido o reflexo da crise mundial. A América do Norte, hoje em dia, é o maior produtor de GLP no globo, entretanto a região do Oriente Médio, com um crescimento rápido e em expansão, desponta como a próxima região de maior produção mundial, balizada por projeções que relatam esta ultrapassagem já em meados de 2012 (PURVIN & GERTZ INC., 2011).

Estima-se que o fornecimento global de GLP terá uma média de crescimento de 3,1 % a.a. até o ano de 2015. A maior parte do GLP é proveniente do gás natural, isto é, de poços de gás associado e não associado, e estes apresentam uma tendência em evoluir para os centros de consumo, em destaque, para os grandes consumidores industriais, e ainda fornecendo energia aos pequenos consumidores localizados próximos aos gasodutos (MORAIS, 2005). Essa tendência pode ser confirmada na Figura 1 adaptada de PURVIN & GERTZ INC (2011).

A Figura 1 mostra uma queda da taxa de crescimento nos setores residenciais e comerciais, em decorrência do aumento de preço e desaceleração da economia mundial. Em contrapartida, a demanda de GLP pelo setor químico sofre um crescimento anual que comprova a tendência explicitada anteriormente.

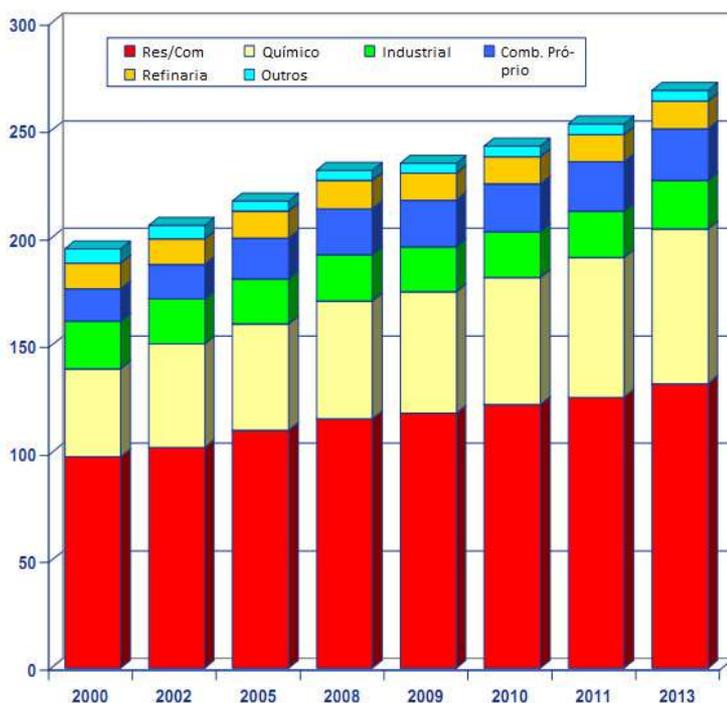


Figura 1: Demanda Global de GLP, em milhões de toneladas.

Fonte: Adaptado de PURVIN & GERTZ INC., 2011

A região asiática é a maior consumidora mundial do GLP, estimando um consumo que pode chegar a 80 milhões de toneladas de GLP anuais (MORAIS, 2005). Tal fato ressalta a demanda de GLP em residências e centros comerciais uma vez que a região abriga metade da população mundial, apresentando forte dependência do combustível.

Entretanto, ao se estudar o uso de GLP no mundo percebe-se que este energético segue uma evolução progressiva e seletiva na sua aplicação (SINDIGÁS, 2008). Apesar do predomínio global dos usos residenciais e comerciais, o mesmo varia de acordo com a

situação econômica de cada país. Isto é, quanto mais maduro for o mercado de GLP, mais diversificado tornam-se suas aplicações (SINDIGÁS, 2008). Isto é comprovado pelos dados apresentados pelo SINDIGÁS (2008) sobre o consumo nos países desenvolvidos. De modo geral, estes países apresentam 65% de uso destinado ao setor residencial/comercial; 29% ao setor industrial e 7% ao agropecuário. Estados Unidos, França, Reino Unido e Japão são grandes exemplos de amadurecimento, tendo um mercado aberto, com competição sem restrições na produção, distribuição, venda e uso do GLP. O Brasil, no entanto, apresenta 91% de utilização no setor residencial/comercial; 9% no setor industrial e praticamente nada no setor agropecuário; é um mercado ainda em amadurecimento, que já apresenta condições de evoluir para um estágio maduro (SINDIGÁS, 2008).

II.2.2 No Brasil

Na matriz energética brasileira, o GLP tem uma participação histórica de aproximadamente 5%. No período de 2000-2005, uma queda acentuada nesta participação foi observada em decorrência de proibições de uso, custo elevado para famílias carentes e percepção negativa perante o público em relação ao mercado do GLP (SINDIGÁS, 2008).

As proibições de uso são originárias do ano de 1991, quando a primeira guerra do Golfo gerou incertezas e ameaças no aumento do preço do petróleo e na queda do abastecimento do óleo no país. O Brasil importava cerca de 50% de petróleo e derivados que consumia, no caso do GLP, chegava a 80%. Somado a isso, o preço do GLP era subsidiado para torná-lo mais acessível ao consumidor, prática que sobrecarregava os cofres públicos em função da Conta Petróleo e Derivados mantidos pela Petrobras.

Este cenário deficitário acarretou em várias medidas governamentais para a contenção dos custos, levando à criação da Lei 8.716, de 8/2/1991, definindo como um crime contra a ordem econômica o uso de GLP “(...) em motores de qualquer espécie, saunas, caldeiras e aquecimento de piscinas, ou para fins automotivos (...)”, ou seja, qualquer utilidade que não fosse considerada essencial no caso desse energético. Atualmente, apesar do cenário de auto-suficiência, as restrições continuam mantidas (Resolução ANP nº 15 – de 18/05/2005), incentivando o consumo de gás natural importado em detrimento do GLP nacional (SINDIGÁS, 2008).

A partir de 2002, outro cenário que prejudicou o crescimento de GLP no Brasil refere-se ao significativo déficit causado sobre produtores e distribuidores do GLP, em decorrência do fim de todos os subsídios governamentais, o início da abertura de mercado, a elevada taxa

de câmbio e o aumento da tributação, impactando no bolso do consumidor final. Devido ao aumento de preços, as camadas mais pobres passaram a enfrentar dificuldades para adquirir o GLP e a buscar alternativas, consumindo combustíveis como a lenha, o carvão vegetal e o álcool (ANP, 2011).

Em consequência disso, o GLP vem perdendo espaço na matriz energética para o consumo de lenha para alimentação nas residências, o qual aumentou 25% no período citado; e para o consumo de gás natural nas atividades agropecuárias.

A tendência negativa ainda é atual, segundo o Balanço Energético Nacional de 2010 realizado pelo Ministério de Minas e Energia, a fatia energética alcançada pelo GLP atingiu o valor 3,4 %, conforme Figura 2, confirmando um retrocesso de setor que já possuiu 4,4 % da matriz em dados registrados em 2004 (SINDIGÁS, 2008).

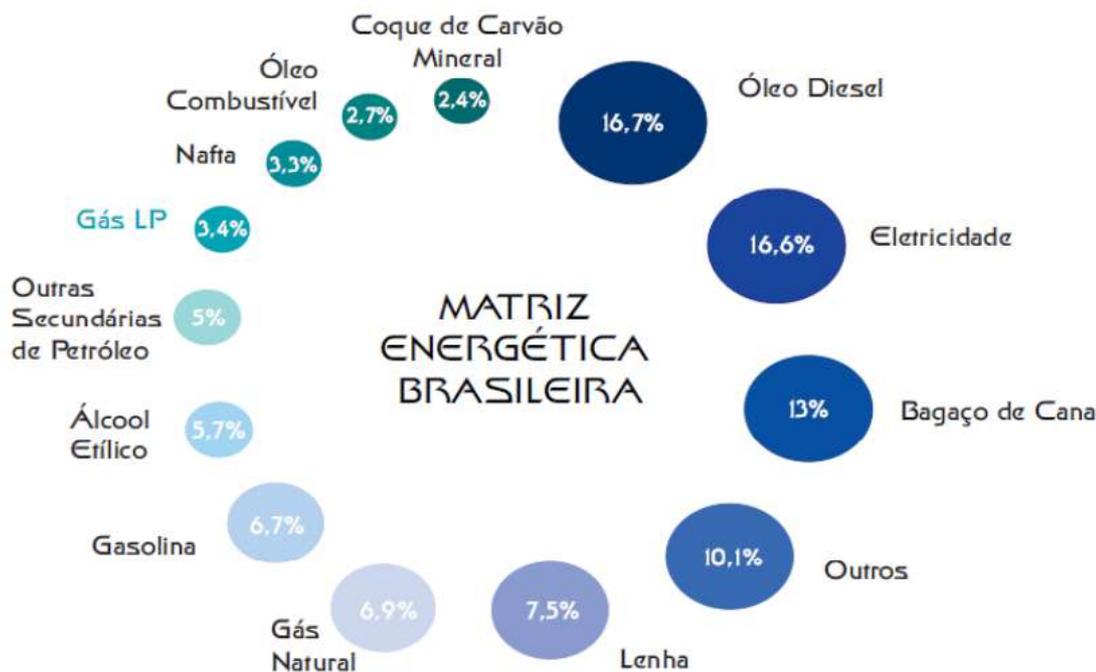


Figura 2: Matriz Energética Brasileira

Fonte: Adaptado do Balanço de Energia Nacional 2010 (BEN 2010)

No cenário atual, com uma produção de 9.452.748 m³ em 2010, 80% do GLP produzido é proveniente do refino de petróleo, enquanto os 20% restantes são obtidos no processamento de gás natural (ANUÁRIO ESTÁTÍSTICO ANP, 2011). A maioria esmagadora do mercado consumidor nacional direciona o uso do GLP para atividades em suas residências.

Esse número foi reduzido na última década, como mostra a Figura 3, demonstrando um ganho de força sobre as variadas possibilidades de aplicação de GLP. Um mercado que se destaca nesse sentido é o segmento industrial, no qual cada vez mais substitui algumas de suas formas de obtenção de energia para o uso de GLP (SINDIGÁS, 2008).

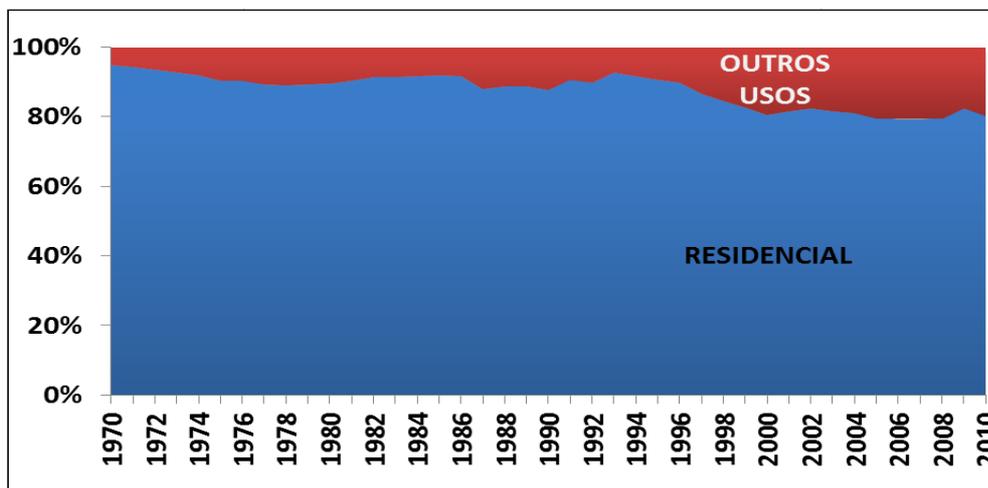


Figura 3: Percentagem do Uso de GLP no Mercado Nacional

Fonte: Adaptado do Balanço Energético Nacional 2010

Entretanto, o Brasil ainda necessita evoluir mediante sua visão para com as aplicações do GLP. Diferentemente dos países desenvolvidos citados no tópico anterior, o Brasil ainda não alcançou o grau de amadurecimento discutido. Algumas “amarras” presentes na sociedade em geral e nas autoridades em particular precisam ser analisadas para uma evolução mais benéfica. A permanência de proibições ao uso de GLP em piscinas, saunas, caldeiras; misturas sem diferenciação de propano e butano, limitando o desenvolvimento de aplicações mais modernas; e cadeia de distribuição fragmentada são alguns exemplos deste cenário.

Em contrapartida à queda na demanda do GLP, a produção do energético apresenta uma tendência elevada. Em meio a descobertas de novos poços de petróleo na camada pré-sal do litoral brasileiro, novos investimentos em refinarias e petroquímicas nacionais e uma movimentação acentuada das empresas produtoras de petróleo para adquirir uma fatia do mercado produtor, torna-se notório que os produtos derivados deste âmbito mercadológico também sofrerão as consequências positivas dessas medidas e incentivos. A prova desse fato pode ser observada na Figura 4 que demonstra a projeção da oferta local e demanda de GLP até 2015, estimando-se obter resultados superavitários.

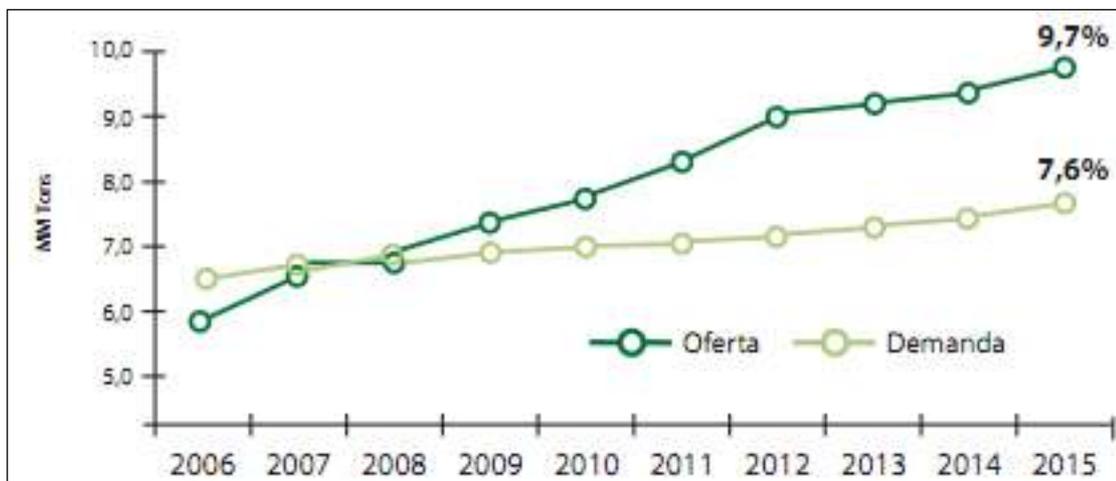


Figura 4: Evolução da Oferta Local e Demanda de GLP

Fonte: Adaptado de SINDIGÁS, 2008

O órgão regulamentador que fiscaliza as atividades econômicas dos setores integrantes da indústria petroquímica é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A ANP propõe os requisitos mínimos para atuação das empresas integradas ao mercado de GLP, com intuito de atender as necessidades de abastecimento e atentar à segurança do consumidor.

O mercado brasileiro de GLP conta com uma ampla rede de distribuidores, representada pela Figura 5, e milhares de pontos-de-venda espalhados por todo país, atendendo aproximadamente 42 milhões de lares e gerando pelo menos 350 mil empregos diretos e indiretos (LIQUIGÁS, 2010). Superando 75% das vendas totais do produto em nosso país, a embalagem de 13 kg é a mais utilizada para armazenamento e transporte do GLP (SINDIGÁS, 2008). Além desta, variados tipo de cilindros compõem o acondicionamento necessário para o energético, normatizados pela NBR-8460 da ABNT: embalagens de 2 kg, 5 kg, 7 kg, 8 kg, 20 kg e 45 kg são possíveis de obter no mercado. O GLP também pode ser comercializado a granel (SINDIGÁS, 2008).

O mercado de GLP apresenta-se em constate evolução. Sua produção alcançará índices superavitários e com o crescimento acentuado da economia do petróleo, maiores tendem a ser os investimentos e benefícios para o mercado de derivados. Vale atentar para as diferentes formas de aplicabilidade do gás liquefeito do petróleo no desenvolvimento de uma tecnologia energética mais limpa, eficiente e segura.

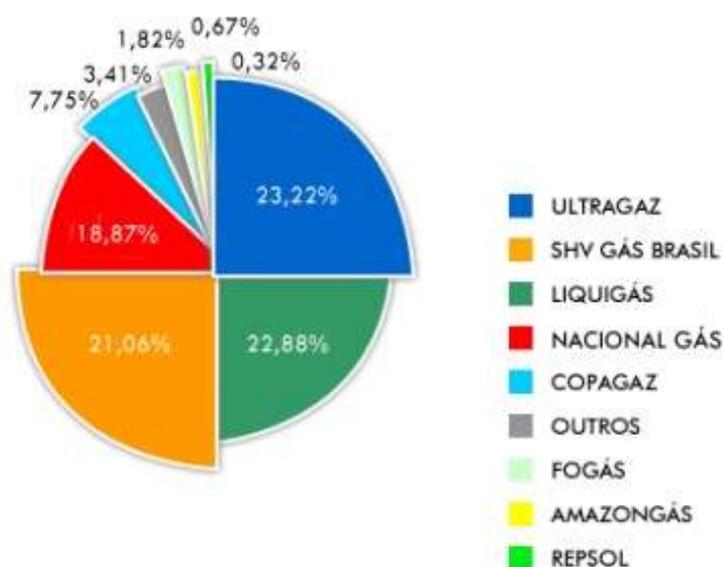


Figura 5: Market Share dos Distribuidores de GLP no Brasil

Fonte: Adaptado de Sindigás (2011)

II.3 Processo de Produção de GLP

As duas fontes de produção do gás liquefeito de petróleo são originárias do fracionamento do gás natural e dos processamentos convencionais de refino de petróleo.

II.3.1 Gás natural

De acordo com a lei 9.478/97, o gás natural é “(...) todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros(...)”. Os hidrocarbonetos que compõem sua composição são o metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular, sendo também incluídos gases inertes (como o N₂), vapor d’água e gases ácidos (CO₂ e H₂S). O gás natural se origina de reservatórios produtores de gás ou do gás associado proveniente do reservatório de petróleo.

O processamento do gás natural tem como objetivo realizar a separação das frações mais pesadas na fase líquida (de maior valor agregado), originando um gás de menor valor energético, classificado como residual (GOMES, 2009). A unidade que realiza o fracionamento e o condicionamento (remoção de contaminantes) do gás natural denomina-se UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural).

A UPGN produz no seu processamento o gás residual composto de gás nitrogênio, gás carbônico, metano e etano e o chamado líquido de gás natural (LGN). A fração líquida pode

ser separada por fracionamentos sucessivos gerando correntes de propano, butano, GLP (propano e butano), pentano e hidrocarbonetos mais pesados (VALLE, 2007). As recuperações de líquidos que podem ser atingidas dependem do tipo de processo utilizado e da riqueza do gás. Em condições normais, é possível obter a recuperação de 100% dos butanos e hidrocarbonetos mais pesados, 90 a 95% do propano e até cerca de 80% do etano em percentagens molares (GOMES, 2009).

São quatro os principais processos de recuperação de hidrocarbonetos líquidos do gás natural e consequente produção de GLP:

- **Refrigeração Simples:** consiste no resfriamento do gás natural de modo a propiciar a condensação do propano e hidrocarbonetos mais pesados. Sua aplicação relaciona-se com a recuperação de componentes a partir do propano (LGN), bem quando a necessidade de recuperação não é muito elevada. Como fluido refrigerante, o processo utiliza o propano puro que atinge temperaturas de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. O gás deve estar disponível a altas pressões ($> 4,0\text{ kPa}$) para que ocorra condensação a temperaturas de operação. O LGN condensado pode ser separado posteriormente originando GLP e C5+, denominado nafta leve (MAXIMO FILHO, 2005);
- **Expansão Joule-Thomson:** tem o objetivo de recuperar propano e hidrocarbonetos mais pesados através da expansão isentálpica do gás de carga. Seu uso é comum ao condicionamento do gás natural, a resfriamentos secundários em outros processos ou em substituição ao Turbo-Expansor quando ocorre alguma indisponibilidade leve (MAXIMO FILHO, 2005). O processo requer que o gás esteja a uma pressão suficientemente elevada e temperatura baixa para que possa haver condensação (GOMES, 2009);
- **Absorção Refrigerada:** está envolvido com a recuperação de componentes pesados do gás mediante uma absorção física pelo contato do gás natural com um óleo de absorção. Baseia-se no princípio da diferença entre a pressão de vapor dos componentes no óleo e sua pressão parcial no gás. A pressão de vapor denota-se menor do que a pressão parcial no gás, logo pela lei de transferência de massa, os componentes são transferidos do gás natural para o óleo de absorção, liberando energia e elevando, conseqüentemente, a temperatura. O contato é realizado em uma torre absorvedora em contra-corrente e o óleo utilizado caracteriza-se por ser um hidrocarboneto líquido ou misturas de hidrocarbonetos com massa molar na

faixa de 100 a 180. A eficiência do processo relaciona-se com a temperatura de operação, quantidades de gás e óleo de absorção e a qualidade do contato. A corrente de hidrocarbonetos absorvidos pelo óleo é encaminhada para uma torre fracionadora e butanizadora, na qual, por ação do calor, separam os hidrocarbonetos de modo a se obter os produtos desejados (LGN, GLP, C5+) (MAXIMO FILHO, 2005; GOMES, 2009);

- Turbo-expansão: característico por gerar temperaturas mais baixas que os demais e é normalmente adotado quando se deseja recuperar etano juntamente com os componentes mais pesados (GLP) ou etano líquido (MAXIMO FILHO, 2005). Seu funcionamento consiste na secagem e refrigeração do gás de entrada em contracorrente com o gás de saída – corrente fria – da própria unidade, em sequência a uma expansão no Turbo-Expansor. O efeito Joule-Thomson e a liberação de energia do gás na forma de trabalho de compressão permitem um maior arrefecimento e, por conseguinte, uma maior condensação dos hidrocarbonetos;

A escolha dos processos supracitados dependerá de três fatores principais: composição do gás, pressão disponível e recuperações desejadas.

II.3.2 Petróleo

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define os derivados do petróleo como os produtos decorrentes da sua transformação. O GLP enquadra-se nesta definição por ser também originário de processos de fracionamento e agregação de valor do petróleo, que, segundo a Seção II da Lei 9.478/97, é todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural.

Após a extração do petróleo, o mesmo é encaminhado a um processamento primário com o intuito de separar a água, o óleo e o gás provenientes do poço de produção. Em sequência, o óleo é encaminhado ao seu processamento convencional nas refinarias petroquímicas.

As principais fontes de GLP em uma refinaria são os processos de destilação atmosférica e craqueamento catalítico. Entretanto, outros processos de conversão de produtos de menor valor agregado (ex.: resíduos atmosféricos, destilado de vácuo) para derivados de maior consumo também são utilizados. Em todos os processos, a composição e quantidade

final de GLP dependerão não apenas da composição do óleo, como também do tipo de fração processada e das condições operacionais empregadas (VALLE, 2007).

Seguem-se os possíveis processos de obtenção de GLP em uma refinaria e sua representação na Figura 6:

- **Destilação Atmosférica:** consiste no primeiro processo do refino de petróleo e sempre presente na refinaria. Baseia-se na geração de frações de hidrocarbonetos diferenciadas por suas faixas de ebulição, através do fornecimento de calor em uma torre de destilação, gerando vapores e líquidos de composições diferentes entre si e da mistura original. As principais frações ou derivados formados na torre de destilação são o gás combustível, GLP, naftas, querosene, gasóleos atmosféricos, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo (GOMES, 2009). Comumente, o petróleo possui uma pequena quantidade de hidrocarbonetos da faixa do GLP (máximo de 3% em peso), sendo que quanto mais leve o óleo maior este percentual;
- **Craqueamento Catalítico:** um dos processos que permite o fracionamento das frações pesadas provenientes da destilação em frações mais leves e de maior valor agregado. Este processo consiste no processo químico de quebra das moléculas dos compostos reagentes utilizando catalisadores. O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC – *Fluid Cracking Catalyst*) tem como carga uma mistura de gasóleos de vácuo e gera como principais frações leves o gás combustível, o GLP, a nafta, o óleo leve e o óleo decantado (GOMES, 2009). No Brasil, o FCC é o processo mais importante na produção de GLP, no qual cerca de 15% em peso da carga é transformada em GLP. Neste caso, é possível encontrar a presença de isobuteno, propeno e 1 e 2-butenos, junto à composição convencional (propano e butano);
- **Reforma Catalítica:** é um processo que visa à modificação da estrutura de determinadas moléculas. Ocorre em condições operacionais específicas e utiliza catalisadores, sendo adequada para converter naftênicos e parafinas em aromáticos e isoparafinas. Neste processo um valor de 8% em peso é extraído da nafta e convertido em GLP (VALLE, 2007);
- **Hidrocraqueamento:** consiste em um processo de hidrogenação catalítica que leva a produzir GLP, gasolina e óleo diesel. Trata-se de um processo bastante eficiente, pois quebra e hidrogena as moléculas simultaneamente, retirando os contaminantes

e tornando as moléculas mais leves. Uma faixa de 1 a 3% em peso de GLP é obtida a partir deste processo.

- Coqueamento Retardado: valoriza os derivados de petróleo mais pesados (“fundo de barril”) convertendo-os em produtos leves de maior valor comercial e coque. Caracteriza-se por ser um processo contínuo que retarda a formação do coque na fornalha até os tambores de coque, gerando gases que retornam à torre de fracionamento, são novamente destilados (GOMES, 2009). Cerca de 10% da carga é convertida em gás (C_1 a C_4), fonte para processos de alquilação e polimerização (VALLE, 2007);

O GLP produzido tanto pelo processo de gás natural, quanto pelo processo de refino do petróleo é encaminhado para processos de condicionamentos para retirada de impurezas; transportado e armazenado até ser distribuído para o consumo.

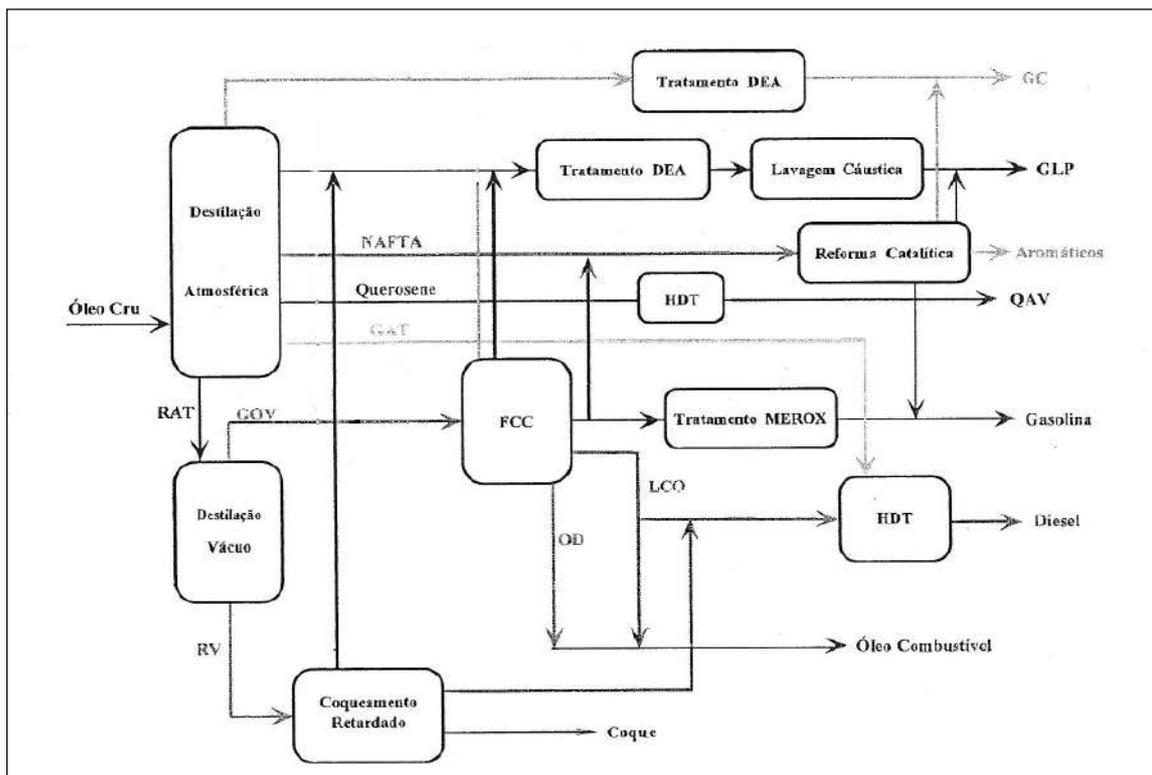


Figura 6: Diagrama Geral do Processamento do GLP em uma Refinaria

Fonte: Adaptado de GOMES (2009)

II.3.3 Tratamento, transporte e armazenamento do GLP

O GLP produzido deve passar por algumas etapas antes de chegar ao consumidor final. A corrente que contém o GLP proveniente do refino do petróleo, bem como do

fracionamento do gás natural ainda contém em sua composição, contaminantes que desencadeiam diversos problemas de operacionalização e qualidade do produto, tais como corrosão, eficiência de combustão e condensação em dutos de transportes. Dentre esses contaminantes, destacam-se o gás sulfídrico (H_2S), as mercaptanas (CH_3SH e C_2H_5SH) e a água.

Os tratamentos mais comuns para retirada dos contaminantes ácidos (H_2S e mercaptanas) são o tratamento por absorção com DEA e o tratamento cáustico. O primeiro caracteriza-se pela extração/absorção do gás sulfídrico das correntes a serem tratadas usando uma solução de DEA (dietilamida), com o apoio de um processo regenerativo da solução e reaproveitamento do H_2S em unidade de recuperação de enxofre. Enquanto o segundo tratamento consiste em um processo de extração (dessulfurização) com soda cáustica para remover H_2S e mercaptanas, produzindo sal solúvel em água e GLP sem contaminantes (GOMES, 2009).

A água caracteriza-se como outro contaminante presente no GLP, podendo diminuir a eficiência de combustão ao ocupar volume nos vasos de estocagem. Além disso, pode acarretar congelamento de válvulas redutoras de pressão, uma vez que seu escoamento é acompanhado de uma elevada redução de temperatura em virtude da vaporização do GLP (VALLE, 2007).

Seu tratamento ocorre nas etapas anteriores à produção de GLP. No caso do refino de petróleo, praticamente toda a água presente no petróleo é retirada ainda no processamento primário do óleo, restando traços de BSW (*Basic Sediments and Water*) na corrente que chega a refinaria. Em relação ao gás natural, a carga que chega a UPGN, a princípio, saturada com vapor d'água, recebe tratamentos específicos para a desidratação do gás. Dentre eles, injeção de inibidores de hidrato e desidratação por adsorção através de sílica gel, alumina ou peneira molecular (GOMES, 2009). Vale ressaltar que o GLP pode passar por um coalescedor como forma de desidratação (ULLMAN'S, 2003).

Entretanto, apesar do número de tratamentos, o GLP ainda permanece com uma quantidade de água dissolvida em sua fase líquida. Como sua armazenagem ocorre sobre pressão, as moléculas de água se coalescem e se depositam no fundo do vaso (água é mais densa do que o GLP na fase líquida), formando uma mistura heterogênea com o GLP, a qual implica em um eventual processo de drenagem.

A armazenagem do GLP é realizada, tradicionalmente, em esferas pressurizadas. A vantagem das esferas está relacionada com o dimensionamento, pois ao serem comparadas

com tanques cilíndricos consegue-se trabalhar com as mesmas cargas utilizando espessuras menores (GERALDES, 2011). O projeto e montagem de esferas de GLP são regulamentados pelas normas brasileiras, da Petrobras e estrangeiras, destacando-se as seguintes: N-1645 (Dezembro de 1999) - Critérios de Segurança para Projetos de Instalações Fixas de Armazenamento de GLP; N-1281 - Petrobras - Projeto de Esfera; N-253 (Maio de 2004) - Projeto de Vaso de Pressão; NBR 12712 (Abril de 2002) - Projeto de Sistemas de Transmissão e Distribuição de Gás Combustível; NR 13 (2011) - Caldeiras e Vasos de Pressão; NR 20 (2011) - Líquidos Combustíveis e Inflamáveis; API 650 (NBR 7821, 1983) – Tanques soldados para armazenamento de petróleo e derivados; API 572 (Novembro de 2009) – Inspeção de Vasos Pressurizados. Tais normas explicitam as diretrizes necessárias para construção da unidade de armazenamento de GLP e suas medidas de segurança, tais como a capacidade máxima da esfera, pressão de trabalho mínimo das válvulas diretamente ligadas aos vasos, distância mínima entre as esferas presente na unidade, entre outros. De acordo com as normas vigentes, a Tabela 2 apresenta os dados do processo de armazenamento em esferas de GLP.

O transporte do GLP é dependente da localização da planta de produção em relação ao mercado consumidor. Os transportes podem ser via dutos, navios, estrada (caminhões) ou trilho (trens). Tradicionalmente, o GLP é transportado em navios com compartimentos pressurizados, assim como trens e caminhões (ULLMAN'S, 2003). No caso do consumidor final, a entrega é realizada pelas distribuidoras autorizadas em botijões ou cilindros de tamanhos variados e de acordo com a necessidade.

II.3.4 Cadeia de comercialização

A cadeia de comercialização do GLP inicia-se com a venda do combustível a granel pelo produtor ou importador para as distribuidoras autorizadas pela ANP. Em sequência, as distribuidoras revendem o produto para o âmbito industrial, para pontos de revenda ou de forma direta aos segmentos comercial, residencial e institucional (engarrafados em cilindros e botijões ou a granel) (SILVA, 2011).

Os setores comercial e residencial têm a oportunidade de comprar o GLP já engarrafado nos milhares de pontos de venda varejista ou até mesmo adquirir das próprias companhias distribuidoras autorizadas pela ANP (PETROBRAS, 2011).

A Petrobras (2011), principal produtora e distribuidora (Liquigás) de GLP no Brasil, montou o diagrama da cadeia de comercialização do GLP, o qual é apresentado na Figura 7.

Tabela 2: Dados de armazenamento em esfera de GLP

Produto	Gás Liquefeito de Petróleo – GLP
Capacidade de armazenamento de líquido	2.860m ³
Capacidade nominal	3.200m ³
Viscosidade	0,118 (cP)
Densidade relativa	0,515@20°C (g/cm ³)
Densidade a temperatura de operação	0,522 (g/cm ³)
Pressão interna normal (manométrica)	12,5kgf/cm ²
Pressão interna mínima (manométrica)	0,1kgf/cm ²
Pressão interna máxima (manométrica)	17kgf/cm ²
Pressão interna de projeto (manométrica)	17kgf/cm ²
Temperatura mínima/normal/máxima	2°C/26°C/40°C
Temperatura de projeto	40°C
Temperatura mínima de projeto – casco	-12°C
Temperatura mínima de projeto – bocais	-42°C
Nível máximo de produto	14,5m
Vida útil	20 anos
Sobre-espessura para corrosão	1,5mm

Fonte: Adaptado da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - DESPACHO DA SUPERINTENDENTE Nº 815/2008 (2008)

A Petrobras (2011) destaca o caráter normativo da distribuição de GLP mediante texto publicado em seu site eletrônico e exposto a seguir: “Atualmente esse mercado é regulamentado pelas portarias da Agência Nacional de Petróleo (ANP) e pela Lei 9.478/97 (Lei do Petróleo). Esta lei flexibilizou o monopólio do setor de petróleo e gás natural, até então exercido pela Petrobras, tornando aberto o mercado de combustíveis no país. Dessa forma, desde janeiro de 2002 as importações de GLP foram liberadas e o seu preço passou a ser definido pelo próprio mercado.” (PETROBRAS, 2011).



Figura 7: Cadeia de Comercialização do GLP no Brasil

Fonte: Adaptado de Petrobrás (2011)

II.4 Fenômenos Físicos de Acidentes Industriais

A indústria química teve, ao longo de sua história, elevada quantidade de acidentes, muitos deles apresentando grandes proporções. Suas consequências foram drásticas para a sociedade contemporânea e culminaram com o aparecimento de severas medidas de segurança, essenciais para a prevenção de acidentes na indústria em geral.

As causas desses grandes acidentes, segundo a Convenção 174 da Organização Internacional do Trabalho sobre a Prevenção de Acidentes Industriais Maiores, são ocasionadas por diversos fatores, “(...) particularmente erros de organização, fatores humanos, falhas de componentes, desvios das condições normais de funcionamento, interferências externas e fenômenos naturais; (...)” (CONVENÇÃO OIT 174, 1991).

O escopo desse trabalho originou-se a partir da análise do acidente ocorrido no parque de esferas da REDUC em 1972. O detalhamento deste acidente será efetuado posteriormente neste texto. Motivos como falha humana, erros de organização do trabalho, problemas de layout, procedimentos, etc., desencadearam o desastre. Relacionado a isso, sabe-se que, nas emergências químicas em geral, alguns fenômenos podem ser observados durante o

vazamento de substâncias tóxicas, corrosivas, oxidantes ou inflamáveis, tais como formação de poça e de nuvem de gases ou vapores tóxicos e/ou vapores inflamáveis, incêndio em poça, incêndio em sistema pressurizado, incêndio em nuvem de gás ou vapor, explosão de nuvem de gás ou vapor, e BLEVE (HADDAD, 2009).

O significado de BLEVE provém do inglês *Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion*, isto é, explosão do vapor expandido pelo líquido em ebulição. O fenômeno físico consiste no rompimento instantâneo de um tanque (ou vaso) contendo um líquido ou gás liquefeito sobre pressão (SCHMITT, 2009). Existem duas causas para a ocorrência do fenômeno: (a) devido ao impacto de uma colisão ou defeitos estruturais do tanque conhecido como BLEVE FRIO; ou (b) contato com fogo externo, fragilizando a estrutura do tanque e promovendo sobrepressão por aquecimento denominado BLEVE QUENTE (caso do trabalho em questão) (SCHMITT, 2009).

A ordem dos eventos de um BLEVE em geral é alinhada da seguinte maneira: ruptura e alívio praticamente imediato do conteúdo presente no tanque; evaporação instantânea do líquido/gás liquefeito proporcionando forte onda de choque e arremesso de fragmentos do tanque ao redor do mesmo (no acidente da REDUC em 1972, foram encontrados fragmentos a 800 m do parque); formação de “bola de fogo” (*fireball*) após ignição da nuvem de vapor, ilustrados pela Figura 8. Vale ressaltar que não necessariamente o líquido deve ser inflamável para que o BLEVE ocorra. A única diferença é que não haveria ocorrência das “bolas de fogo” (CCPS, 2005).

O BLEVE QUENTE, fenômeno historicamente mais frequente e que ocasionou o acidente originário do trabalho em questão, é observado quando um líquido ou gás liquefeito sobre pressão aquece a temperaturas acima de seu ponto de ebulição no interior de um tanque em contato com um fogo externo. O aquecimento provoca o aumento da pressão de vapor do líquido, aumentando a pressão no interior do tanque. Quando esta pressão alcança o limite de ajuste da válvula de segurança do vaso, a mesma se rompe e libera o vapor para a atmosfera. Enquanto há líquido suficiente no interior do vaso, o perigo de explosão não se torna iminente, já que o líquido é bom condutor de calor e ainda possui calor latente de vaporização, proporcionando um retardamento no aquecimento da parede do tanque quando exposto ao fogo externo e aliviando a tensão da estrutura do recipiente. Contudo, à medida que o líquido passa para fase vapor, diminui sua área de troca térmica e a consequente proteção à parede do tanque, a qual apenas em contato com o vapor sofre aquecimento até a fragilização e rompimento (também por ação da pressão interna no tanque, mesmo na

presença da válvula de segurança que não impede o ocorrido uma vez que foi projetada para atuar em temperaturas mais amenas e não sobre fogo externo) (SCHMITT,2009).

Outro detalhe neste caso refere-se à ocorrência do “jato de fogo” (*jetfire*) que é formado quando o vapor que sai pela válvula de segurança com alta pressão entra em contato com as chamas do fogo externo ou pelo próprio calor no ambiente. Resulta em mais uma fonte de radiação térmica que atingirá as paredes externas do tanque, sendo ainda mais grave por aquela área só haver vapor, aumentando o superaquecimento do metal.

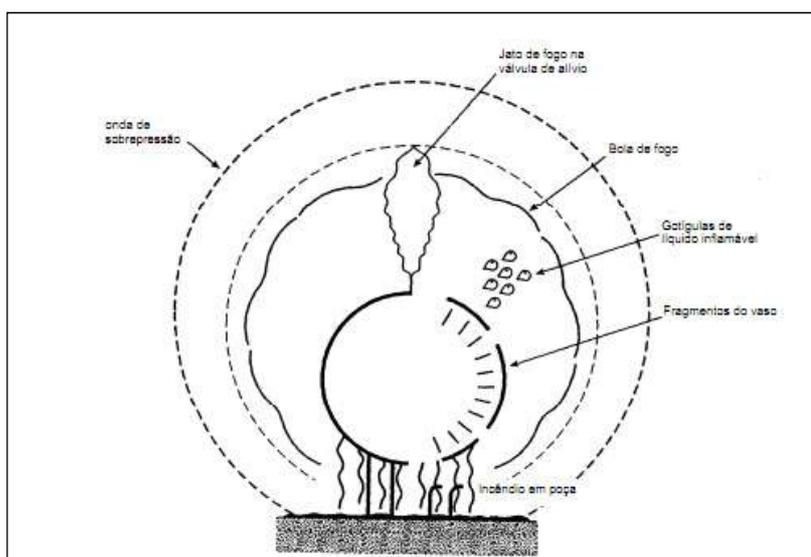


Figura 8: Efeitos do BLEVE em uma esfera de GLP

Fonte: Adaptado de SCHMITT (2009)

A característica ainda mais catastrófica do BLEVE está relacionada com o fato de ser o iniciador do denominado efeito “dominó” ou “cascata”. A explosão e expansão adiabática causada pelo BLEVE promovem a projeção de estilhaços e fragmentos de metal que podem alcançar grandes distâncias. Em virtude disso, poderá haver a danificação de estruturas próximas ao acidente. Outros reservatórios e linhas podem ser atingidos pelos fragmentos ou até mesmo pelo calor irradiado, acarretando novos vazamentos, incêndios e explosões (HADDAD, 2009).

Os fatores que protagonizam a ocorrência de um BLEVE são marcados por aspectos característicos. São listadas, a seguir, as condições generalizadas para que um BLEVE ocorra: (i) presença de um líquido ou gás liquefeito (inflamável ou não); (ii) o equipamento de armazenagem deve ser confinado (tambor, tanque, esfera, cilindro); (iii) o produto líquido encontra-se a uma temperatura maior do que sua temperatura de ebulição à pressão

atmosférica, logo com o aumento de sua pressão de vapor, o recipiente possuirá maior pressão do que a pressão atmosférica; (iv) desgaste e falha do recipiente devido à exposição a fogo externo, abalo da estrutura, mau funcionamento da válvula de segurança, impacto, entre outros; (v) impacto de origem mecânica – como exemplo: acidentes rodoviários e descarrilamento de vagões, que permitem que os líquidos inflamáveis vazem, vaporizem e formem uma nuvem de gás (HADDAD, 2009; GUIMARÃES, 2010).

Os casos mais notáveis de acidentes que envolveram o fenômeno BLEVE, apresentados na Tabela 3, ocorreram no século passado, coincidindo com momento histórico de crescimento da indústria química no mundo, onde, inicialmente, a preocupação com segurança das pessoas e estruturas e danos ambientais era escassa e as normas e procedimentos para tal não eram consolidados e, quiçá, não existiam.

Atualmente, o fenômeno do BLEVE não é frequente, em virtude de muitas atitudes tomadas no âmbito de segurança em tanques e vasos fixos que tem a função de prevenir a sequência de fatos que ocasionam o BLEVE. Segue abaixo as principais normas e procedimentos adotados (HADDAD, 2009):

- Presença de piso inclinado (não menos que 1% - 1 cm/m) abaixo e nas imediações de tanques/esferas com a função de evitar o acúmulo de produto próximo ao local e propiciar a drenagem de qualquer produto para região segura;
- Instalação de mais de uma válvula de alívio de pressão para não permitir o aumento crítico da pressão interna do equipamento de armazenamento;
- Evitar que o fluxo térmico do jato de fogo atinja o próprio tanque ou esfera, através do posicionamento de válvulas de alívio para cima, perpendicularmente ao solo;
- Sistema de despressurização para reduzir a pressão interna à metade da pressão de projeto dentro de quinze minutos;
- Dispor de sistema de arrefecimento dos recipientes expostos ao fogo a uma taxa de 10L/min/m² ou mais;
- Dispor de sistema de transferência do produto contido no tanque/esfera;
- Estipular um sistema que permita a injeção de água no interior do tanque/esfera por meio de tanque reservatório de água e bombas, evitando a perda da área de troca térmica de líquido;
- Reduzir ao mínimo a quantidade de conexões que proporcionem tensões e possam causar deformações;
- Efetuar a carga e a descarga pela região superior do recipiente.

Tabela 3: Acidentes notáveis com ocorrência de BLEVE

Data	Local	Causa	Produto	Quant. (ton)	Nº de vítimas fatais
24.12.39	Zameste, Romênia	Superenchimento	cloro	10	60
28.07.48	Ludwegghafen, Alemanha	Superenchimento	éter etílico	33	209
21.08.68	Lieven, França	Mecânica	amônia	20	5
19.10.71	Houston, Texas	Fogo (descarrilhamento)	cloreto de vinila	50	1
30.03.72	Rio de Janeiro, Brasil	Fogo	propano	1000	37
27.11.72	Santo Antonio, Texas	Corrosão	dioxido de carbono	0.01	0
11.07.78	San Carlos de la Rapita, Espanha	Superenchimento	propileno	25	211
10.01.82	Spencer, Oklahoma	Superenchimento	água	0.3	7
12.07.83	Reserve, Los Angeles	Reação descontrolada	clorobutadieno	1	3
19.11.84	Mexico City, México	Fogo	propano	3000	500
28.01.86	Kennedy Space Center, Flórida	Fogo	hidrogênio	115	7

Fonte: Adaptado de HADDAD (2009)

A Tabela 3 destaca o acidente da REDUC ocorrido no Rio de Janeiro que culminou com 37 vítimas fatais. Dentre elas, em sua maioria, equipes da Brigada de Incêndio que tentavam conter o desastre. Contudo, como quase toda explosão, o BLEVE não dá indícios de quando ocorrerá, isto é, sua ação é súbita não havendo assim tempo de reação tanto para as equipes de resposta (como no caso citado) quanto para a comunidade. As atitudes a serem tomadas nesta ocasião devem ser as mais defensivas possíveis, isto é, a tentativa de combater um incêndio atingindo um reservatório contendo líquido ou gás liquefeito, deve ser minuciosamente avaliada quanto a pertinência da ação, justamente pela possível ocorrência de ruptura e consequente danos às equipes de emergência. A ação mais sensata, dependendo da gravidade do incêndio, tempo de exposição ao fogo ou impacto de uma colisão, será a de não combater o fogo, mas sim promover o isolamento da área e evacuação de pessoas em um raio aceitável. Segundo Haddad (2009), em acidente em vasos de 20 toneladas e pressurizados contendo gás inflamável liquefeito, sugere-se uma distância de 1 km ou mais de raio de isolamento.

Em virtude deste poder de destruição, associando uma explosão vigorosa e um incêndio dinâmico em curto espaço de tempo, o BLEVE encontra-se como um dos piores eventos que podem ocorrer na atividade industrial.

III. ESTUDO DE CASO DE ACIDENTES ENVOLVENDO GLP

De modo a ilustrar a importância da segurança de processos, não só no processamento de GLP, mas também na indústria petroquímica como um todo, além de reafirmar a relevância deste trabalho, foi feito um estudo de caso dos principais acidentes que ocorreram na indústria do petróleo envolvendo o GLP, apresentando-se, em seguida, as lições aprendidas e melhorias adotadas após cada um dos ocorridos.

Dos três acidentes apresentados, apenas um não ocorreu durante a drenagem de água das esferas. Entretanto, julgou-se válido seu estudo, uma vez que permitiria ilustrar as dimensões de tempo que desencadeiam um acidente, assim como a importância de ações de contenção rápidas.

III.1 Desastre de San Juanico, México

III.1.1 Terminal de abastecimento

O local onde ocorreu o acidente foi um terminal de armazenamento e distribuição de gás liquefeito de petróleo (GPL) pertencente à empresa multinacional Petróleos Mexicanos (PEMEX). A instalação se situava no México, na cidade de San Juan de Ixhuatepec, localizada próxima à Cidade do México. O estabelecimento era utilizado para distribuição deste produto que era recebido de três refinarias diferentes (FLORIDO, 2003).

A fábrica havia sido construída segundo o código API Design (*American Petroleum Institute*) de projeto de recipientes e vasos de pressão, sendo que muitos dos equipamentos instalados tinham sido enviados diretamente dos Estados Unidos da América.

O terminal era composto por 54 unidades de armazenamento de GLP: 6 tanques esféricos (com capacidades que variavam entre 1500 e 2400m³) e 48 cilindros de diferentes capacidades (FLORIDO, 2003).

III.1.2 O acidente

O acidente em San Juanico foi um desastre industrial causado por uma série de explosões nas esferas de armazenamento de GPL em 19 de novembro de 1984 (UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA, 2011).

As explosões consumiram aproximadamente 12.000m^3 de combustível (o que equivale a 6.500 toneladas usando uma densidade de 560kg/m^3 e representa um terço do abastecimento de gás liquefeito de petróleo da Cidade do México), destruindo as instalações locais e causando a devastação de toda a cidade de San Juan Ixhuatepec que se localizava a não mais de 300m do terminal de armazenamento. As explosões causaram também um grande incêndio com chamas de mais de 200m de altura gerando uma radiação térmica de tal magnitude que apenas 2% dos corpos encontrados puderam ser reconhecidos (FLORIDO, 2003).

Esse acidente foi um dos mais mortais desastres industriais da história mundial, registrando a fatalidade de aproximadamente 600 pessoas sendo que outros milhares sofreram queimaduras graves.

III.1.3 Sequência de eventos

A descrição apresentada a seguir foi retirada do “Reporte de Accidente de San Juan Ixhuatepec”, um relatório acerca do desastre realizado na Universidade de Zaragoza, Espanha.

O evento que deflagrou o acidente foi a ruptura de uma tubulação de 20cm de diâmetro, que transportava GLP das refinarias para a instalação de armazenamento de San Juanico, e se localizava próxima a um dos parques de esferas. A ruptura ocorreu provavelmente devido ao enchimento excessivo dos tanques e da sobrepressão na linha de transporte por retorno. Não se encontrou a causa para o mal funcionamento das válvulas de alívio dos tanques no momento em que eles começaram a ter seu nível aumentado de forma perigosa.

O vazamento de GLP continuou por cerca de 5 a 10 minutos provocando a formação de uma grande nuvem de vapor inflamável de aproximadamente 200m por 150m que entrou em ignição a uma distância de 100m do ponto de fuga, provavelmente devido a uma tocha acesa ao nível do solo. O vento estava fraco na localidade com velocidade de 0,4 m/s para o sudoeste, o que contribuiu para o acidente uma vez que evitou uma rápida dispersão da nuvem.

O UVCE (Explosão de Nuvem de Vapor Não Confinada) gerou um incêndio de grandes proporções que atingiu primeiramente 10 habitações e, 12 minutos depois, uma das esferas menores se incendiou gerando uma bola de fogo de aproximadamente 300m de diâmetro. Posteriormente, outras 4 esferas e 15 cilindros provocaram BLEVEs sucessivos por cerca de uma hora e meia. Todas as explosões foram registradas pelo sismógrafo da Universidade da Cidade do México.

O relatório oficial avaliou os danos provocados pelo efeito de sobrepressão gerado pela sequência de explosões. Concluiu-se que os estragos por ondas de pressão não foram muito graves e que os danos do primeiro UVCE não foram a principal causa dos estragos mais severos e sim o segundo BLEVE.

A Tabela 4 apresenta a sequência de eventos que provocou o desastre.

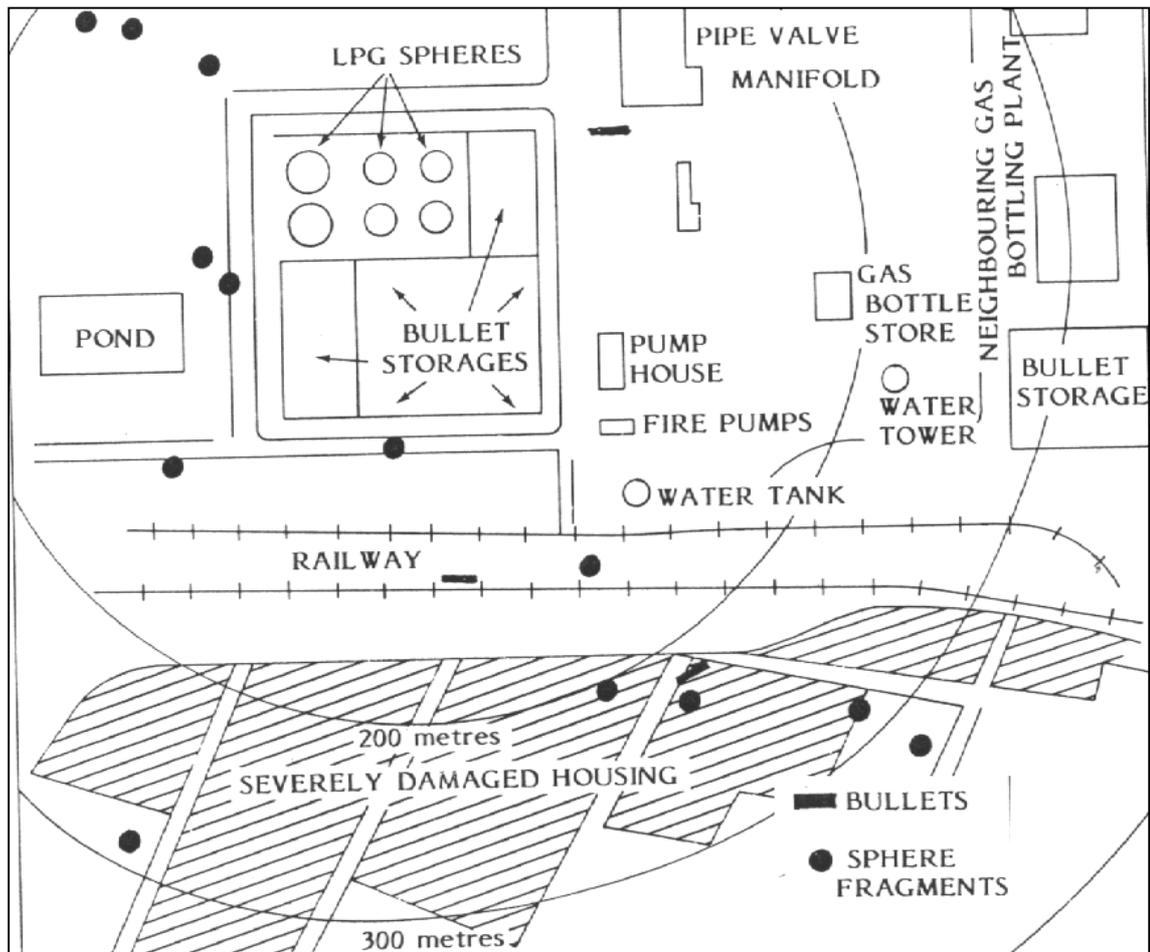
Tabela 4: Cronologia do acidente

Horário	Sequência de eventos
05h30min	Ruptura da tubulação de 20 cm.
05h40min	Ignição da nuvem gerada seguida de incêndio.
05h45min	Primeiro BLEVE de uma esfera e chamada do corpo de bombeiros.
05h46min	Segundo BLEVE de esfera.
06h00min	Alerta da polícia para cortar tráfego.
07h01min	Última explosão registrada pelo sismógrafo.
07h30min	BLEVE's de pequenos cilindros.
08h00min	Iniciam-se os trabalhos de resgate.
11h00min	Última explosão de unidades menores.
12h00min- 18h00min	Continuam os trabalhos de resgate
23h00min	Extinção do último incêndio em esfera.

Fonte: Adaptado de “Reporte de Accidente de San Juan Ixhuatepec”

Apenas 4 dos 54 depósitos originais da planta permaneceram integros. Registra-se que um dos cilindros foi lançado a quase 1.200m de distância e outros 11 foram deslocados mais de 100m. Fragmentos dos 4 tanques esféricos menores apareceram a mais de 400m de distância, como observado na Figura 9.

O dano aos edifícios que se localizavam no exterior do terminal atingiu grandes proporções e praticamente todas as construções em um raio de 300m foram destruídas. Também houve explosões no interior das casas e muitas pessoas sofreram queimaduras graves por gotas incandescentes de GLP. Como saldo final, mais de 500 pessoas



morreram, mais de 7.000 saíram feridas e a planta foi completamente destruída.

Figura 9: Planta de dimensões do acidente

Fonte: Adaptado de PUIATTI, 2011

III.1.4 O que se aprendeu

Um fato que poderia ter limitado as dimensões do desastre seria a existência de um sistema de detecção de gases e da possibilidade de se isolar termicamente os tanques. Como a planta não apresentava sistemas de detecção de gás, só se percebeu que havia algo de errado quando ocorreu a primeira explosão, dessa forma, as devidas medidas de contenção foram tomadas tarde demais (UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA, 2011).

O terminal de armazenamento carecia também de planejamento em caso de emergência. Um agravante significativo para o desastre foi o caos gerado pelo trânsito de veículos durante a evacuação que impediu o acesso correto à área pelas equipes de resgate de emergência (FLORIDO, 2003).

Outro fator determinante para a catástrofe foi a distribuição inadequada dos equipamentos e baixa qualidade dos sistemas de proteção do parque de armazenamento de GLP. A destruição quase total das instalações ocorreu devido a falhas nos sistemas de proteção dos depósitos, incluindo a distribuição adequada, sistemas de isolamento de emergência e cortinas de água de resfriamento. Além disso, os suportes das esferas e cilindros não foram termicamente protegidos contra fogo (UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA, 2011).

O acidente também mostrou que as explosões BLEVE representam um sério risco de danos às pessoas, instalações e meio ambiente. Dessa forma, forneceu informações valiosas para o estudo deste tipo de explosão.

Além disso, como o grande número de mortos e feridos teve sua origem na proximidade entre as habitações e a instalação de armazenamento, passou a existir uma preocupação maior com relação à localização de instalações que apresentem riscos de acidentes graves. O número de habitações nos arredores da planta de San Juanico cresceu fora de controle apesar da construção do terminal avançar (FLORIDO, 2003).

III.2 Acidente em Feyzin, França

III.2.1 A refinaria

A refinaria localizava-se perto da cidade de Feyzin, cerca de 10 km ao sul de Lyon. Ela empregava 250 funcionários e sua capacidade de processamento era de cerca de dois milhões de toneladas de petróleo bruto por ano. As principais unidades da refinaria ficavam localizadas próximas a uma estrada local. As áreas de armazenamento estavam situadas ao sul de um muro que fazia fronteira com uma via principal, como apresentado na Figura 10 (ICChemE, 1987).

A refinaria era composta por:

- 4 esferas de pressão utilizadas para tacagem de propano (1200 m³);
- 4 esferas de pressão utilizadas para tacagem de butano (2000 m³);
- 2 vasos de pressão cilíndricos utilizados para o propano e o butano (150 m³);

- 10 tanques de teto flutuante utilizados para o armazenamento de gasolina e querosene (2500 m³ e 6500 m³).

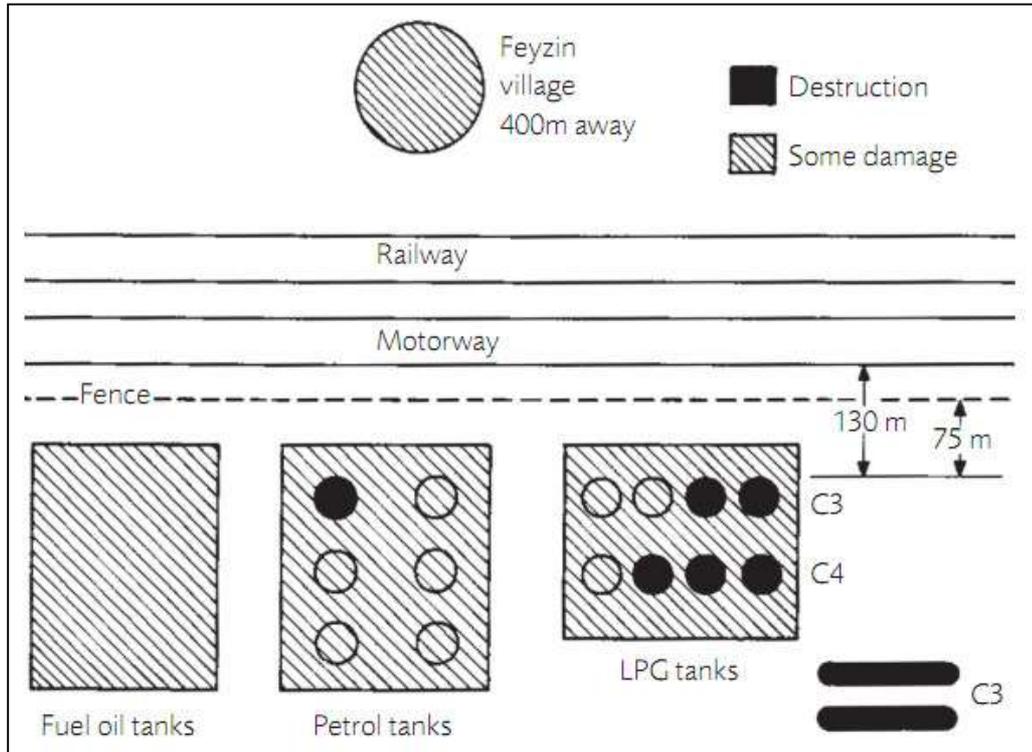


Figura 10: Planta de arranjo geral

Fonte: Adaptado de IChemE, 1987

As esferas de armazenamento de GLP estavam a aproximadamente 450m de distância da unidade mais próxima de refino e a cerca de 300m das casas da cidade de Feyzin. A menor distância entre uma esfera de GLP e a auto-estrada era de 42,4m e o espaçamento entre as esferas variava entre 11,3m e 0,44m (HSE, 2011). No Brasil essas distâncias seriam consideradas inadequadas atualmente, pois violam o item 20.3.8.2 da Norma Regulamentadora 20 (Ministério do Trabalho e Emprego). A NR-20 estabelece que, se tratando de GLP, “Recipientes acima de 8.000 (oito mil) litros deverão estar distanciados entre si de no mínimo 1,50m (um metro e cinquenta centímetros)”.

III.2.2 O acidente

Em 04 de janeiro de 1966, um incêndio ocorreu na refinaria matando 18 pessoas, ferindo 81 e causando graves danos às construções. Um vazamento de GLP ocorreu quando um operador estava realizando um procedimento de drenagem de uma esfera de 1200m³ de propano para posterior amostragem do seu conteúdo. A nuvem de vapor de propano propagou-se, até ser inflamada por um carro em uma estrada adjacente. A poça de propano, formada na base da esfera, também se inflamou. A esfera ficou então envolta por chamas. O equipamento foi superaquecido e acabou por ocorrer um BLEVE.

O BLEVE resultou em uma bola de fogo que matou e feriu bombeiros e civis. Projéteis dessa esfera danificaram os suportes de uma segunda esfera que, mais tarde, também provocou um BLEVE iniciando a sequência de explosões. Uma série de tanques de óleo diesel e petróleo bruto também pegaram fogo. O desastre levou 48 horas para ser controlado (LA CATASTROPHE DE FEYZIN, 2011).

III.2.3 O procedimento de amostragem

Por motivo de controle de qualidade, amostras eram coletadas das esferas com certa frequência. Havia um procedimento colocado em prática desde 04 de março de 1965 que foi elaborado devido a problemas de congelamento de válvula provocados pela formação de gelo e hidrato de propano, que haviam ocorrido em dois acidentes anteriores. O procedimento, demonstrado na Figura 11 era (ICHEME, 1987):

- Utilizar uma chave de válvula na operação das válvulas localizadas na descarga da esfera;
- Abrir totalmente a válvula superior mais próxima à esfera;
- Ajustar a vazão de descarga operando a válvula inferior de 2" (para drenagem) ou a válvula de 3/4" (para amostragem).

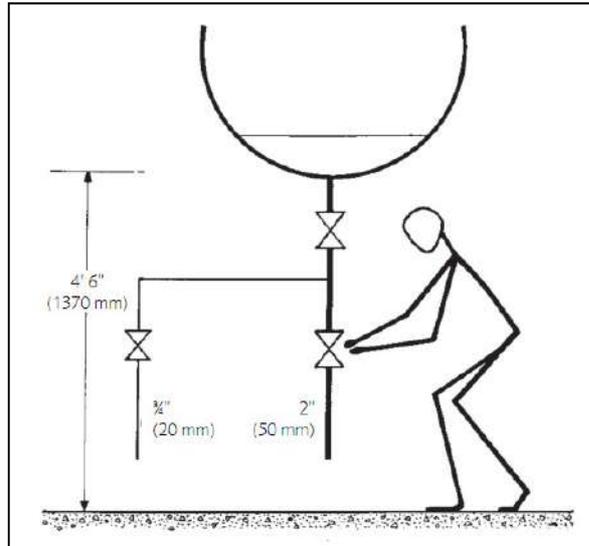


Figura 11: Procedimento de amostragem

Fonte: Adaptado de IChemE, 1987

Este procedimento foi projetado de modo que o efeito de resfriamento ocorresse na válvula inferior, deixando a válvula superior livre de congelamento.

III.2.4 A sequência de eventos

A descrição apresentada a seguir foi retirada de um Boletim de Prevenção de Perdas emitido pela Institution of Chemical Engineers (IChemE), uma organização composta por engenheiros químicos e de processo, fundada em 1922, no Reino Unido.

O acidente teve seu início quando uma amostra foi sendo retirada da esfera nº443 para controle de qualidade após uma correção que tinha sido feita devido à constatação de um maior teor de etano na esfera. No início do turno das 06h00min em 04 de janeiro de 1966, uma equipe formada por um operador, um bombeiro e um técnico de laboratório foi de caminhão até a esfera nº 443 para colher a amostra. Entretanto, o operador da planta abriu as válvulas na ordem inversa àquela prevista nas instruções.

Primeiro, ele abriu a válvula inferior (de 2”), que leva à atmosfera, quase completamente, e então abriu ligeiramente a válvula superior para ajustar a vazão de esvaziamento. Uma pequena quantidade de solução de soda cáustica (proveniente do processamento do petróleo) saiu, seguida por um pouco de gás. O operador fechou a válvula e abriu-a novamente. Algumas gotas surgiram e de repente o fluxo foi interrompido, provavelmente devido à formação de gelo ou hidrato de propano. Ele, então, abriu totalmente a válvula superior e algo como uma deflagração foi ouvida quando o que quer que tenha

entupido a válvula foi liberado. Um jato muito forte de propano espirrou sobre o operador que sofreu queimaduras no rosto e antebraço devido ao frio. Ao cair para trás, ele arrancou parcialmente a chave que era usada para manusear a válvula. O bombeiro, ao constatar o vazamento de propano, ligou o abastecimento de água aos sprays de dilúvio para a esfera. O operador e o bombeiro tentaram, em seguida, reposicionar a chave da válvula para que fosse possível fechá-la, porém sem sucesso.

Eram aproximadamente 06h40min quando os três trabalhadores seguiram a pé para procurar ajuda e soar o alarme que se encontrava a cerca de 800 m de distância na casa de bombas. Aparentemente, eles tinham medo de usar o telefone na área da esfera ou dar a partida no caminhão e conseqüentemente inflamar o gás que havia escapado, porém essa demora contribuiu para o escalonamento do acidente. Por volta das 06h55min, o alarme foi dado.

Às 07h10min, os primeiros bombeiros da refinaria chegaram com o caminhão de combate a incêndio e um caminhão de pó químico seco (substância também utilizada no combate às chamas) e eles tentaram em vão fechar as válvulas. A esta altura, uma camada de "neve" de propano estava se formando na área da esfera e a nuvem de gás se espalhava em todas as direções. A refinaria tinha um plano de emergência bem formulado e o tráfego foi interrompido nas auto-estradas adjacentes.

Segundo o Boletim de Prevenção de Perdas, uma estrada secundária não foi fechada a tempo e um carro entrou na nuvem de gás, porém parou. O motorista saiu e começou a caminhar ao longo da estrada. Neste ponto, a nuvem de gás foi inflamada, aparentemente devido a um defeito elétrico na lanterna traseira direita, de acordo com a perícia, e o motorista foi pego na explosão e sofreu queimaduras fatais. Eram aproximadamente 07h15min. O fogo viajou de volta à esfera em questão de segundos, e inflamou o propano que vazava debaixo e em torno da esfera nº 443, conforme Figura 12, resultando em chamas de alturas de até 60m.

Às 07h30min, foi feita uma tentativa por parte dos bombeiros da refinaria e alguns outros funcionários para apagar o fogo na esfera utilizando pó químico seco. Eles estavam quase conseguindo, porém a tentativa não foi bem sucedida, pois as 1,5 toneladas de pó químico seco disponíveis foram esgotadas. Pouco depois, espuma foi aplicada à esfera (outra estratégia de combate a incêndio que visa impedir o contato entre o oxigênio e o combustível), porém mais uma vez sem sucesso. Além disso, o sistema de dilúvio nas esferas restantes foi ativado. Entre 07h30min e 07h45min, companhias municipais de combate ao fogo chegaram e acoplaram suas mangueiras ao sistema de hidrantes da refinaria. Esta

demanda excedeu a capacidade do sistema de bombeamento que por si só já não era suficiente para manter o fluxo de água constante em todas as oito esferas de uma só vez. Por esse motivo, água foi bombeada a partir do canal a oeste para o combate ao incêndio.

Às 07h45min, a válvula de alívio de 4” de diâmetro da esfera se abriu e o gás imediatamente se incendiou na forma de um jato vertical de chama acima da esfera.

Por volta das 08h30min, a água bombeada do canal tornou-se disponível e cerca de 15 mangueiras entraram em funcionamento. Estas foram direcionadas para esferas, tanques e trechos de tubulação expostos à radiação térmica, com praticamente nenhuma sendo usada na esfera de nº443. Neste momento, havia cerca de 150 bombeiros, funcionários da refinaria e outros voluntários nas proximidades da área de armazenamento das esfera.



Figura 12: Chamas na esfera nº 443

Fonte: Adaptado de PUIATTI, 2011

A opinião generalizada era de que o sistema de dilúvio da esfera 443 e a válvula de alívio seriam capazes de evitar uma explosão desta esfera, que poderia ocorrer a partir da exposição ao fogo circundante. Portanto, a estratégia adotada inicialmente foi resfriar o equipamento ao redor para evitar que o fogo se espalhasse.

Porém, devido a intensidade das chamas, não foi isso que ocorreu. Por volta das 08h40min, a esfera 443 se rompeu repentinamente projetando 5 grandes fragmentos em várias direções. Aproximadamente 340 m³ de propano líquido foram liberados instantaneamente e se vaporizaram produzindo uma enorme bola de fogo e uma nuvem de cogumelo ascendente, caracterizando um BLEVE. A explosão matou ou feriu mais de 100

pessoas que estavam nas proximidades e, portanto, uma operação teve então de ser montada para evacuar os feridos da área.

Um fragmento da esfera derrubou os suportes da esfera de nº 442 que continha 857m³ de propano. Outro fragmento arranhou uma terceira esfera contendo 1030m³ de butano, enquanto mais um fragmento foi lançado 240m ao sul cortando toda a tubulação ligando a área de refino à de armazenagem. Um outro fragmento rompeu um trecho de tubulação perto de 4 tanques de teto flutuante iniciando incêndios nesta área.

Às 08h55min, o combate a incêndio na área de armazenamento foi abandonada. Às 09h30min, a esfera 442 explodiu e a esfera 441 esvaziou-se através de tubulação quebrada, aumentando a intensidade do fogo. Três outras esferas de butano se romperam com grandes rachaduras em suas seções superiores, porém sem lançar fragmentos. Além do incêndio na área dos 4 tanques de teto flutuante a cerca de 30m de distância, o fogo também se espalhou para um outro tanque a 75m de distância e dois vasos de pressão horizontais de GLP foram incendiados.

O combate a incêndio foi retomado por volta das 17h00min e continuou durante 48 horas até que as três esferas que ainda estavam intactas e cheias de butano e propano fossem resfriadas adequadamente.

III.2.5 O que se aprendeu

O desastre de Feyzin em 1966 foi um dos piores acidentes ocorridos em plantas petroquímicas na Europa Ocidental. Desde então, muitos tanques pressurizados que continham gases liquefeitos sofreram BLEVE's e, por isso, os riscos agora são mais bem compreendidos e esferas de armazenamento são protegidas de imersão em chamas através de mudanças no projeto (HSE, 2011).

No entanto, muitos bombeiros foram mortos tentando controlar incêndios de grandes dimensões o que provocou o surgimento de uma nova filosofia de segurança. A nova recomendação vigente no Brasil, por exemplo, é para evacuar a área e se abrigar até que o material seja inteiramente consumido (Curso de Instrução Inicial de Bombeiro, 2011). BLEVE's produzem intensa radiação térmica a partir da bola de fogo que possui um alcance muito grande. Portanto, a evacuação é vital para garantir a segurança de funcionários e civis.

Além disso, alguns fatores que contribuíram para aumentar as dimensões do acidente devem ser minimizados a todo custo. Como exemplo cita-se: o tempo para acionar o alarme

após o início do vazamento; o atraso na chegada dos bombeiros da refinaria (10 minutos para o primeiro bombeiro e 50 minutos para a força total que chegou cerca de 30 minutos após a força municipal); e o controle de veículos nos arredores, que representam fontes de ignição em potencial (LA CATASTROPHE DE FEYZIN, 2011).

III.3 Acidente na REDUC, Brasil

III.3.1 A refinaria

A Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) foi a primeira a ser construída pela Petrobras. Ela foi inaugurada, em 1961, pelo ex-presidente Juscelino Kubitschek e está localizada no distrito de Campos Elísios, Duque de Caxias.

A REDUC ocupa uma área de aproximadamente 13km² sendo responsável pela comercialização de um total de 52 produtos, dentre estes óleos básicos para lubrificantes, diesel, gasolina, GLP, nafta, querosene de aviação, parafinas, óleo combustível e aguarrás (ARAÚJO, 2001). O parque de esferas é ilustrado pela Figura 13.

A refinaria se divide em uma série de unidades de processamento que compõem o esquema de refino. Dentre as unidades operacionais desta refinaria, destacam-se: unidades de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado, Desaromatização a Furfural, Geração de Hidrogênio, três conjuntos de unidade de Destilação Atmosférica e a Vácuo, uma de Tratamento Cáustico de Nafta, unidades de Reforma Catalítica, Hidrocraqueamento Catalítico, seis de Hidrotratamento (de óleos básicos, parafinas, querosene de aviação e diesel), duas de Desasfaltação a Propano, além de outras unidades de processamento e tratamento de derivados. A REDUC conta também, desde 2008, com uma Unidade de Coqueamento Retardado, que é responsável pelo processamento de matéria-prima pesada, como resíduo da destilação a vácuo, convertendo-a em produtos nobres, como o diesel e nafta, além de produzir o coque (ARAÚJO, 2001).



Figura 13: Parque de esferas da REDUC

Fonte: Adaptado de ALBERTO, 2011

A REDUC está atualmente fazendo investimentos na área de produção de gás natural, construindo novas unidades para atender à demanda na região Sudeste do Brasil. Junto com estas unidades, também estão previstos a construção de unidades de Dessulfurização de Nafta Craqueada e investimentos em unidades de controle de emissão de poluentes e preservação ambiental, como a recuperação de enxofre e tratamento de águas ácidas.

Além disso, foi também a primeira refinaria da Petrobras a produzir o óleo diesel S-50 no Brasil. Este novo produto possui 90% menos enxofre que o diesel S-500 que era o combustível anteriormente utilizado para alimentação das frotas de ônibus das regiões metropolitanas (PETRÓLEO LUSÓFONO, 2011).

III.3.2 O acidente

A descrição apresentada a seguir foi retirada de um depoimento fornecido pelo engenheiro de segurança da Petrobras, Fernando Brasil, que implementou e participou de todos os programas iniciais de segurança de processos da empresa.

No dia 30 de março de 1972, ocorreu um acidente causado por uma sequência de eventos que teve seu início pouco antes da troca de turno dos funcionários realizada à meia-noite. O acidente ocorreu no parque de esferas de GLP da refinaria. As esferas de GLP da REDUC possuíam uma capacidade de 1200 toneladas.

Nesses tanques esféricos que armazenam GLP a alta pressão, ocorre também a formação de uma camada de água condensada devido ao processo de compressão ao qual o gás é submetido para que ele passe ao estado líquido e possa, então, ser armazenado. Devido à maior densidade, a fração de água acumula-se no fundo da esfera.

Na época do acidente, havia dois trechos de tubulação que saíam da parte inferior da esfera: um usado para a saída de GLP e outro para a drenagem de água, que deveria ser removida para atender as especificações do produto, sendo que cada um dos trechos de tubulação contava com apenas uma válvula.

O procedimento convencional a ser realizado naquela noite era o funcionário conectar uma mangueira na válvula de retirada de água, posicionar essa mangueira em um poço que estivesse próximo e então retornar para abrir a válvula. Como a quantidade de água formada durante a compressão é conhecida, assim como a vazão de drenagem, é possível estimar o tempo necessário para que a água seja retirada da esfera. Durante esse tempo o funcionário deveria ficar no local, acompanhando o processo.

Por algum motivo nunca esclarecido, o operador não retornou para fechar a válvula de saída de água. Desse modo, toda a água foi retirada e começou a vaziar GLP. A rápida decompressão do GLP baixou a temperatura da linha, congelando a válvula. O funcionário, ao retornar, não conseguiu mais fechar a válvula congelada.

A Brigada de Emergência da empresa foi acionada e tentou usar a linha de vapor disponível para descongelar a válvula e então fechá-la, mas não teve sucesso.

O vazamento de gás durou aproximadamente 01h30min e como resultado, formou-se uma grande e densa nuvem de propano e butano sobre todo o terreno próximo. Em certo ponto, a nuvem encontrou uma fonte de ignição que causou a sua detonação, provocando uma explosão do tipo flash. Essa explosão não foi fatal, embora tenha causado queimaduras leves em alguns membros da brigada de incêndio que já atuavam no local. Porém, a explosão iniciou um incêndio na saída de gás, formando uma labareda que tocava a esfera, aquecendo-a. Incêndios deste tipo, conhecidos como “*jet-fire*”, possuem elevado poder calorífico.

O incêndio começou a ser combatido com ajuda também da brigada de incêndio de uma empresa vizinha. Complementarmente, a brigada da Petrobras teve apoio do turno seguinte, que chegou à meia noite. Em caso de emergência a troca de turno é feita no local da ocorrência, e o turno anterior não foi embora, continuando a colaborar para combater o incêndio. Contudo, este fato acabou por contribuir para elevar o número de vítimas do acidente.

Após quase duas horas de incêndio, ocorreu o BLEVE da esfera que estava em chamas, lançando fragmentos sobre as demais esferas e iniciando, dessa forma, a seqüência de explosões que terminou por causar a destruição total do parque de esferas, ilustrado pela

Figura 14, e provocou a morte de inúmeros funcionários envolvidos na ação de combate ao fogo.



Figura 14: Parque da REDUC após o acidente

Fonte: Adaptado de PUIATTI, 2011

Fragmentos da esfera foram encontrados a mais de 800m de distância do parque, como visto na Figura 15.



Figura 15: Fragmento de uma das esferas de GLP

Fonte: Adaptado de PUIATTI, 2011

III.3.3 O que mudou

Conforme visto, o acidente da REDUC não foi o único. Problemas semelhantes aconteceram em outras plantas industriais, como o caso francês descrito anteriormente, Embora a tarefa de remover a água continue existindo, algumas melhorias foram empregadas.

O piso sob as esferas agora é cimentado e possui inclinação para evitar o acúmulo de GLP embaixo da esfera em caso de vazamento. O acúmulo poderia provocar um incêndio em poça que aqueceria demasiadamente a esfera (POSSEBON, 2006).

Além disso, segundo o engenheiro de segurança da Petrobras, Fernando Brasil, as esferas contam agora com uma única tubulação de saída que se divide, sendo que um dos trechos derivados é utilizado para a retirada de GLP e o outro para a drenagem de água. A tubulação imediatamente na descarga da esfera apresenta duas válvulas após as quais existe um acumulador onde a tubulação se divide: o trecho que deriva da parte superior do acumulador é usado para o escoamento de GLP e possui uma válvula de retenção; enquanto que o trecho que deriva da parte de baixo é utilizado para a drenagem de água e apresenta duas válvulas, sistema conhecido como duplo bloqueio, conforme Figura 16.

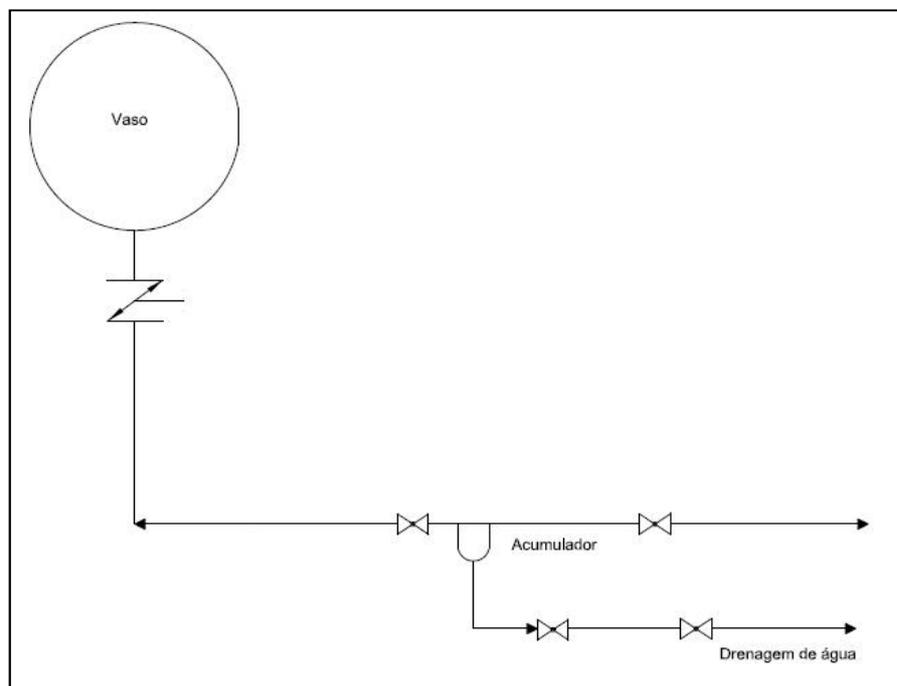


Figura 16: Diagrama de tubulação para a drenagem de água

Fonte: Produzido pelos próprios autores

De acordo com o engenheiro, o acionamento da válvula imediatamente na saída da esfera é remoto, feito a partir da sala de controle, tornando-se assim mais ágil. O afastamento físico entre o ponto de drenagem e esta válvula visa evitar que, mesmo que uma das válvulas de bloqueio congele, a válvula de acionamento remoto ainda possa ser fechada. A válvula também conta com um fusível termo-sensível, que fecha caso a temperatura externa aumente.

Disponibilizou-se também o uso de vapor proveniente de estações de serviço para o descongelamento das válvulas. Além disso, passou-se a utilizar uma bomba para injeção de água na tubulação que normalmente serve para retirar o GLP da esfera. Assim, em caso de incêndio é possível injetar água dentro da esfera através dessa tubulação. A esfera conta também com aspersão de água através de sistema de dilúvio, que em alguns casos poderia evitar o superaquecimento do casco e o seu rompimento (POSSEBON, 2006).

Além disso, segundo o gerente de SMS da REDUC, a gerência da Transferência e Estocagem da refinaria vem desenvolvendo um projeto de drenagem fechada das esferas de GLP. Esse sistema eliminaria a liberação de gás para a atmosfera durante a drenagem das esferas e também na amostragem. O projeto consiste na interligação das linhas de dreno das esferas a um vaso, que será ligado pela parte superior à linha de flare (para onde irá o GLP proveniente das drenagens) e será ligado pela parte inferior a um dreno para escoamento da água (SINDIPETRO CAXIAS, 2010).

IV. METODOLOGIA

Como discutido anteriormente neste texto, o procedimento de drenagem das águas das esferas pode acarretar acidentes graves como foi o caso da REDUC e de Feyzin. Caso haja algum imprevisto durante o procedimento e a válvula não for fechada antes que comece a sair GLP, o vazamento dessa mistura de hidrocarbonetos pode ocasionar a formação de uma densa nuvem de vapor inflamável. Ao encontrar uma fonte de ignição, essa nuvem pode provocar acidentes de grande magnitude.

De forma a propor soluções eficientes e seguras para o procedimento de drenagem da água das esferas de GLP, é necessário conhecer melhor o que ocorre durante esse processo. Para isso, utilizou-se o programa de simulação de processos químicos e petroquímicos, UniSim® Design, com o objetivo de simular a retirada de água das esferas e avaliar as mudanças que ocorrem em determinadas propriedades do sistema.

Para reproduzir no software o processo de drenagem das esferas, foi necessário seguir algumas etapas até chegar ao resultado esperado. São elas:

- Criar a lista de componentes, o pacote de fluido e o cenário a ser simulado;
- Inserir as especificações dos equipamentos e das correntes do processo e executar a simulação em modo estacionário;
- Inserir as especificações necessárias e executar a simulação em modo dinâmico;
- Montar, especificar e simular o sistema com a malha de controle.

O passo a passo da implementação do modelo e da simulação no UniSim® Design será aqui apresentado, por se considerar instrutivo tanto para a reprodução dos testes aqui realizados como para futuras implementações. Anteriormente às explicações de cada passo da simulação, faz-se necessário uma breve explicação sobre simuladores de processo e graus de liberdade.

IV.1 Simuladores de Processos

Simuladores de processos em geral, e químicos e petroquímicos em particular, consistem em programas computacionais que têm como objetivo reproduzir o comportamento de um determinado processo, dadas algumas condições essenciais de operação. Possuem banco de dados interno com informações sobre modelos utilizados para dimensionar e

modelar equipamentos, e para calcular dados termodinâmicos de substâncias e misturas. Contam também com um ambiente de programação, onde é possível especificar novos modelos, equipamentos e correntes utilizadas no processo. Através do uso desses simuladores é possível obter resultados para diferentes condições de simulação.

Atualmente, a utilização desses simuladores é indispensável para qualquer indústria química de grande porte, pois são ferramentas fundamentais para qualquer análise de processo. Consequentemente, esses softwares são foco de inúmeras pesquisas e desenvolvimentos, com objetivo de melhorar sua precisão e desempenho numérico (NUNES, 2011).

Para utilizar um simulador, seus modelos devem conter todas as equações matemáticas ou seqüências lógicas que representem um equipamento ou fenômeno real (ABUNAHMAN, 2011). O modelo deve ser capaz de gerar saídas a partir de dados de entrada, reproduzindo o comportamento observado nas instalações industriais reais. Cabe ao usuário, fornecer os valores de entradas usados na simulação.

Há no mercado diversos tipos de simuladores para plantas químicas e petroquímicas, possibilitando atender uma grande e variada demanda. Entre os mais utilizados podem-se citar: Hysys® da AspenTech®, UniSim® Design da Honeywell® e EMSO®. Para as simulações realizadas no presente trabalho utilizou-se o simulador de processos UniSim® Design .

IV.1.1 UniSim® Design

O UniSim® Design é uma poderosa ferramenta desenvolvida pela Honeywell® , que permite ao usuário modelar um processo químico de forma rápida e intuitiva. Este programa possui um enorme banco de dados com vários modelos de gases e misturas e permite criar simulações estáticas e dinâmicas. É bastante utilizado para análise de projetos em engenharia química, principalmente na área de petróleo e gás. Neste âmbito, podem-se citar os seguintes trabalhos:

- “*Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO₂ capture*” que estuda a captura de CO₂ por soluções aquosas de amina. O trabalho compara cinco configurações diferentes para absorção/esgotamento utilizando amina, com relação a investimento de capital e consumo de energia (KARIMI; HILLESTAD; SVENDSEN, 2011);

- “*Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process*” que simula a produção de bioetanol a partir do suco e do bagaço da cana-de-açúcar (DIAS et al, 2009);
- “*Thermodynamic Analysis on Post Combustion CO₂ Capture of Natural Gas Fired Power Plant*” simula uma unidade de absorção química para captura de CO₂ em uma planta de gás natural (AMROLLAHI; ERTESVAG; BOLLAND, 2010).

Apesar do grande número de trabalhos utilizando essa ferramenta, pouco é encontrado sobre sua utilização na área de segurança de processos. Portanto, o presente trabalho também propõe o uso desse tipo de ferramenta para analisar acidentes e estudar melhorias para minimizar a ocorrência dos mesmos.

IV.2 Graus de Liberdade

Em um dado sistema, normalmente o número de variáveis (V) é maior do que o número de equações (N), tornando o problema indeterminado. Parte do excesso é consumido pelas especificações (E). A diferença remanescente constitui os Graus de Liberdade do problema (PERLINGEIRO, 2005).

Os Graus de Liberdade de um sistema são definidos por:

$$G = V - (N + E) \quad (IV.1)$$

A consistência do problema pode ser então avaliada a partir dos graus de liberdade, da seguinte forma (PERLINGEIRO, 2005):

- $G < 0$ - o problema é inconsistente e não pode ser resolvido, pois existe um excesso de equações e ou especificações;
- $G = 0$ - o problema é consistente e determinado, admitindo-se uma solução única;
- $G > 0$ - o problema é consistente, porém indeterminado. Neste caso, deve-se especificar G variáveis para que o problema passe a ter solução única.

Analisando os graus de liberdade de uma determinada corrente de processo, tem-se, através do teorema de Duhem (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2004), que um sistema estará

completamente determinado dado o número total de moles de cada componente e mais duas variáveis independentes. Portanto, a equação para o grau de liberdade de uma corrente é:

$$G_{corrente} = N_C + 2 \quad (IV.2)$$

IV.3 Criação da Lista de Componentes, Pacote de Fluido e Cenário a ser Simulado

Inicialmente, deve-se criar um novo caso no simulador. Cria-se então uma lista de componentes que serão utilizados na simulação. No caso em questão, acrescentaram-se à lista os seguintes componentes: propano, n-butano e água. A Figura 17 apresenta a criação da lista de componentes no UniSim® Design.

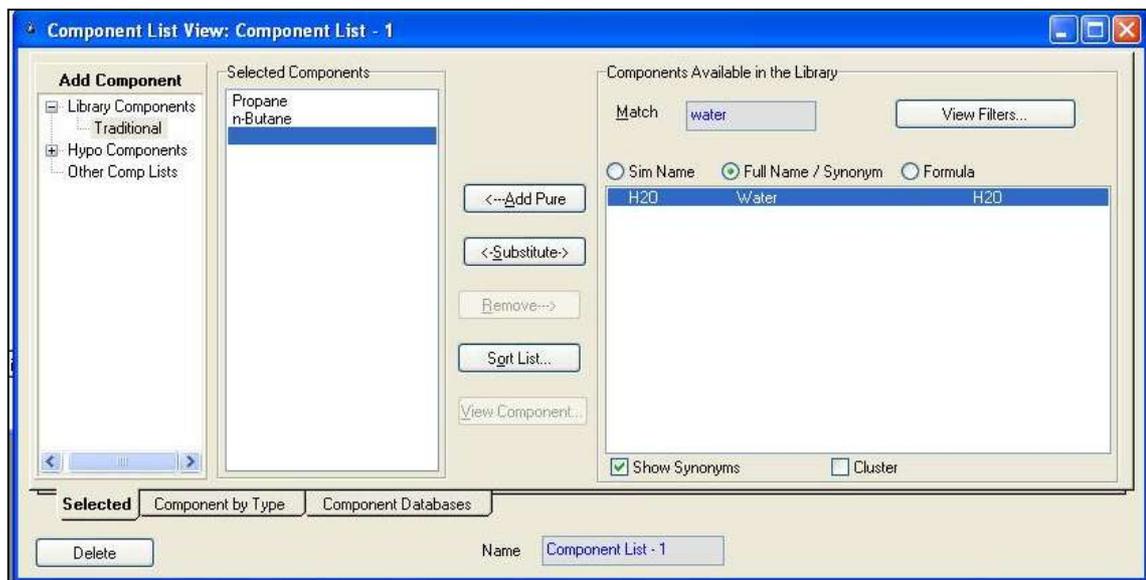


Figura 17: Criação da lista de componentes

Fonte: Produzido pelos próprios autores

O próximo passo é a escolha do pacote de fluido (Figura 18), que é de extrema importância e depende das substâncias a serem utilizadas. É a partir dele que o software define as equações e constantes que serão usadas para calcular todas as propriedades das substâncias, tais como: entalpia, entropia, densidade, parâmetros do equilíbrio líquido-vapor, entre outros. O UniSim® Design oferece diversos pacotes entre equações de estado, equações com coeficiente de atividade, modelos semi-empíricos baseados na equação de Chao Seader e modelos com pressão de vapor (HONEYWELL, 2008).

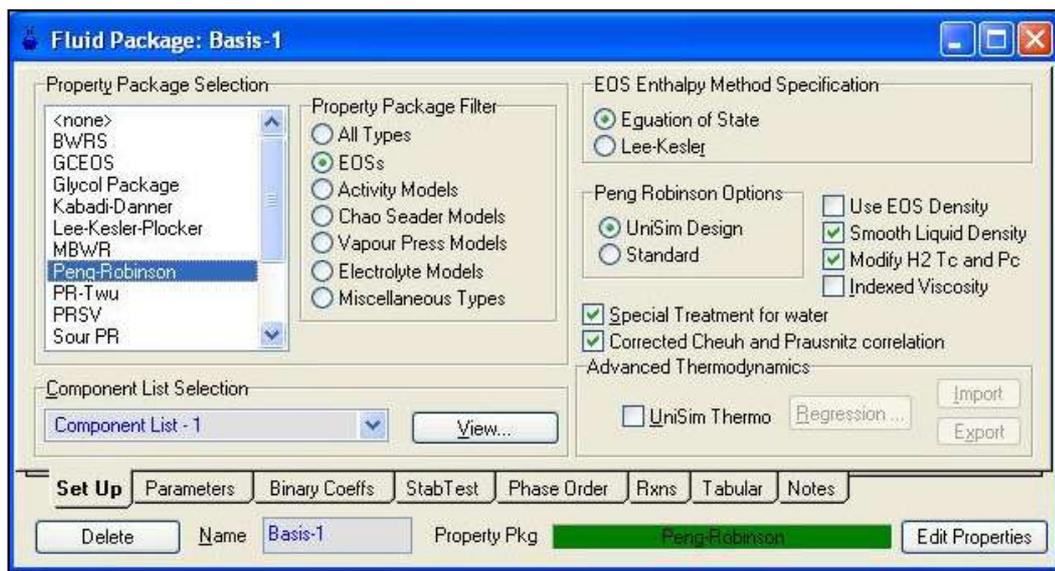


Figura 18: Escolha do pacote de fluido

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Para aplicações com óleo, gás e petroquímicos, a equação de estado de Peng-Robinson é geralmente utilizada (ASPENTECH, 2005). Dessa forma, escolheu-se o pacote de fluido de Peng-Robinson (APÊNDICE A.1) que possui os coeficientes binários apresentados na Figura 19. Com o pacote de fluido escolhido, o programa será capaz de calcular as propriedades das substâncias da lista de componentes e dessa forma realizar os balanços de massa e energia necessários para solução do problema.

O próximo passo é a criação do cenário a ser simulado. Passa-se então ao modo de simulação, onde aparecerá uma janela com o fluxograma de processo ou PFD (*Process Flow Diagram*).

Como mencionado no Capítulo 3, as esferas de GLP atuais possuem uma linha principal de entrada e saída de carga com uma válvula conectada diretamente ao bocal do tanque. Essa tubulação principal possui um acumulador do qual se retira uma linha de drenagem composta por 2 válvulas de bloqueio. Para fins de simulação neste trabalho, foi desconsiderada uma das válvulas de bloqueio na linha de drenagem. Também foi desprezada a perda de carga provocada pela tubulação e pelo acumulador. Dessa forma, a simulação levará em conta apenas a válvula conectada diretamente à esfera e a última válvula de bloqueio da linha de dreno. O fluxograma do processo encontra-se ilustrado na Figura 20.

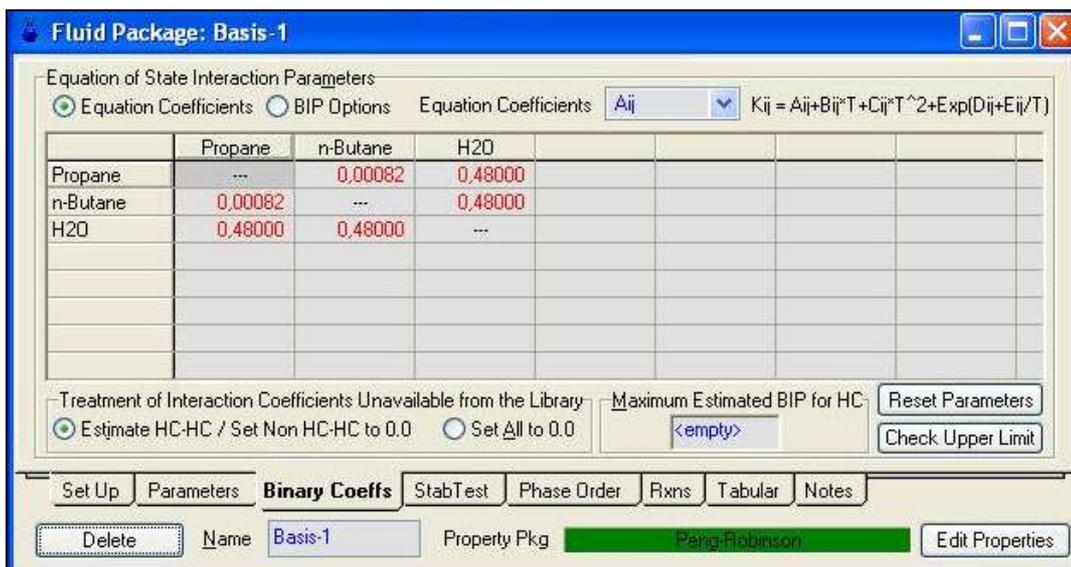


Figura 19: Coeficientes binários de Peng-Robinson

Fonte: Produzido pelos próprios autores

As correntes contendo as substâncias são representadas pelas setas azuis, enquanto as setas vermelhas representam correntes de energia (que não são utilizadas no trabalho em questão).

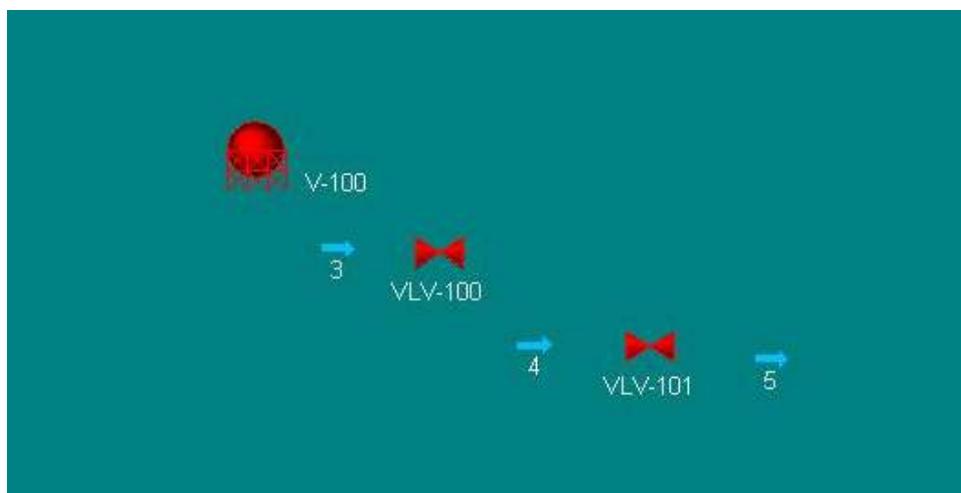


Figura 20: Fluxograma da drenagem

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Entretanto, para executar a simulação em estado estacionário é necessária a criação de uma corrente de entrada e mais uma corrente de saída para o tanque esférico. Isso ocorre uma vez que, no estado estacionário, o software obtém as informações dos componentes, pressão e temperatura da esfera a partir da corrente de entrada. Dessa forma, não é possível realizar a

simulação sem essa corrente. Além disso, a criação da outra corrente de saída é necessária para a realização dos cálculos de balanço de massa do tanque.

O fluxograma utilizado para o regime permanente é apresentado na Figura 21.

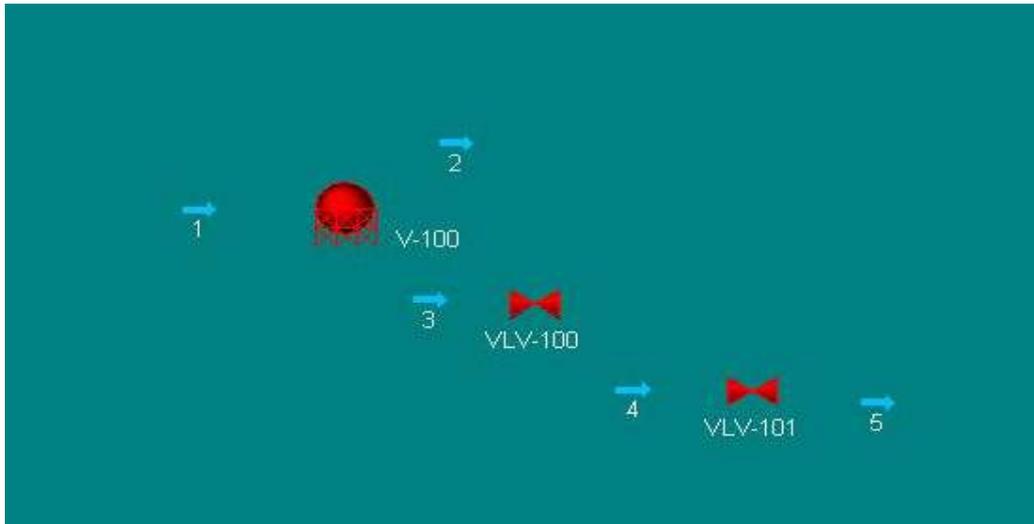


Figura 21: Fluxograma utilizado na simulação estática

Fonte: Produzido pelos próprios autores

A Tabela 5 mostra os elementos utilizados na simulação estática.

Tabela 5: Elementos utilizados na simulação estática

Nome	Definição
1	Corrente de entrada do tanque esférico
2	Corrente de saída de vapor do tanque esférico
3	Corrente de saída de líquido do tanque esférico e de entrada da válvula VLV-100
4	Corrente de saída da válvula VLV-100 e de entrada da válvula VLV-101
5	Corrente de saída da válvula VLV-101
V-100	Tanque esférico de GLP
VLV-100	Válvula da linha principal da esfera
VLV-101	Válvula da linha de drenagem da esfera

IV.4 Especificações e Simulação em Modo Estacionário

Para que o problema de simulação tenha grau de liberdade igual a zero, torna-se necessário especificar algumas variáveis. Apenas após tais especificações, torna-se possível calcular o valor das demais variáveis não especificadas pelo usuário (PERLINGEIRO, 2005).

Analisando o sistema da Figura 21, tem-se que a soma dos graus de liberdade das correntes é igual a 25, uma vez que o sistema apresenta 5 correntes e 3 componentes (N_c).

$$G_{correntes} = 5 \times (N_c + 2) = 5 \times (3 + 2) = 25 \quad (\text{IV.3})$$

Entretanto, não será necessário especificar todas essas variáveis. O sistema possui um tanque, que no UniSim® Design, funciona como um separador líquido-vapor. Com uma corrente de entrada em equilíbrio líquido-vapor, a saída do tanque gera uma corrente de vapor e outra de líquido, ambas com composição de equilíbrio e vazão proporcional à porcentagem de cada fase. Portanto, com a corrente de entrada (corrente 1) totalmente especificada e a queda de pressão através do tanque também, as correntes de saída (2 e 3) estarão totalmente determinadas.

A partir da corrente 3, seguindo o fluxo, há duas válvulas. Como não há entrada de material, as composições permanecerão constantes a menos que haja mudança no equilíbrio líquido-vapor (alteração na temperatura ou na pressão). Sendo assim, para que as correntes 4 e 5 estejam totalmente determinadas, deve-se especificar a queda de pressão através das válvulas ou a pressão nessas correntes.

Portanto, para que todo o sistema em questão esteja determinado são necessárias 8 especificações. Os valores são inseridos através de uma janela de propriedade, que aparece ao selecionar-se o objeto no PFD. A Tabela 6 mostra as especificações feitas para cada corrente, juntamente com seus respectivos valores.

Para a corrente 1, que é a corrente que irá entrar no tanque esférico de GLP, foram especificadas as seguintes variáveis: fração da fase vapor, pressão, vazão e composição. A fração de vapor na corrente foi especificada como 0,1, pois usualmente os tanques esféricos de GLP são preenchidos com líquido até 90% de seu volume, sendo o resto preenchido pelo vapor em equilíbrio. Os dados de vazão e pressão são os valores geralmente utilizados em projetos de armazenamento de GLP (ANP, 2008). As especificações são ilustradas na Figura 22.

Tabela 6: Especificações utilizadas para as correntes

Corrente	Variável	Valor
1	Fração de Vapor	0,1
1	Pressão	8,5 kgf/cm ² (833,6 kPa)
1	Vazão	300 m ³ /h
1	Composição	$z_{C3} = 0,6667 / z_{C4} = 0,2857 / z_{H_2O} = 0,0476$
5	Pressão	1 atm (101,3 kPa)

Fonte: Produzido pelos próprios autores

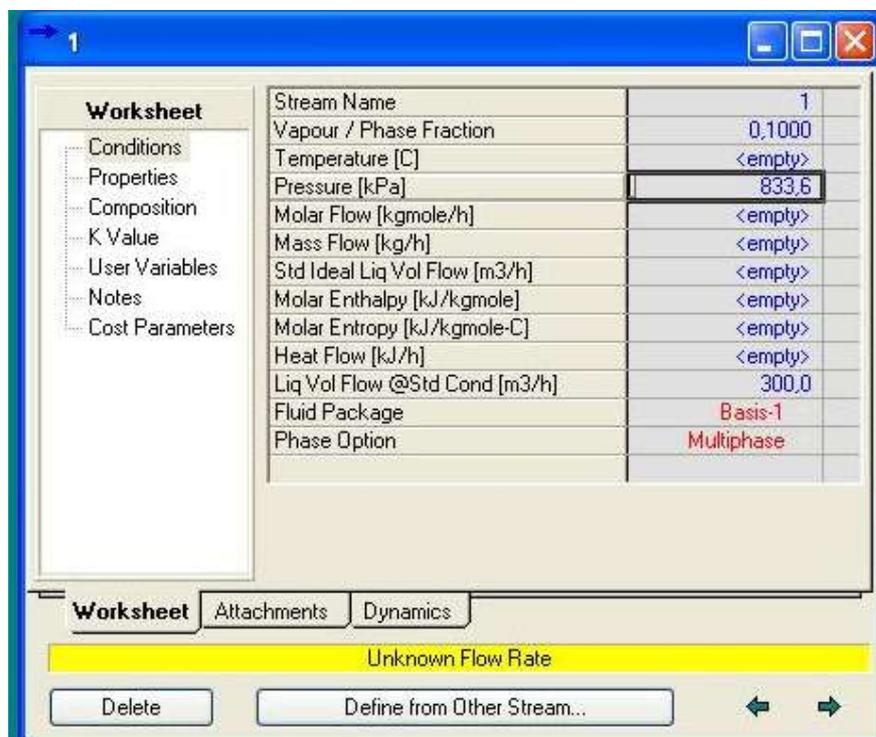


Figura 22: Especificações utilizadas para a corrente 1

Fonte: Produzido pelos próprios autores

A composição do gás liquefeito de petróleo foi retirada do fornecedor brasileiro Capital Gás, no qual é considerado que a mistura é formada de 70% de propano e 30% de butano (CAPITAL GÁS, 2011).

A quantidade de água foi estimada como sendo aproximadamente 5% do total da corrente. Todas as composições são em fração mássica, conforme ilustrado pela Figura 23.

Além de inserir especificações para as correntes, é necessário ainda inserir informações relativas ao tanque esférico e às válvulas. Porém, anteriormente, devem-se conectar as correntes às válvulas e à esfera (Figura 25).

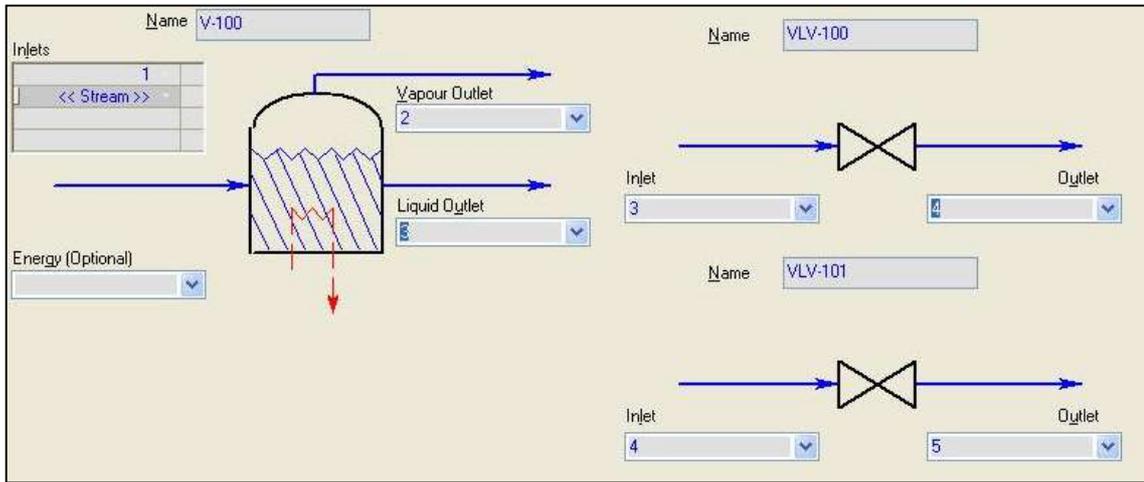


Figura 25: Definição das conexões da esfera e das válvulas
Fonte: Produzido pelos próprios autores

Quanto às especificações utilizadas para o tanque e as válvulas, a Tabela 7 detalha essas informações:

Tabela 7: Especificações utilizadas para o tanque e as válvulas

Elemento	Variável	Valor
Esfera V-100	Queda de Pressão	0 kPa
Válvula VLV-100	CV	3020 GPM
Válvula VLV-101	CV	55 GPM

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Para o tanque esférico, especificou-se a queda de pressão como nula, estimando como desprezível a diferença de pressão entre a saída e a entrada do equipamento. Com isso, o tanque teria pressão e temperatura correspondentes ao da corrente 1.

Para as válvulas, especificou-se o CV que é o chamado coeficiente de vazão. O CV é o número que expressa o fluxo de galões de água por minuto (a 60° F) que passam através de uma válvula totalmente aberta com uma perda de carga de 1 libra/pol² (CATTO, 2004). A unidade utilizada para o CV é o GPM (galões por minuto). O valor utilizado foi de 3020 GPM

para válvula de 10 in e de 55 GPM para válvula de 1 in. Os valores foram obtidos do catálogo de fornecedor de válvulas, Dresser Masoneilan (MASONEILAN, 2011).

Com os valores de CV e com os valores de vazão das correntes, o software é capaz de calcular a queda de pressão através das válvulas, ou seja, a diferença entre a pressão à montante e à jusante da válvula (ΔP). Com isso, o ΔP para a válvula VLV-100 foi de 0,616 kPa. Dessa forma, a corrente 4 estará totalmente determinada. Já para a válvula VLV-101 não seria necessário a especificação do CV para a simulação estática, já que neste caso a queda de pressão através da válvula pode ser obtida pela diferença das pressões das correntes 4 e 5 (pressão atmosférica especificada). Sendo assim, o ΔP para a válvula VLV-101 foi de 731,624 kPa. Entretanto, o valor de CV será necessário para o cálculo da vazão na simulação dinâmica.

Feitas todas essas especificações, executa-se a simulação estática e obtêm-se o resultado para variáveis como temperatura e pressão, nas correntes e no tanque. Nesta simulação são encontrados os valores das variáveis para o estado em que o sistema se encontra em equilíbrio, no qual não há variação com relação ao tempo.

IV.5 Especificações e Simulação em Modo Dinâmico

Uma vez que o procedimento da drenagem é um processo em regime transiente, deve-se avaliar o comportamento das variáveis do sistema ao longo do tempo. Portanto, a simulação estática foi realizada apenas para se obter as condições iniciais da esfera de GLP para simulação dinâmica.

Na simulação em modo dinâmico pode-se criar o cenário conforme ilustrado anteriormente pela Figura 20, fazendo com que haja apenas a esfera (V-100), as correntes de saída (3, 4 e 5) e as válvulas (VLV-100 e VLV-101). Deste modo, as correntes 1 e 2 foram removidas do fluxograma.

Como a simulação estática é executada antes da dinâmica, os valores das variáveis das correntes no tempo inicial ($t=0$) são iguais aos do estado estacionário. Entretanto, o programa oferece algumas especificações diferenciadas para o modo dinâmico. Dessa forma, foram feitas as especificações apresentadas na Tabela 8.

Para o tanque esférico, especificou-se o diâmetro e a porcentagem de líquido presente no mesmo. O valor utilizado para o diâmetro foi de 18,25m conforme o dado do projeto do Terminal de Belém da Transpetro (ANP, 2008). A porcentagem de líquido utilizada foi de

90%, pois usualmente os tanques esféricos de GLP são preenchidos até esse percentual de volume, sendo o resto preenchido pelo vapor em equilíbrio. Utilizou-se um diâmetro de bocal de 10 in com nenhuma elevação em relação à base do tanque. Os dados de posição e o diâmetro do bocal são valores usualmente utilizados para projetos de armazenamento de GLP de grande porte (ANP, 2008).

Tabela 8: Especificações utilizadas para simulação dinâmica

Elemento	Variável	Valor
Esfera V-100	Diâmetro	18,25 m
Esfera V-100	Porcentagem de líquido	90%
Esfera V-100	Diâmetro do bocal	10 in
Esfera V-100	Elevação do bocal	0 m em relação à base
Válvula VLV-100	Diâmetro	10 in
Válvula VLV-100	Porcentagem de abertura	100%
Válvula VLV-101	Diâmetro	1 in
Válvula VLV-101	Porcentagem de abertura	100%

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Para as válvulas, especificou-se o diâmetro de 10 in para a VLV-100, que se encontra diretamente conectada ao bocal da esfera e 1 in para a VLV-101, que representa a válvula da linha de dreno. Como o intuito dessa parte da simulação é simular a drenagem da água da esfera, colocou-se a abertura de ambas as válvulas para 100%.

Além dos dados anteriores, foi feita uma determinação para que o tanque esférico estivesse cheio no tempo inicial. Como os dados iniciais são os do estado estacionário, o tanque iniciará a temperatura de 29,02 °C, pressão de 833,6 kPa e, portanto, porcentagem de líquido de 90%.

Dessa forma, o sistema encontra-se especificado e com todas as informações necessárias para iniciar a simulação dinâmica.

IV.6 Montar, Especificar e Simular o Sistema com a Malha de Controle

A malha de controle utilizada para o fluxograma de drenagem das esferas de GLP é simples, contando com apenas um controlador. O objetivo é fazer com que o procedimento de drenagem seja feito de forma segura e eficiente, sem que haja vazamento de GLP. O sistema de controle visa também reduzir a possibilidade de erro humano, muito frequente em tarefas repetitivas, tediosas e demoradas.

O fluxograma de processo com a malha de controle é mostrado na Figura 26.

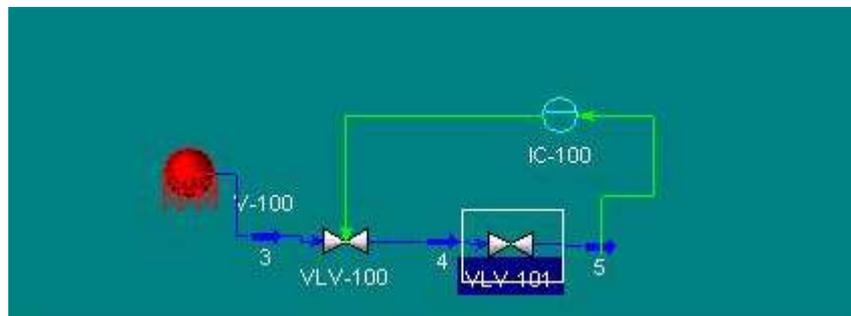


Figura 26: Fluxograma com malha de controle

Fonte: Produzido pelos próprios autores

A variável controlada foi definida como sendo a temperatura da corrente 5, uma vez que essa foi a variável que apresentou maior sensibilidade à medida que se iniciava o vazamento de GLP (conforme será apresentado no capítulo 5). A variável manipulada foi definida como sendo a vazão de esvaziamento do tanque, através do controle da abertura da válvula.

Foram feitas simulações atuando sobre a válvula VLV-100, sendo que o tipo de atuação escolhido foi linear, já que uma válvula de igual porcentagem não fecha totalmente e a de abertura rápida proporciona vazões altas para aberturas pequenas da válvula (detalhes sobre tipos de atuação de válvulas podem ser encontrados no Apêndice A.2).

Posteriormente, adicionou-se o controlador no ambiente de simulação. Foi selecionada a variável controlada (temperatura da corrente 5) e a variável manipulada (abertura da válvula) e outros parâmetros necessários, como ganho do controlador e *set-point*. Dessa forma, o sistema encontra-se especificado e com todas as informações necessárias para iniciar a simulação dinâmica com a malha de controle.

V. RESULTADOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar e analisar os resultados obtidos para as diversas simulações realizadas no UniSim® Design. Foram feitas simulações em regime permanente, dinâmico sem malha de controle e dinâmico com malha de controle. Por último, foi implementado um método de monitoramento de processos para um dos sistemas simulados.

V.1 Simulação em Regime Estacionário

Conforme apresentado anteriormente, foi feita simulação em regime estacionário de modo a obter as condições iniciais da esfera. A partir destas condições iniciais será possível simular a drenagem de água em regime transiente. A Figura 27 apresenta o fluxograma de processo para o estado estacionário.

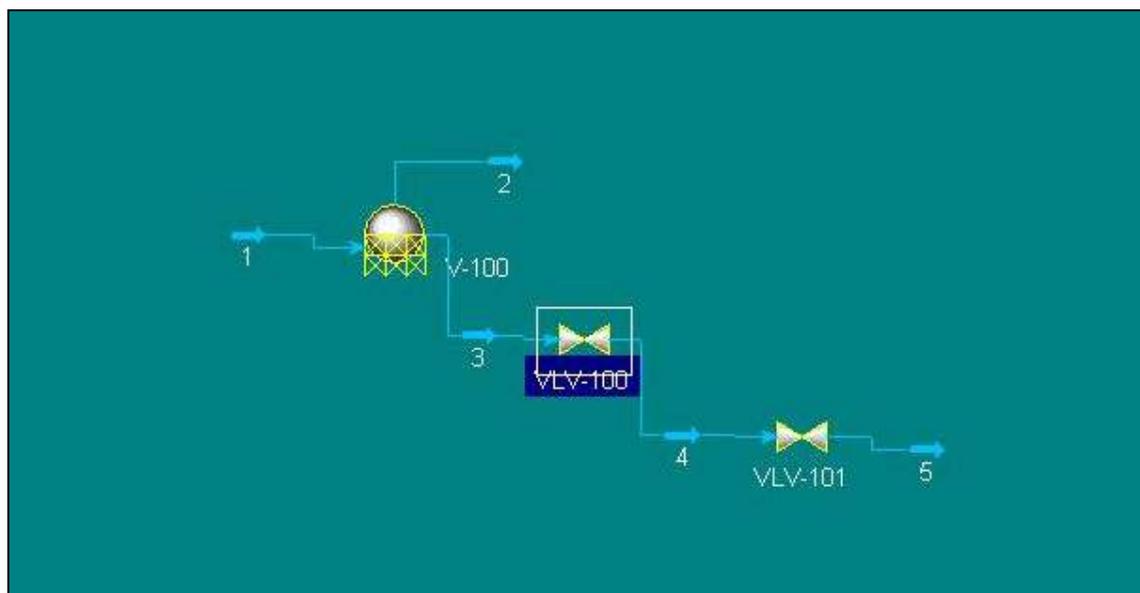


Figura 27: Fluxograma de processo em estado estacionário

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Para melhor visualização, os resultados da simulação serão apresentados e analisados separadamente para cada uma das correntes da Figura 27.

V.1.1 Análise dos resultados obtidos para corrente 1

A Tabela 9 e a Tabela 10 apresentam os resultados da simulação em regime permanente obtidos para a corrente 1.

Tabela 9: Frações obtidas para corrente 1

Corrente 1	Fração Mássica	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
C3	0,667	0,864	0,680	1,78E-11
C4	0,286	0,134	0,320	1,05E-14
H2O	4,76E-02	1,83E-03	2,30E-04	1

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Tabela 10: Propriedades obtidas para corrente 1

Corrente	1	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
Fração	-	0,1	0,784	0,116
Temperatura (°C)	29,02	29,02	29,02	29,02
Pressão (kPa)	833,56	833,56	833,56	833,56
Vazão Molar (kgmole/h)	3760,7	376,1	2949,8	434,8
Vazão Mássica (kg/h)	165837	17089,8	140913,6	7833,2
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	300	32,94	264,70	7,72

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Através dos dados de entrada inseridos para a corrente 1 (composição da corrente, pressão e fração de vapor) ela se encontra totalmente determinada e, assim sendo, é possível calcular suas demais propriedades.

A temperatura de equilíbrio encontrada foi de 29,02°C, o que condiz com valores tradicionais para a operação de esferas de armazenamento de GLP.

Como esperado, a corrente apresenta três fases: uma fase vapor, que apresenta maior proporção do componente mais volátil (propano) e uma fração menor de butano; uma fase líquida orgânica composta pelo propano e butano com traços de água; e uma fase aquosa, composta basicamente por água pura.

V.1.2 Análise dos resultados obtidos para corrente 2

A Tabela 11 e a Tabela 12 apresentam os resultados da simulação em regime permanente obtidos para a corrente 2.

Tabela 11: Frações obtidas para corrente 2

Corrente 2	Fração Mássica	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
C3	0,864	0,864	0,680	1,78E-11
C4	0,134	0,134	0,320	1,05E-14
H2O	1,83E-03	1,83E-03	2,31E-04	1

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Tabela 12: Propriedades obtidas para corrente 2

Corrente	2	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
Fração	-	1	0	0
Temperatura (°C)	29,02	29,02	29,02	29,02
Pressão (kPa)	833,56	833,56	833,56	833,56
Vazão Molar (kgmole/h)	376,1	376,1	0	0
Vazão Mássica (kg/h)	17091,8	17091,8	0	0
Vazão Volumétrica (m ³ /h)	32,94	32,94	0	0

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Conforme previsto, a corrente de saída de topo da esfera é composta apenas por uma fase vapor, enquanto as fases líquidas (orgânica e aquosa) saem pelo fundo.

A temperatura manteve-se constante, pois não há aquecimento ou resfriamento na esfera. A pressão também é mantida a mesma, uma vez que foi adotada como premissa uma queda de pressão nula ao longo do tanque esférico.

A vazão desta corrente (32,94 m³/h), assim como as frações de propano, butano e água continuam idênticas à fase vapor da corrente de entrada.

V.1.3 Análise dos resultados obtidos para corrente 3

A Tabela 13 e a Tabela 14 apresentam os resultados da simulação em regime permanente obtidos para a corrente 3.

Tabela 13: Frações obtidas para corrente 3

Corrente 3	Fração Mássica	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
C3	0,644	0,864	0,680	1,78E-11
C4	0,303	0,134	0,320	1,05E-14
H2O	5,29E-02	1,83E-03	2,31E-04	1

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Tabela 14: Propriedades obtidas para corrente 3

Corrente	3	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
Fração	-	0	0,872	0,128
Temperatura (°C)	29,02	29,02	29,02	29,02
Pressão (kPa)	833,56	833,56	833,56	833,56
Vazão Molar (kgmole/h)	3384,6	0	2949,8	434,8
Vazão Mássica (kg/h)	148745,5	0	140912,3	7833,2
Vazão Volumétrica (m³/h)	267,2	0	264,70	7,72

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Na corrente 3, pode-se observar a presença das duas fases que se encontram em estado líquido, com vazões molares iguais às suas respectivas vazões na corrente de entrada e frações proporcionais a estas vazões.

Além disso, as frações de propano, butano e água na fase orgânica e na aquosa também se mantiveram constantes em relação aos valores destas mesmas frações na corrente de entrada, como era de se esperar.

Novamente, a temperatura e a pressão não sofreram alterações. A única variável que sofreu mudança significativa foi a fração mássica global da corrente, porém isso se deve à saída da corrente de vapor pelo topo da esfera.

V.1.4 Análise dos resultados obtidos para corrente 4

A Tabela 15 e a Tabela 16 apresentam os resultados da simulação em regime permanente obtidos para a corrente 4.

Tabela 15: Frações obtidas para corrente 4

Corrente 4	Fração Mássica	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
C3	0,644	0,864	0,680	1,77E-11
C4	0,303	0,134	0,320	1,04E-14
H2O	5,29E-02	1,83E-03	2,30E-04	1

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Tabela 16: Propriedades obtidas para corrente 4

Corrente	4	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
Fração	-	2,20E-04	0,871	0,128
Temperatura (°C)	28,99	28,99	28,99	28,99
Pressão (kPa)	832,95	832,95	832,95	832,95
Vazão Molar (kgmole/h)	3384,6	0,75	2949,03	434,81
Vazão Mássica (kg/h)	148745,4	33,9	140878,4	7833,2
Vazão Volumétrica (m³/h)	267,2	6,46E-02	264,6	7,72

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Após a passagem pela primeira válvula, pode-se observar uma ligeira queda de pressão devido à perda de carga gerada pela mesma, o que possibilita o surgimento de uma certa quantidade, embora muito pequena, de vapor. Este vapor é rico em propano (o componente mais volátil) e apresenta pequena quantidade de butano.

Essa vaporização de GLP (a quantidade de água vaporizada é desprezível), explicaria a ligeira diminuição que é observada na temperatura.

Além disso, é possível observar que as frações mássicas globais permaneceram constantes, como era esperado.

V.1.5 Análise dos resultados obtidos para corrente 5

A Tabela 17 e a Tabela 18 apresentam os resultados da simulação em regime permanente obtidos para a corrente 5.

Tabela 17: Frações obtidas para corrente 5

Corrente 5	Fração Mássica	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
C3	0,644	0,876	0,551	3,25E-16
C4	0,303	0,124	0,449	1,36E-20
H2O	5,29E-02	1,42E-04	5,14E-06	1

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Tabela 18: Propriedades obtidas para corrente 5

Corrente	5	Fase vapor	Fase líquida	Fase aquosa
Fração	-	0,364	0,508	0,128
Temperatura (°C)	-32,85	-32,85	-32,85	-32,85
Pressão (kPa)	101,32	101,32	101,32	101,32
Vazão Molar (kgmole/h)	3384,6	1230,6	1717,9	436,1
Vazão Mássica (kg/h)	148745,5	55929,2	84959,0	7857,3
Vazão Volumétrica (m³/h)	267,2	108,1	156,7	7,74

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Após a passagem pela última válvula, que apresenta maior queda de pressão, pois sua saída é para a atmosfera, percebe-se uma vaporização ainda maior de GLP, que resulta em uma brusca queda de temperatura.

Novamente, é possível perceber que o propano é o componente que vaporiza em maior quantidade e tal fato pode ser observado comparando-se as frações deste componente na fase orgânica da corrente 4 (0,680) com a corrente 5 (0,551) ou as respectivas frações de butano (0,320 e 0,449): a fração de propano diminui e a de butano aumenta.

A queda acentuada de temperatura provocada pelo vazamento de GLP é comprovada nesta simulação. Esse resultado condiz com observações de processos reais em que ocorrem vazamentos desta substância, como, por exemplo, o acidente ocorrido na REDUC. Conforme o que foi discutido anteriormente sobre o acidente, o resfriamento gerado pelo vazamento provocou o congelamento da válvula, desencadeando o desastre.

V.2 Simulação Dinâmica

Como mencionado anteriormente, o cenário da simulação dinâmica é diferente da estática e apresenta apenas as correntes de saída, conforme Figura 28.

O objetivo desta etapa é simular o comportamento do sistema quando submetido ao processo de drenagem de água das esferas. Diferentemente da realidade, quando a válvula da linha de dreno é fechada antes ou assim que se nota a presença de GLP na linha, nesta simulação as duas válvulas permanecerão abertas durante todo o tempo. Dessa forma, o tempo considerado para simulação foi de 6000 segundos (1 hora e 40 minutos), sendo suficiente para simular toda a drenagem da água e início do vazamento do GLP. Os dados gerados pelo simulador dinâmico são armazenados com frequência de um segundo.

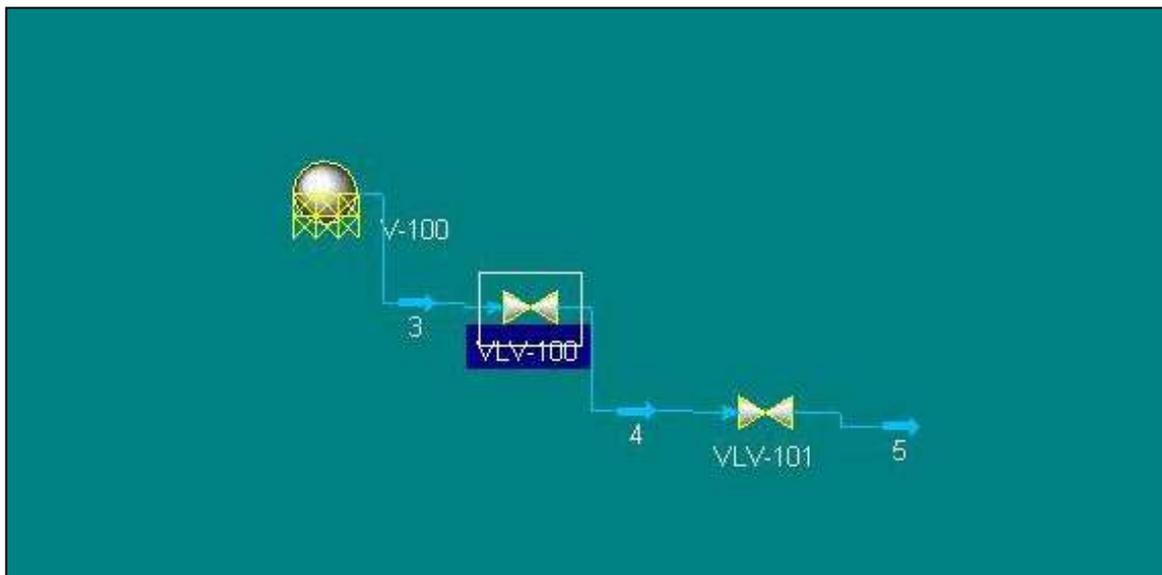


Figura 28: Fluxograma de processo em regime transiente

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Mediu-se ao longo do tempo a fração de cada uma das 3 fases do sistema na corrente de saída do tanque esférico, ou seja, a corrente 3. O resultado encontra-se na Figura 29.

Pode-se observar que inicialmente a fração de água na corrente 3 permanece em 1, indicando que só há saída de água do tanque esférico. Isso ocorre porque a água é mais densa que o GLP, acumulando-se no fundo da esfera. A densidade relativa, em relação à água, dessa mistura de hidrocarbonetos no estado líquido a 15,6°C encontra-se entre 0,508 a 0,580 (LIQUIGAS, 2010; SINDIGÁS, 2008).

No instante $t=1852$ segundos, ou seja, aproximadamente 30 minutos após o início da simulação, a fração de água começa a diminuir. Neste momento, inicia-se a saída de GLP líquido da esfera. Isso ocorre porque o nível de água no tanque ficou menor que o diâmetro do bocal, que é de 10 in (0,254 m) e se localiza no fundo da esfera. A Tabela 19 detalha o momento que o GLP começa a sair na purga.

Pela Figura 29, observa-se que a partir desse momento, a fração de água na corrente 3 vai diminuindo enquanto a fração de GLP líquido aumenta. Vale ressaltar que a fração de GLP no estado gasoso nesta corrente foi zero durante todo o tempo de simulação.

Tabela 19: Comparação das frações de água das correntes 3 e 5

Tempo (s)	Nível de água na esfera (m)	Fração de água na corrente 3	Fração de água na corrente 5
1849	0,2562	1	1
1850	0,2555	1	1
1851	0,2548	1	1
1852	0,2535	0,9996	1
1853	0,2528	0,9991	1
1854	0,2521	0,9985	1
1855	0,2514	0,9980	0,9979
1856	0,2507	0,9975	0,9996
1857	0,2501	0,9970	0,9992

Fonte: Produzido pelos próprios autores

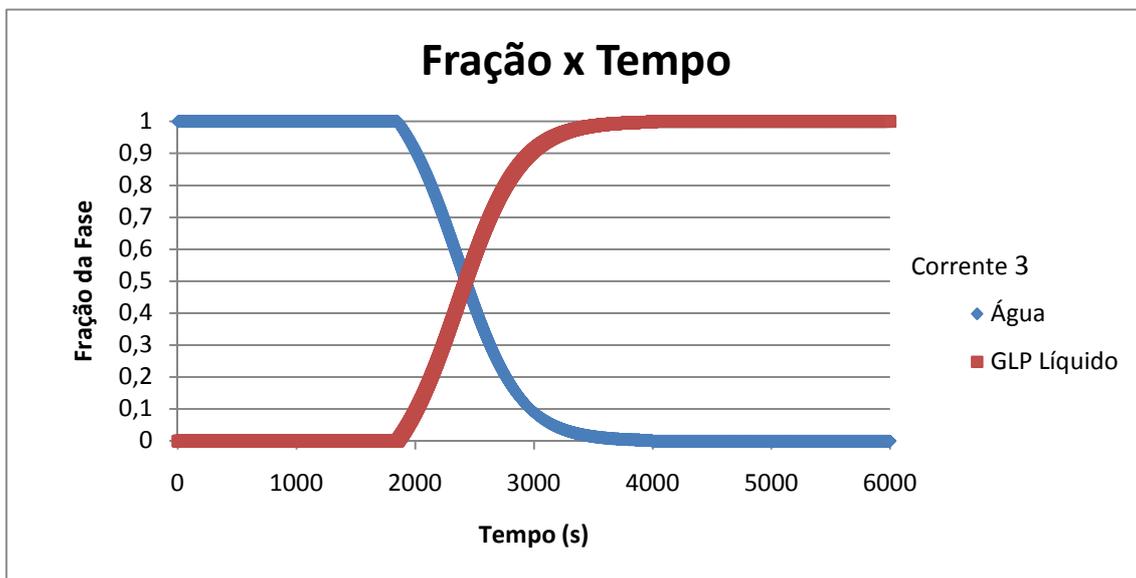


Figura 29: Fração da fase da corrente 3 em função do tempo

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Para a corrente 4, mostrada na Figura 28, as frações das fases apresentam o mesmo perfil da corrente 3. A única diferença que ocorre da corrente 3 para 4 é que, quando começa a sair GLP líquido, este sofre uma pequena vaporização após a válvula VLV-100. Esse

fenômeno provoca queda de temperatura na corrente, relevante, embora muito pequena. Isso ocorre devido à queda de pressão da válvula que é de aproximadamente 0,244 kPa.

Analisando as frações para a corrente 5, obteve-se o gráfico conforme a Figura 30.

Igualmente à corrente 3, observamos que durante os primeiros momentos da simulação a fração de água na corrente 5 é igual a 1. A partir do instante $t=1855$ segundos, a fração de água começa a diminuir e a fração de GLP no estado vapor começa a aumentar. Isso ocorre porque esta corrente está sendo descarregada para um ambiente a pressão atmosférica (101,3 kPa) e que se encontra inicialmente a temperatura de 29°C , onde nessas condições o GLP é encontrado na fase vapor. Portanto, o GLP líquido proveniente do tanque irá vaporizar após a VLV-101.

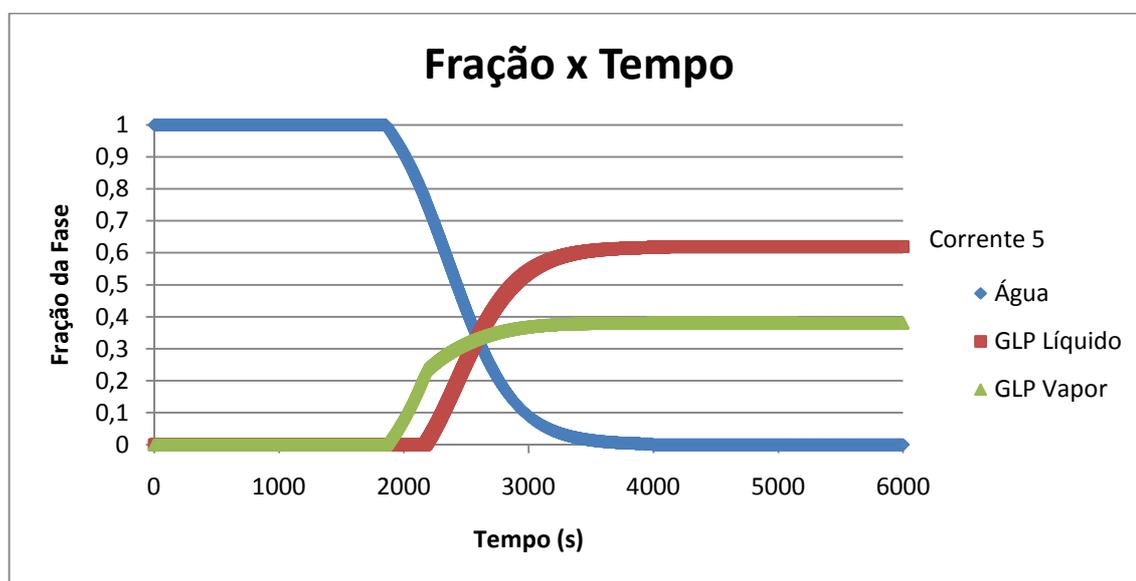


Figura 30: Fração da fase da corrente 5 em função do tempo

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Nota-se que a partir do instante $t= 2170$ segundos (aproximadamente 36 minutos), começa a sair GLP líquido pela corrente, já que sua fração começa a aumentar. Neste instante, a temperatura da corrente 5 atinge aproximadamente -23°C , como será apresentado posteriormente. Dessa forma, pelo equilíbrio líquido-vapor, é possível a existência de GLP na forma líquida e à pressão atmosférica. Vale ressaltar que, nessa temperatura, já haveria o congelamento da válvula.

À medida que o tempo passa, essa fração vai aumentando até que atinge um estado estacionário, no qual a fração de água é nula e a de GLP líquido e vapor igual a 0,62 e 0,38, respectivamente.

A temperatura da corrente 5 foi medida e o gráfico ao longo do tempo se encontra na Figura 31.

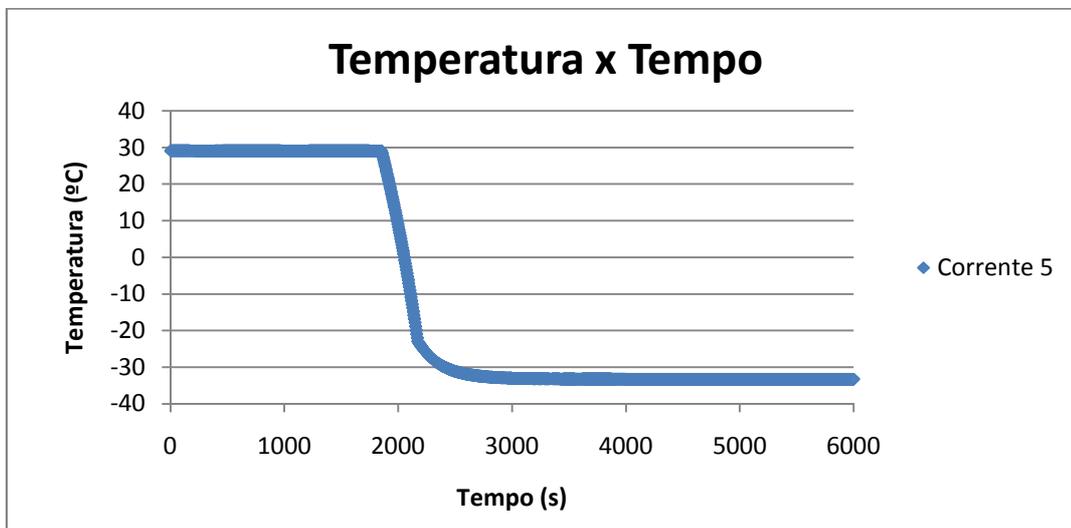


Figura 31: Temperatura da corrente 5 em função do tempo

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Pode-se observar que a temperatura mantém-se estável em aproximadamente 29°C durante os primeiros 1855 segundos, onde ocorre a saída apenas de água da esfera. A partir de então a temperatura cai bruscamente em um intervalo de tempo pequeno. Aos 1915 segundos, ou seja, 1 minuto após o início do vazamento de GLP, a temperatura se encontrava em 20°C (uma queda de quase 10 graus em 1 minuto). Após 5 minutos media-se -24°C e após 10 minutos, -30°C. Essa mudança brusca na temperatura ocorre devido à rápida expansão sofrida pelo GLP.

Foram estimadas também as temperaturas das demais correntes e do tanque. Os resultados são apresentados nas Figura 32 e Figura 33.

Nota-se que o perfil de temperatura com relação ao tempo é bastante similar entre as correntes 3, 4 e a esfera. De forma a explicar melhor o decréscimo de temperatura observado na Figura 32 e na Figura 33, faz-se necessário também a análise da variação de pressão ocorrida ao longo do tempo, conforme as Figura 34 e Figura 35.

Para a corrente 3, pode-se observar, pelas Figura 32 e Figura 33, que seu perfil de temperatura ao longo do tempo é idêntico ao da esfera. O mesmo ocorre para a sua pressão, ao se analisar a Figura 34 e a Figura 35. Isso se deve à especificação realizada para que a diferença de pressão ao longo do tanque seja nula.

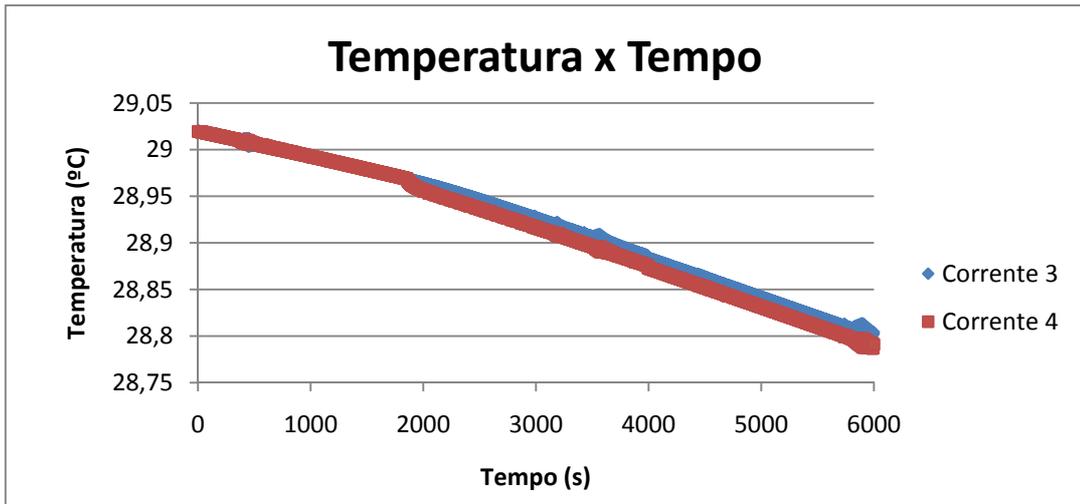


Figura 32: Temperatura das correntes 3 e 4 em função do tempo

Fonte: Produzido pelos próprios autores

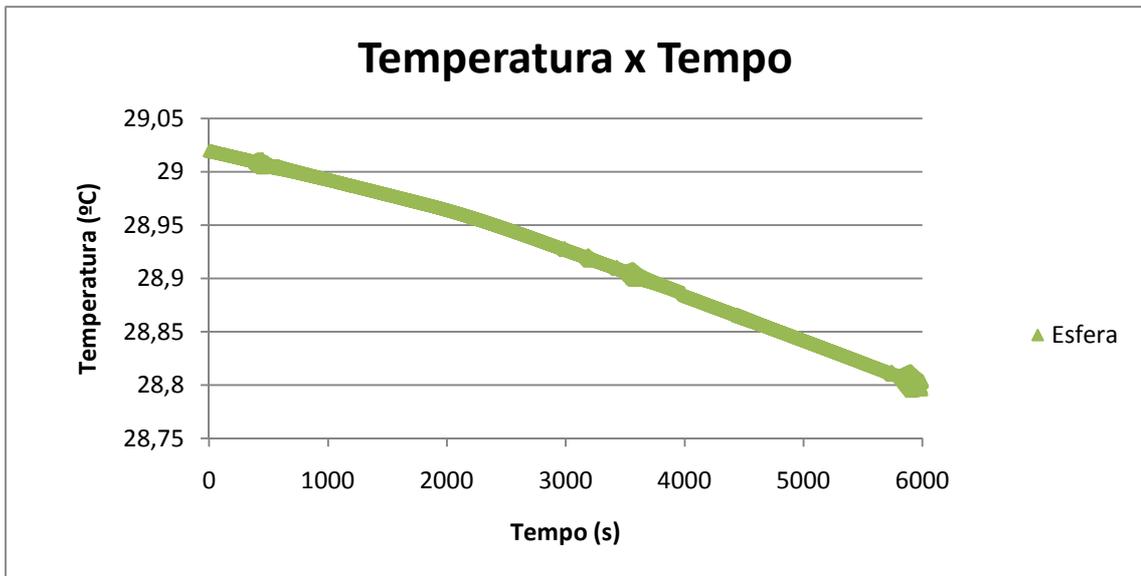


Figura 33: Temperatura da esfera em função do tempo

Fonte: Produzido pelos próprios autores

Observa-se, para as duas correntes e para a esfera, que tanto a temperatura como a pressão apresentam uma queda relativamente pequena ao longo do tempo. À medida que o tanque esférico vai sendo esvaziado, as moléculas da fase vapor passam a ocupar um volume maior. Com isso, a pressão no tanque acaba diminuindo e, por consequência, a pressão nas correntes 3 e 4 também. Essa queda de pressão possibilita a expansão e vaporização da fase líquida do GLP, acarretando na queda de temperatura visualizada nas Figura 32 e Figura 33.

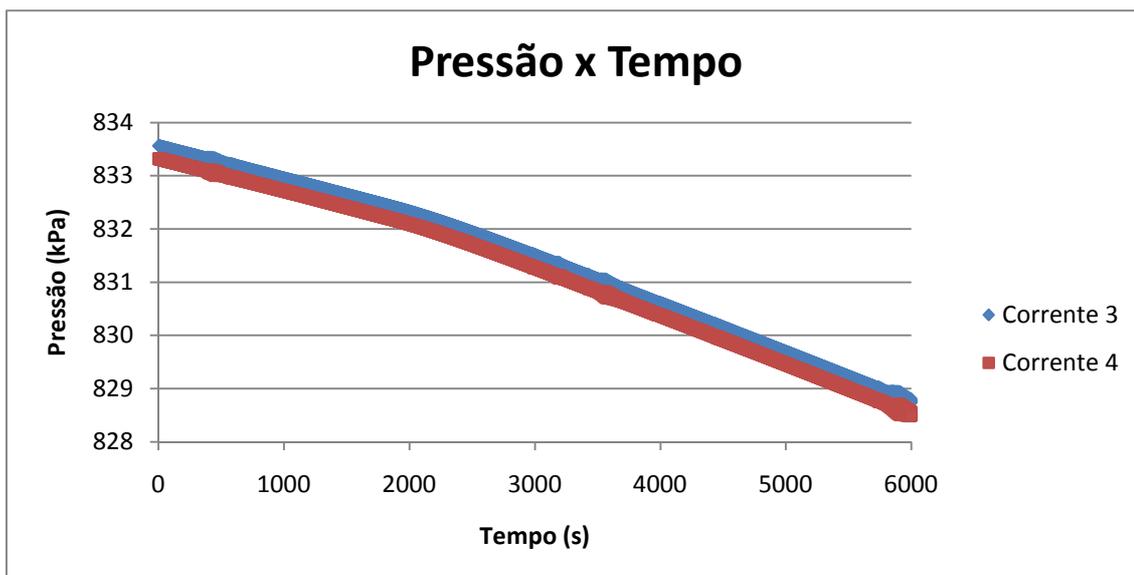


Figura 34: Pressão das correntes 3 e 4 em função do tempo
 Fonte: Produzido pelos próprios autores

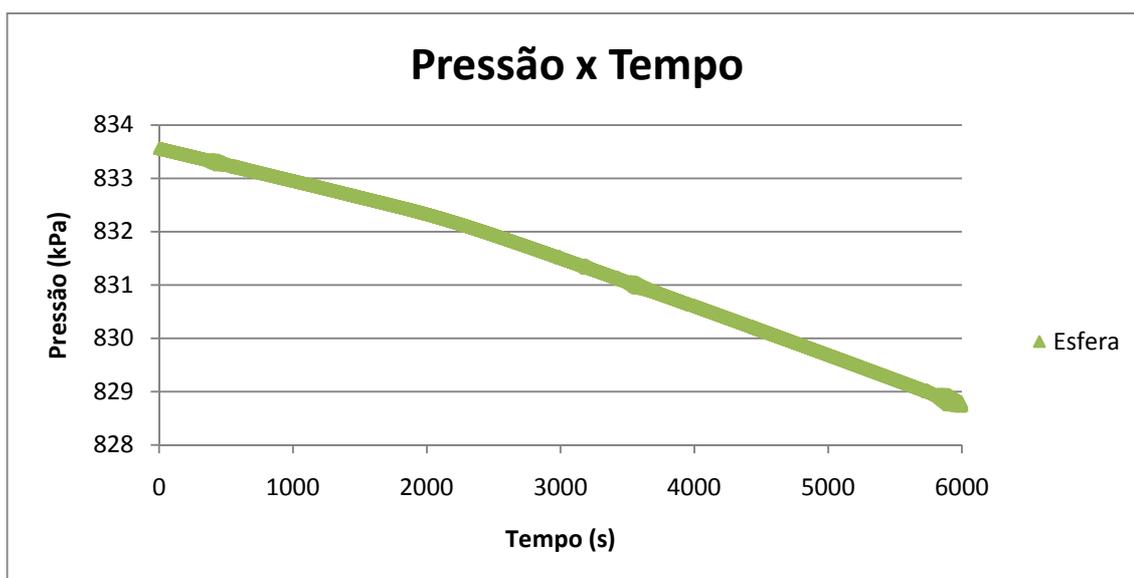


Figura 35: Pressão da esfera em função do tempo
 Fonte: Produzido pelos próprios autores

A única diferença da corrente 4 com relação à 3 e à esfera é que o perfil de temperatura e pressão encontra-se um pouco defasado no eixo y. A defasagem observada na Figura 34 se deve à queda de pressão provocada pela válvula VLV-100. Já a defasagem na temperatura se deve à expansão do GLP e é por isso que só pode ser observada a partir dos 1855 segundos, conforme a Figura 32.

Diante de todas as variáveis analisadas, verifica-se que a mais sensível é a temperatura da corrente 5, uma vez que é a única que apresenta uma grande variação a partir do momento que se inicia o vazamento do GLP. Dessa forma, propôs-se medir a temperatura da corrente 5 e controlar a vazão atuando na abertura da válvula VLV-100.

V.3 Simulações com Controle Contínuo

Como observado através dos resultados apresentados anteriormente, a variável que apresentou maior mudança de comportamento a partir do início do vazamento de GLP foi a temperatura na corrente de saída após a segunda válvula (corrente 5). Portanto a estratégia de controle adotada foi medir essa temperatura e atuar na primeira válvula, de modo a parar o vazamento de GLP assim que este fosse detectado e também evitar o acúmulo de GLP na linha, o que ocorreria caso a atuação fosse na segunda válvula.

De forma a propor uma solução eficiente para a drenagem da água das esferas, investigou-se inicialmente o uso de um controlador proporcional. Foi simulado um controle contínuo com o objetivo de maximizar a retirada de água das esferas, e ao mesmo tempo evitar o vazamento de GLP. Visava-se assim aumentar a eficiência do processo. O PFD com o controlador, indicado pelo nome de IC-100, é mostrado na Figura 36:

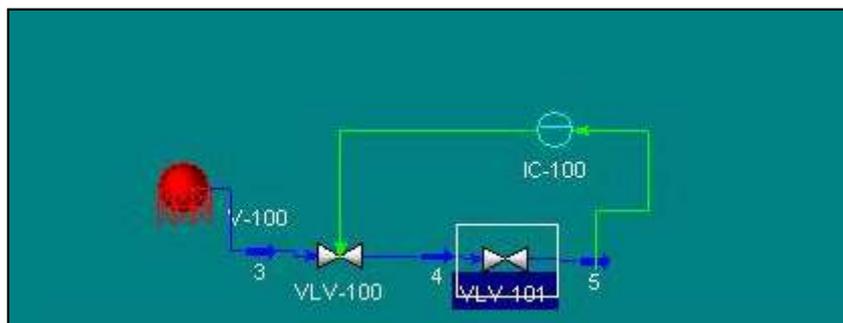


Figura 36: Fluxograma de processo com controlador

Fonte: Produzido pelos próprios autores

A temperatura da corrente 5 foi escolhida como a variável medida. Como apresentado anteriormente, a queda de temperatura nesta corrente indica que há vazamento de GLP. Dessa forma, o controlador calcula, para cada instante de tempo, o desvio entre esta variável e o *set-point* estabelecido e atua na válvula VLV-100, de forma a controlar a vazão. O modo de acionamento escolhido para o controlador foi o direto, uma vez que à medida que a

temperatura diminui o controle deve atuar de forma a reduzir a vazão. Vale ressaltar também que foi desprezada a dinâmica da válvula, portanto a mesma respondia instantaneamente ao sinal do controlador.

Foram feitas diversas simulações variando-se o ganho do controlador (K_c) e a temperatura estabelecida para o *set-point*. Inicialmente, ajustou-se o *set-point* para 19°C e testaram-se valores de ganho para o controlador de 5, 10, 15, 20, 50, 100 e 1000. Avaliaram-se para cada simulação as seguintes variáveis: abertura da válvula, fração de água na corrente 5 e temperatura da corrente 5. Os resultados são apresentados na Figura 37 e Figura 38 e analisados na sequência.

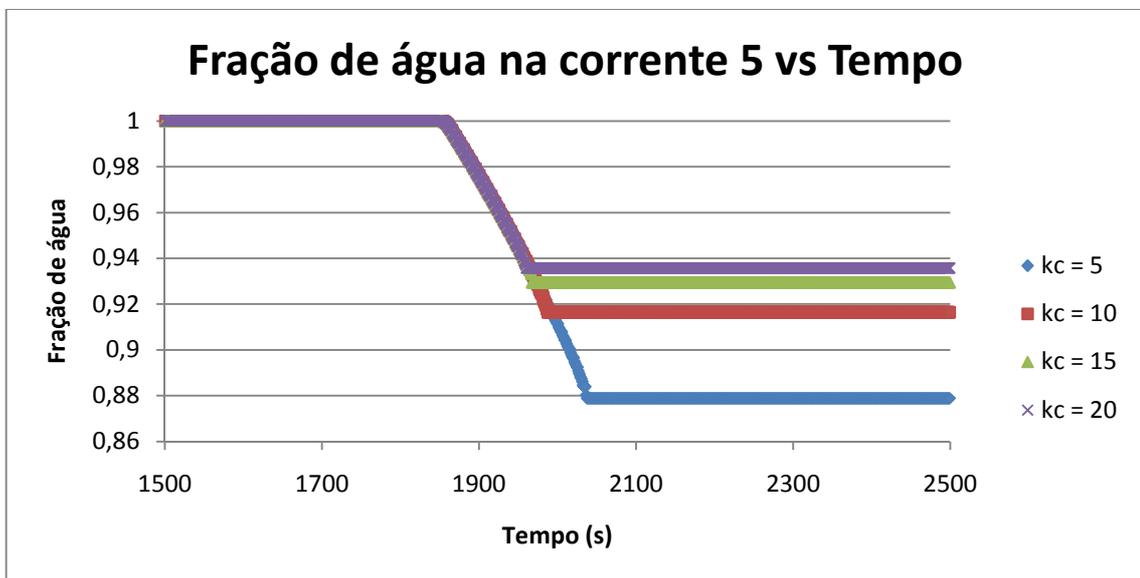


Figura 37: Fração de água na corrente 5 (K_c 's 5 – 20)

Fonte: Produzido pelos próprios autores

As Figura 37 e Figura 38 ilustram o comportamento da fração de água na corrente 5 ao longo do tempo. Primeiramente, observa-se que a fração mantém-se constante em 1 (ou seja, apenas a água está sendo drenada, como era esperado) até $t = 1855$ segundos (31 minutos aproximadamente), conforme fora mostrado pelas simulações dinâmicas no item 5.2. A partir de então, observa-se uma queda nesta fração que indica o início de vazamento de GLP.

Pelas Figura 39 e Figura 40, nota-se que a partir do instante em que se inicia o vazamento de GLP, a temperatura começa a cair, como também fora apresentado nas simulações dinâmicas.

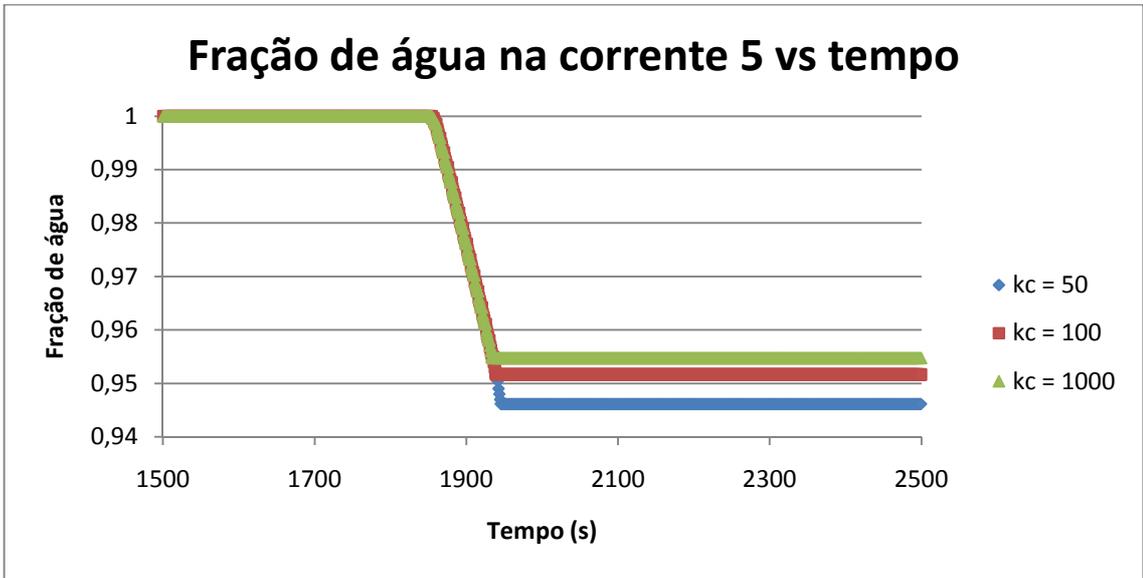


Figura 38: Fração de água na corrente 5 (K_C 's 50 – 1000)

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

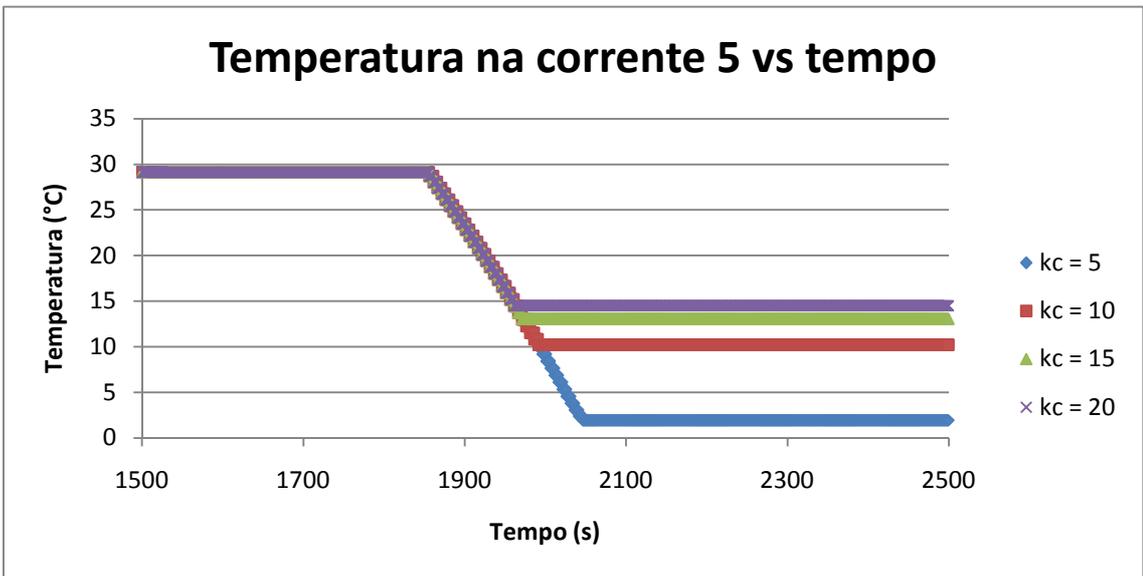


Figura 39: Perfil de temperatura (K_C 's 5 – 20)

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

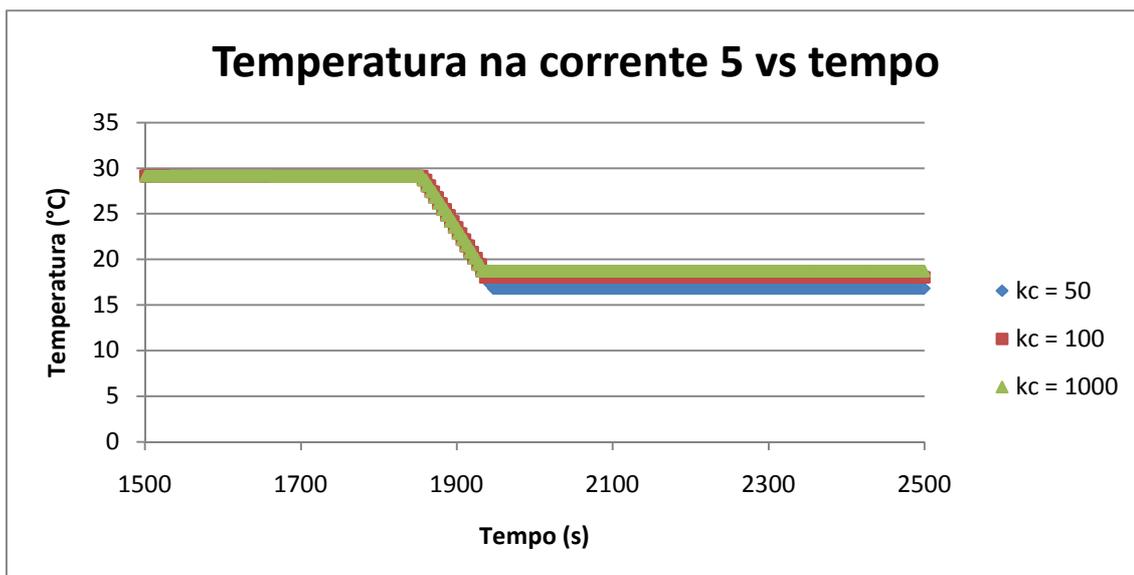


Figura 40: Perfil de temperatura (K_C 's 50 – 1000)

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Analisando-se a Figura 41 e Figura 42, que mostra a porcentagem de abertura da válvula VLV-100 em função do tempo, observa-se que inicialmente a válvula mantém-se na posição totalmente aberta (100% de abertura) e que ao longo da simulação esta porcentagem vai diminuindo até atingir a posição de totalmente fechada (0% de abertura).

Isto indica que o controlador está atuando sobre a válvula, de forma a diminuir a vazão, uma vez que a temperatura na corrente 5 está caindo e, portanto, o erro em relação ao *set-point* não zera. Dessa forma, chega um instante em que o erro se torna suficientemente alto de modo que o controlador atua para fechar a válvula completamente, impedindo a continuação do vazamento de GLP, o que permitiria que a temperatura caísse ainda mais.

A partir desse instante, observa-se nas Figuras 37 e 38 que a fração de água atinge seu final na corrente 5. E nas figuras 39 e 40 observa-se o valor final da temperatura da corrente 5.

Comparando os comportamentos das variáveis analisadas pelos gráficos anteriores em relação aos valores de K_C , observa-se que quanto maior o seu valor, mais rápido a válvula se fecha e, portanto, maior é a temperatura e a fração de água finais na corrente 5, ou seja, menor a quantidade vazada de GLP. Vale ressaltar, entretanto, que o tempo de fechamento da válvula é função apenas do valor do ganho e do *set-point*, uma vez que sua dinâmica foi desprezada. A Tabela 20 ilustra a influência do ganho do controlador no processo.

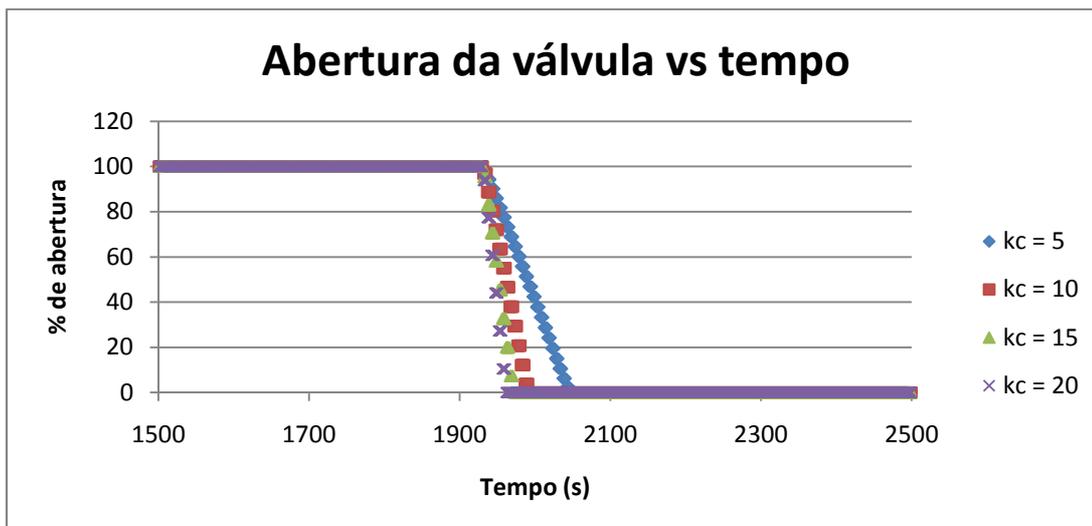


Figura 41: Abertura da válvula VLV-100 (K_C 's 5 – 20)
 Fonte: Produzido pelos próprios autores.

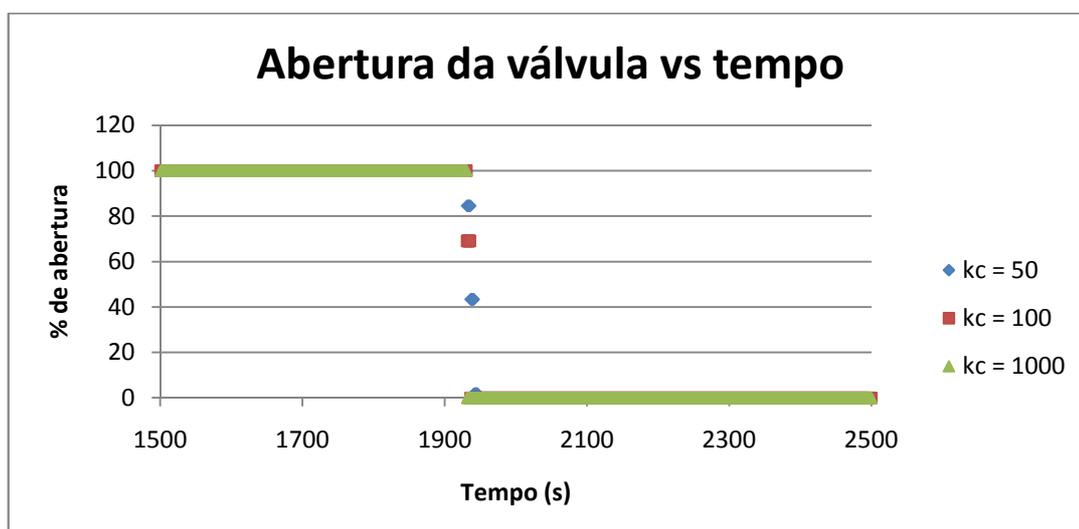


Figura 42: Abertura da válvula VLV-100 (K_C 's 50 – 1000)
 Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Tabela 20: Dados obtidos para simulação com *set-point* 19°C

Ganho do Controlador ($\%/^{\circ}\text{C}$)	Tempo para fechamentoda válvula (s)	Temperatura Final ($^{\circ}\text{C}$)	Fração de água final
5	191	1,95	0,879
10	136	10,21	0,916
15	115	13,09	0,929
20	105	14,49	0,938
50	91	16,80	0,946
100	81	18,04	0,952
1000	76	18,74	0,955

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Adicionalmente, foram feitas simulações para *set-point* igual a 24°C e 28°C. O comportamento das variáveis é análogo ao apresentado para o *set-point* anterior, entretanto os valores finais são diferentes, pois o controle passa a atuar antes, uma vez que o *set-point* é maior, ou seja, mais próximo do valor inicial de temperatura da corrente 5. Os resultados são apresentados na Tabela 21 e na Tabela 22.

Tabela 21: Dados obtidos para simulação com *set-point* 24°C

Ganho do Controlador (%/°C)	Tempo para fechamento da válvula (s)	Temperatura Final (°C)	Fração de água final
5	161	6,94	0,901611
10	101	15,38	0,939772
15	81	18,14	0,952095
20	71	19,47	0,958031
50	51	22,16	0,969916
100	46	22,83	0,972855
1000	41	23,49	0,975769

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Tabela 22: Dados obtidos para simulação com *set-point* 28°C

Ganho do Controlador (%/°C)	Tempo para fechamento da válvula (s)	Temperatura Final (°C)	Fração de água final
5	136	10,91	0,919614
10	76	19,24	0,957007
15	51	22,22	0,970152
20	41	23,53	0,975902
50	21	26,13	0,987174
100	16	26,77	0,989956
1000	11	27,42	0,992714

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Com o objetivo de visualizar melhor a influência da escolha do *set-point*, para um mesmo valor de K_C , assim como a influência do ganho, para um mesmo valor do *set-point*, foram traçados os gráficos das Figuras 43 e 44.

A Figura 43 mostra que para um determinado *set-point*, o aumento do ganho do controlador promove um fechamento mais rápido da válvula e, portanto, uma drenagem com

menor vazamento de GLP. Da mesma forma, a Figura 44 mostra que para um determinado valor de K_C , um aumento no valor do *set-point* provoca o mesmo resultado.

Com esses resultados, conclui-se que quanto maior o K_C mais efetivo será o processo da drenagem. Ganhos muito elevados do controlador levam a válvula a atuar praticamente como uma válvula *on-off* (abre-fecha). Neste caso, só há duas posições para a válvula, ou totalmente aberta ou totalmente fechada. Dessa forma, não foram testados outros tipos de ação para o controlador (ação integral ou derivativa) uma vez que os resultados levaram à escolha da ação *on-off*.

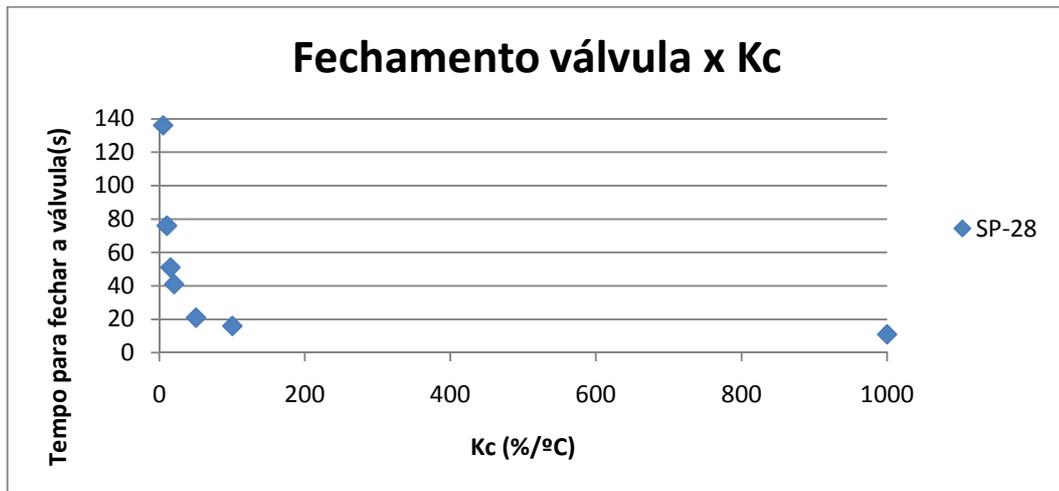


Figura 43: Fechamento da válvula para diferentes K_C 's

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

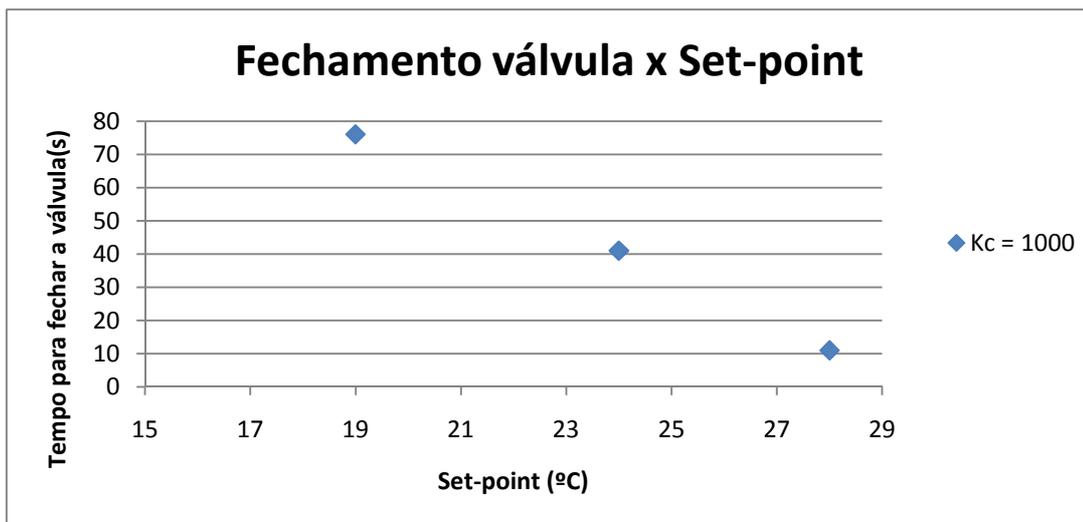


Figura 44: Fechamento da válvula para diferentes *set-points*

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Além disso, a escolha do *set-point* também é fundamental para eficiência da drenagem e, portanto, será apresentado no item V.4 um método para evitar uma escolha arbitrária desse valor.

V.4 Monitoramento de Processos

Nos processos industriais em geral, a manutenção de certas variáveis dentro das condições de operação se utiliza basicamente de controle *feedback*, *feedforward* ou ambos. Uma atividade relacionada é o monitoramento de processos, que pode ser empregado com o fim de acompanhar variáveis, contribuindo para a redução da variabilidade de processos. O monitoramento pode ser associado a ferramentas de supervisão e de controle, de modo a se alcançar os seguintes objetivos (SEBORG, 2003):

- Garantir que as variáveis se mantenham dentro de limites especificados;
- Detectar condições anormais de operação e suas causas;
- Detectar tais condições rapidamente de modo que a ação corretiva possa ser tomada antes que o processo seja perturbado seriamente.

Assim como no controle de processos tradicional, o monitoramento de processos compara medidas com limites especificados, porém ele apresenta uma vantagem.

Nos processos industriais, existe uma diferença entre variabilidade normal (ou aleatória) e variabilidade anormal (ou não-aleatória) de seus parâmetros. Variabilidade aleatória é causada pelo efeito cumulativo de uma série de fenômenos inevitáveis como ruídos, turbulência e flutuações aleatórias na matéria-prima, enquanto que a variabilidade anormal é gerada por mudanças no processo (como perda de atividade de catalisador), defeitos em instrumentação ou erro humano (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2003).

No processo estudado no presente trabalho, a variável medida é a temperatura da corrente de saída após as duas válvulas usadas na drenagem, de modo que essa temperatura está sujeita a ligeiras flutuações, embora muito pequenas, que poderiam ser causadas, por exemplo, pela diferença com relação à temperatura ambiente. Essa variabilidade normal poderia provocar problemas caso fosse empregado um tipo de controle com *set-point* fixo próximo da temperatura de operação (que é o caso da drenagem), portanto o monitoramento de processo se torna mais adequado para emprego na automação da drenagem.

Seriam realizadas medidas da temperatura da corrente no início da drenagem, de modo a obter-se uma média que irá representar o valor, praticamente constante, da temperatura

durante a saída da água. Conforme a temperatura for diminuindo, esses valores seriam medidos, comparados com a média obtida (que será o valor alvo), de forma que as diferenças irão se somando. Quando esta soma ultrapassar um valor específico, ocorrerá a ação de controle (fechamento da válvula *on/off*). Esta estratégia de monitoramento de processos é conhecida como *Cumulative Sum* (CUSUM) (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2003).

A soma dos desvios pode ser descrita pela equação V.1:

$$C(k) = \sum_{j=1}^k (\bar{x}(j) - T) \quad (V.1)$$

Onde:

$C(k)$ é a soma cumulativa no passo k

$x(j)$ é a variável medida

T é o valor alvo

Entretanto, mesmo antes do início do vazamento de GLP, a temperatura da corrente de saída sofre uma queda, embora muito pequena.

Portanto passa a ser necessário usar uma variação da equação apresentada, que não levará em consideração essas pequenas quedas de temperatura. Tal método, que faz uso de uma constante conhecida como “parâmetro de folga”, é apresentado a seguir.

Como a temperatura está sempre caindo, utiliza-se a equação para desvios negativos:

$$C^-(k) = \max[0, (T - K) - \bar{x}(k) + C^-(k - 1)] \quad (V.2)$$

Onde:

$C(k)$ é a soma cumulativa no passo k

$C(k-1)$ é a soma cumulativa no passo anterior

$x(k)$ é a variável medida

T é o valor alvo

K é o parâmetro de folga

Como dito anteriormente, o valor alvo é calculado como uma média dos valores de temperatura medidos nos momentos iniciais da drenagem. Dessa forma, com os dados da

simulação, foi feita uma média durante os primeiros dez minutos obtendo-se o valor alvo de 29,17198°C.

Como a maior diferença entre esse valor e a temperatura da corrente antes do vazamento de GLP foi de 0,04308°C, o valor escolhido como parâmetro de folga foi de 0,05 e é ele que será responsável por anular as quedas de temperatura antes do vazamento de GLP.

Na prática, poderiam ser observadas oscilações diferentes, o que afetaria a escolha do parâmetro de folga, até porque as quedas de temperatura observadas durante a drenagem são função das condições de operação e da proporção entre propano e butano. Se a mistura apresentasse uma maior quantidade de butano, por exemplo, tais quedas de temperatura provavelmente seriam menores, uma vez que o butano tem maior tendência a permanecer em fase líquida do que o propano, de forma que sua expansão e vaporização não seriam tão rápidas.

Além disso, como a queda de temperatura provocada por este vazamento no primeiro instante em que ele é detectado foi de aproximadamente 0,5°C, este será o valor máximo da soma cumulativa, que, ao ser ultrapassado, determinará o fechamento da válvula.

Tal método foi testado, utilizando-se como ponto inicial o primeiro instante após os dez minutos que foram empregados no cálculo do valor alvo de temperatura e o valor inicial de erro igual a zero. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Resultados do Método CUSUM para ação de controle

Tempo (s)	Fração de água	Temperatura (°C)	$F = (T-K) - x(k)$	$G = F + C(k-1)$	$C(k) = \max[0; G]$
601	1	29.1644	-0.04242	-0.04242	0
750	1	29.1595	-0.03752	-0.03752	0
1250	1	29.1459	-0.02392	-0.02392	0
1750	1	29.1317	-0.00972	-0.00972	0
1854	1	29.1289	-0.00692	-0.00692	0
1855	0.997947	28.6443	0.47768	0.47768	0.47768
1856	0.999586	28.6443	0.47768	0.95536	0.95536

Fonte: Produzido pelos próprios autores.

Dessa forma, após dois segundos de vazamento de GLP, o termo cumulativo tornar-se-ia maior do que o valor estipulado como máximo, determinando o fechamento da válvula.

Contudo é importante destacar que tais resultados foram possíveis, apenas, devido aos dados obtidos a partir de simulações que coletam informações a cada segundo, o que facilitou a estimativa do parâmetro de folga e do valor máximo de soma cumulativa.

Na prática, a existência de ruídos e flutuações na temperatura ou composição do GLP, por exemplo, poderiam dificultar as estimativas destes parâmetros e até mesmo provocar instabilidade na malha de controle. Portanto, para que fosse possível programar tal esquema de controle, seria necessário realizar inúmeras simulações o mais próximo possível das condições de operação e então validar ou não os resultados obtidos através de testes em campo.

VI. CONCLUSÃO

O estudo realizado sobre acidentes ampliados envolvendo GLP revelou o grande potencial catastrófico para o armazenamento dessa mistura de hidrocarbonetos. Foram levantadas causas para cada um dos desastres, assim como lições aprendidas e melhorias implementadas desde então, visando diminuir o risco de acidentes. Dentre as causas que levaram aos desastres, o procedimento de drenagem foi o foco de estudo do trabalho.

Visando automatizar o sistema de drenagem de água em esferas de GLP, buscou-se simular tal processo, tendo por base dimensões, parâmetros e condições industriais típicas, de modo a identificar uma variável que pudesse ser indicativa do vazamento do gás. Com esse objetivo em mente, a temperatura da corrente de saída após a segunda válvula de bloqueio se mostrou a mais adequada, uma vez que apresentava uma queda brusca a partir do início do vazamento de GLP.

Com relação à simulação, ela foi primeiramente realizada em regime estacionário para se obter as condições iniciais a serem empregadas na simulação em regime transiente, cujos resultados apontaram para a escolha da variável a ser empregada na detecção do vazamento do gás, como dito anteriormente.

O passo seguinte foi a tentativa de se programar uma estratégia de controle contínuo que possibilitasse maximizar a quantidade de água drenada da esfera. Esperava-se que fosse possível manter a saída apenas de água através do controle da válvula, entretanto, isto não se mostrou realizável e, como a prática recomendada é a interrupção do processo assim que for detectada presença de GLP na linha, os resultados levaram à escolha de uma ação da válvula do tipo *on-off*.

Finalmente, foi sugerida e testada a utilização de uma estratégia de monitoramento de processos que se baseia no método de soma cumulativa (CUSUM). Isto foi feito com o objetivo de anular efeitos de variabilidade aleatória, como a temperatura ambiente, por exemplo, que poderia gerar pequenas oscilações na temperatura de operação, provocando instabilidade da ação de controle caso o *set-point* fosse muito próximo desta temperatura operacional.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, porém só foram possíveis graças a simulações rigorosas que retiravam dados do processo a cada segundo, de modo que puderam ser feitas estimativas acuradas na determinação do parâmetro de folga e do valor máximo da soma cumulativa a serem utilizados no método.

Desta forma, qualquer desvio com relação às condições de operação aqui empregadas alteraria os resultados obtidos e a estratégia de controle a ser adotada. É por isso que o presente trabalho sugere os seguintes temas para desenvolvimentos futuros:

- Simulação mais detalhada levando em consideração as dimensões da tubulação, seus acidentes e elevações;
- Simulações que envolvam sistemas de drenagem fechada. Esse sistema já é atual e consiste na transferência da corrente de dreno para um vaso separador com ligação direta a um *flare*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUNAHMAN, S. S. **Modelagem, Simulação e adequação de um separador trifásico em uma plataforma de petróleo utilizando o EMSO**. Projeto Final de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, 2011.

ALBERTO, L. **Explosão da Esfera de GLP matou 42 trabalhadores na Reduc**, 2011. Disponível em: <<http://lulabrax.blogspot.com/2011/04/explosao-da-esfera-de-glp-matou-42.html>>. Acesso em: 15 nov. de 2011.

AMROLLAHI, Z.; ERTESVAG, I. S.; BOLLAND, O. **Thermodynamic Analysis on Post Combustion CO₂ Capture of Natural Gas Fired Power Plant**. *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium*, p. 321-329, 2010.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, RJ, 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=58351&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1322615027282>>. Acesso em 25 de nov. de 2011.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Despacho da Superintendente nº 815: DOU 6.8.2008**. Rio de Janeiro, RJ, 2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/despachos/2008/agosto/desp%20815%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/despachos/2008/agosto/desp%20815%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x)>. Acesso em outubro de 2011.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução de Diretoria nº 644**, de 18 de novembro de 2003. Portaria ANP nº 297, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 18**, de 2 de setembro de 2004. Portaria ANP nº 139, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

ASPENTECH. **Hysys 2004.2: Simulation Basis**. EUA: AspenTech, 2005, p. 527.

ARAÚJO, A. J. S. **Paradoxos da modernização: terceirização e segurança em uma refinaria de petróleo.** Rio de Janeiro, RJ: Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 2001.

BRASIL, F. **Depoimento concedido em palestra sobre Gerenciamento de Risco,** 2010.

BRASÍLIA (DF). **Lei nº 9.748, de 6 de agosto de 1997.** Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Brasília, Seção II, art. 6º.

CATTO, M. L. **Circular informativa Eng. de Aplicação.** Detroit: 2004, 3 p. Disponível em: <<http://www.hipress.com.br/upload/catalogo/C%E1lculo%20de%20Vaz%E3o%20para%20V%E1lvulas%20Agulha.pdf>>. Acesso em nov. de 2011 – várias datas.

CCPS Center for Chemical Process Safety. **Combined Glossary of Terms,** 2005. Disponível em < http://www.aiche.org/uploadedFiles/CCPS/DepartmentUploads/PDF/CCPS_Combined_glossary.pdf>. Acesso em: 21 nov. de 2011.

CONVENÇÃO OIT 174. **Convenção Sobre a Prevenção de Acidentes Industriais Maiores.** Genebra, Suíça: Conselho de Administração do Escritório Sede da Organização Internacional do Trabalho, 80ª reunião, 1993.

CURSO DE INSTRUÇÃO INICIAL DE BOMBEIRO. Escola Nacional de Bombeiros, Departamento de Formação – Disponível em: <<http://bvcovilha.no.sapo.pt/materias/u7-3.swf>> Acesso em: 25 nov. 2011.

DIAS, M. O. S.; Ensinas, A. V.; Nebra, S. A.; Filho, R. M.; Rossell, C. E. V.; Maciel, M. R. W. **Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process.** *Chemical Engineering Research and Design*, v.87, n. 9, p. 1206-1216, Setembro 2009.

FLORIDO, J. A. A. **Protección Civil Anda Lucia - Datos sobre la explosión de San Juanico,** 2003.

GERALDES, S. **Esferas para Armazenamento de Gás Liquefeito**. São Paulo, SP: Böhler Welding Group, 12ª ed., ano II, 2011.

GOMES, A. L. **Apostila Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro, RJ: EQ/UFRJ, 2009. Notas de Aula.

GUIMARÃES, A. **BLEVE- Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion**. São Paulo, SP: Terceiro Grupamento Subgrupamento do 8º Grupamento de Bombeiros do Município de Mauá e Ribeirão Pires, 2011.

HADDAD, E. **BLEVE**. São Paulo, SP: CETESB. Divisão de Gerenciamento de Riscos da CETESB, 2011.

HONEYWELL. **UniSim Design User Guide**. Canada: Honeywell, 2008, p. 464.

HSE, **Health and Safety Executive** – Disponível em: <<http://www.hse.gov.uk/comah/sragtech/casefeyzin66.htm>> Acesso em: 13 nov. de 2011.

ICHEME, UK, **The Feyzin disaster, Loss Prevention Bulletin**; Issue 077, Outubro de 1987.

KARIMI, M.; HILLESTAD, M.; SVENDSEN, H. F. **Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO2 capture**. *Chemical Engineering Research and Design*, v.89, n. 8, p. 1229-1236, Agosto de 2011.

LA CATASTROPHE DE FEYZIN - Disponível em: <<http://espace.yh.free.fr/vecu2/>> Acesso em: 12 nov. de 2011

LIQUIGÁS Distribuidora. **GLP**. Disponível em < <http://www.liquigas.com.br>>. Acesso em 23 de nov. de 2011.

MASONEILAN, D. **Specification Data: Control Ball Valves**. Disponível em: < <http://www.dressermasoneilan.com/>>. Acesso em novembro de 2011.

MAXIMO FILHO, D. H. **Introdução ao Processamento e Tratamento de Gás Natural**. Manaus, AM: UNBSOL/ATP-U/OP, Petrobras, 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional. Brasília, DF: EPE, 2010. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf>. Acesso em 20 nov. de 2011.

MORAIS, A. B. **Perspectivas de Inserção do GLP na Matriz Energética Brasileira**. Rio de Janeiro, RJ: COPPE/UFRJ, 2005. Tese de Mestrado.

NACIONALGASBRAS Distribuidora. Disponível em: <<http://www.nacionalgas.com.br/glp-vantagens.asp>>. Acesso em 23 de nov. de 2011.

NUNES, D. G.; RAONI, R. L. B. **Utilização do Simulador de Processos EMSO para Aplicação de Análise Preliminar de Perigos em Processos 83 Dinâmicos**. Projeto Final de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ, 2011.

PENG, D. Y, ROBINSON, D.B. **A New Two-Constant Equation of State**. Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals 15: p. 59–64, 1976.

PETRÓLEO LUSÓFONO. **Diesel S-50 produzido pela Petrobras reduz emissão de poluentes no Rio de Janeiro** – Disponível em: <<http://petroleolusofono.blogspot.com/2009/04/diesel-s-50-produzido-pela-petrobras.html>> Acesso em: 14 nov. de 2011.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de Processos: Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Blucher, 2005.

PETROBRAS. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/>>. Acesso em: 21 nov. de 2011.

POSSEBON, José. **V Seminário sobre Prevenção de Acidentes Químicos Ampliados para o Sistema Nacional de Defesa Civil**. Porto Alegre, RS, 2006.

PUIATTI, R. **7a COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**, 2011.

SCHMITT, E. M. **Análise de Consequências de uma Explosão tipo BLEVE de um caminhão autotanque de GLP tipo “Bobtail”**. Porto Alegre, RS: UFRGS, Departamento de Engenharia Mecânica, julho de 2009. Curso de Especialização.

SEBORG, D.E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D.A. **Process Dynamics and Control**, 2 ed., Ed. New York: Wiley, 2003.

SILVA, C. S. **Plano de Marketing: Comercial de Gás Estevam & Souza LTDA – Comercialização Varejista de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)**. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2011. Monografia de Graduação. Disponível em < <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/33359/000787795.pdf?sequence=1>>. Acesso em 21 nov. de 2011.

SINDIGÁS, Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Gás Liquefeito de Petróleo.. **Gás LP no Brasil: Perguntas Frequentes**. Rio de Janeiro, RJ: Newsday Consultoria de Comunicação e Marketing, v.1, 2ª ed., 2008. Disponível em: < http://www.aiglp.org/arq/downloads/Cartilha_Sindigas_05mar2008.pdf>. Acesso em 21 nov. de 2011.

SINDIGÁS, Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Gás Liquefeito de Petróleo. **Gás LP no Brasil: Perguntas Frequentes**. Rio de Janeiro, RJ: Sindigás, v.2, 2007. Disponível em: < http://www.aiglp.org/arq/downloads/rogramaPRH13.Miolo_Cartilha_Sindigas_vol2_FINAL.pdf>. Acesso em 21 nov. de 2011.

SINDIPETRO CAXIAS. **Projeto de Drenagem Fechada**. Disponível em: <http://www.sindipetrocaxias.org.br/sind/index.php?option=com_content&view=article&id=683:reduc-apresenta-projeto-de-drenagem-fechada-de-glp&catid=40:imprensa>. Acesso em: 14 de nov. 2011.

SUPERGASBRAS Distribuidora. Disponível em: <http://www.supergasbras.com.br/supergasbras/navegacao-secundaria/gas-lp/>. Acesso em 23 de nov. 2011.

ULLMAN's **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley – VCH, EUA, vol. 19, 6ª ed., 2003, p. 553-566.

ULTRAGAZ Distribuidora LTDA. Disponível em: < [http://www.ultragaz.com.br/ultragaz/historia/ conteudo.htm](http://www.ultragaz.com.br/ultragaz/historia/conteudo.htm)>. Acesso em novembro de 2011 – várias datas.

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA, **Reporte de Accidente de San Juan Ixhuatepec** – Disponível em: <http://www.unizar.es/guiar/1/Accident/San_Juan.htm> Acesso em: 10 nov. de 2011

VALLE, M. L. M. **Produtos do Setor de Combustíveis e de Lubrificantes**. Rio de Janeiro, RJ: Escola de Química/UFRJ, Publ!t Soluções Editoriais, 2007. Programa PRH 13.

WORLD GAS LP ASSOCIATION. Disponível em: <[http://www.worldlpgas .com/what-is-lp-gas/where-does-lp-gas-come-from-/](http://www.worldlpgas.com/what-is-lp-gas/where-does-lp-gas-come-from-/)>. Acesso em 23 nov. de 2011.

APÊNDICE

A.1 Modelo de Peng-Robinson

No emprego de simuladores de processo em geral e no UniSim Design ® em particular, a escolha do modelo termodinâmico de equações, para descrever corretamente o comportamento das substâncias presentes no processo, engloba uma das etapas obrigatórias à resolução do problema. No programa supracitado, os modelos são denominados de pacotes de propriedades, e neles são encontradas as rotinas computacionais de equações, aliado a seus respectivos ajustes e parâmetros.

O trabalho em questão visa à análise do comportamento de uma mistura heterogênea trifásica composta de GLP, água e vapor presentes em uma esfera a pressões moderadas e baixa temperatura. A grande questão neste caso específico está direcionada a determinação da densidade e do volume de cada elemento da mistura. Tendo em vista esses fatores, o modelo termodinâmico de equações de estado que melhor define o processo realizado neste trabalho é o modelo de Peng-Robinson.

O modelo de Peng-Robinson, criado em 1976, é uma variação da equação de estado cúbica geral (equação A.1.1). O termo equação de estado cúbica aplica-se a equações empíricas que, quando expandidas, contêm termos elevados à terceira potência. Uma equação cúbica é o polinômio mais simples capaz de fornecer o limite do gás ideal a volume infinito e de representar o comportamento das fases líquida e vapor (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2004).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (\text{A.1.1})$$

A equação (A.1.1) contém dois termos: o primeiro representa as forças repulsivas entre as moléculas, tendo o parâmetro “b”, denominado de covolume, como uma medida do tamanho da molécula; o segundo termo é identificado como o termo atrativo, no qual o parâmetro “a”, chamado de parâmetro de energia, fornece uma medida das forças de atração intermoleculares.

Para Peng-Robinson, a estrutura dos parâmetros a e b segue abaixo:

$$a = \frac{0.07780.R.T_c}{P_c} \quad (\text{A.1.2})$$

$$b = \frac{0.45724.R^2.T_c^2.\alpha(T)}{P_c} \quad (\text{A.1.3})$$

Onde:

T_c e P_c equivalem à temperatura e pressão crítica da espécie respectivamente;

R é a constante dos gases perfeitos;

$$\alpha(T) = \left(1 + (0.37464 + 1.54226.\omega - 0.26992.\omega^2).(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (\text{A.1.4})$$

ω é o fator acêntrico das espécies.

A definição das características de cada modelo de equação também é dependente da variação dos parâmetros “u” e “w”. Para o modelo de Peng-Robinson, esses parâmetros equivalem a 2 e -1, respectivamente.

A equação cúbica de Peng-Robinson tem em seu escopo a função de atingir as seguintes metas (PENG & ROBINSON, 1976):

- Os parâmetros deveriam ser expressáveis em termos de propriedades críticas e o fator acêntrico;
- A precisão do modelo junto ao ponto crítico deveria produzir resultados razoáveis, particularmente para cálculos do fator de compressibilidade e densidade de líquidos.
- As regras de mistura não devem empregar mais de um único parâmetro de interação binário, que deve ser independente da pressão, temperatura e composição.
- A equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades de fluidos em processos de gás natural.

Como exemplos de seus usos, Peng e Robinson (1976) citam a predição da pressão de vapor e comportamento volumétrico sistemas com um único componente, bem como a comportamento de fases e o comportamento volumétrico de sistemas binários, ternários e multicomponentes. Além disso, também explicitam que o desempenho do modelo se assemelha à outra variação da equação de estado cúbica denominada equação de Soave, contudo, geralmente, apresenta superioridade na predição de densidade de líquidos de diversos materiais, em especial os polares.

Em suma, com estas constatações é possível perceber a congruência do modelo para com o sistema desenvolvido nesse trabalho. Sua assertividade e precisão em relação à determinação de densidade em fase líquida e o comportamento das fases do sistema ternário exposto, além de ser aplicável a processos de gás natural são relatados acima e demonstram-se bastante razoáveis como escolha para o modelo de comportamento de propriedades termodinâmicas do processo.

A.2 Tipos de Válvulas de Controle

As válvulas de controle podem ser dos seguintes tipos (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2003):

- Linear: a variação da vazão é diretamente proporcional ao percentual de abertura da válvula, ou seja, uma válvula que, por exemplo, esteja aberta em 10% de seu curso total, proporciona 10% de sua capacidade total de vazão. A equação característica é:

$$f = l \quad (\text{A.2.1})$$

- Igual porcentagem: para percentual pequeno de abertura da válvula, tem-se uma vazão muito baixa. Entretanto, a vazão aumenta rapidamente quando a válvula vai para posição de totalmente aberta. A equação característica é:

$$f = R^{l-1} \quad (\text{A.2.2})$$

- Abertura rápida: proporciona grande incremento na vazão logo na abertura da válvula, e modulações cada vez menores à medida que se efetua a abertura da válvula. A equação característica é:

$$f = \sqrt{l} \quad (\text{A.2.3})$$

O f das equações representa a vazão e varia de 0 a 1, enquanto que l representa a abertura da válvula, também variando de 0 a 1. Para equação da válvula de igual porcentagem, o R representa um parâmetro que depende do formato da válvula, variando usualmente de 20 a 50 (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2003).

A Figura 45 a seguir ilustra o comportamento dos três tipos de válvula:

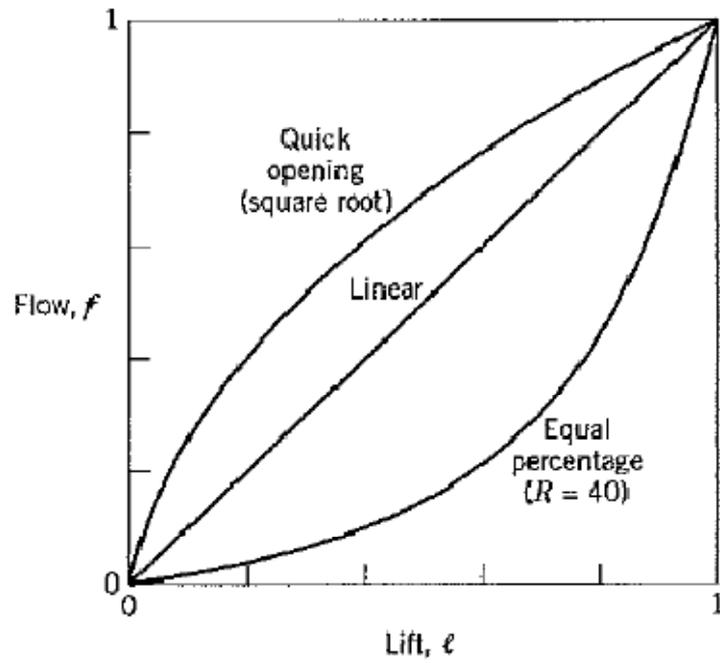


Figura 45: Gráfico comparativo entre os tipos de válvulas de controle

Fonte: SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2003