



AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE AR PARA OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO

Ive Carvalho de Mattos Marinho

Ricardo Santos Rodrigues

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Carlos André Vaz Junior - D.Sc.

Prof^a. Silvia Maria Zanini Sebrão - D.Sc.

Agosto de 2012

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE AR PARA OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO

Ive Carvalho de Mattos Marinho

Ricardo Santos Rodrigues

Projeto final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo - D.Sc.

Prof^a. Raquel Massad M.Sc.

Joana Lopes Borges M.Sc.

Orientado por:

Prof. Carlos André Vaz Junior - D.Sc.

Prof^a. Silvia Maria Zanini Sebrão - D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2012

Marinho, Ive Carvalho de Mattos; Rodrigues, Ricardo Santos.

Avaliação do Processo de Separação de Ar para Obtenção de Oxigênio/ Ive Carvalho de Mattos Marinho e Ricardo Santos Rodrigues. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

ix,56 p|; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Prof. Carlos André Vaz Junior e Prof^a. Silvia Maria Zanini Sebrão.

1. Produção de Oxigênio. 2. Separação de Ar. 3. Destilação em colunas duplas. 4. Simulação. 5. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ).6. Carlos André Vaz Junior 7.Silvia Maria Zanini Sebrão. I. Avaliação do Processo de Separação de Ar para Obtenção de Oxigênio.

Às nossas famílias e amigos,
por todo apoio durante
essa importante
realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Aos meus pais, pela dedicação e carinho durante esse desafio, me apoiando e incentivando, sempre dispostos a ajudar.

Aos meus avós por todo amor e orgulho que sempre depositaram em mim.

À minha irmã Letícia por sempre me fazer rir e esquecer os problemas, até quando isso parecia mais difícil.

Ao meu Tio e meus primos pelo amor e incentivo na minha vida e carreira.

Aos meus amigos queridos, que por muito vezes não contaram com a minha presença durante essa jornada, mas sempre me apoiaram.

Por fim, agradeço a Deus por estar sempre olhando por mim e permitindo mais essa conquista.

Ive Carvalho de Mattos Marinho

Agradeço,

Aos meus pais, Janaina e Luiz Carlos, por todo amor e carinho durante minha vida, apostando sempre em meu sucesso.

Ao meu irmão Luiz Henrique, que sempre admirei por cumprir o papel de irmão mais velho concedendo conselhos e ensinamentos.

À minha irmã Carolinne, por me fazer esquecer os momentos difíceis com sua alegria e doçura.

Aos meus amigos, que estão sempre comigo para o que der e vier.

Por fim, agradeço a Deus por ter me abençoado com mais uma enorme conquista.

Ricardo Santos Rodrigues

Agradecemos aos nossos orientadores por todo apoio e paciência durante a realização desse projeto.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de engenheiro químico.

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE AR PARA OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO

Ive Carvalho de Mattos Marinho

Ricardo Santos Rodrigues

Agosto de 2012

Orientadores: Prof. Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

Prof^a. Silvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc.

O processo de obtenção de oxigênio nas Unidades de Separação de Ar (ASU) vem sendo estudado por mais de 100 anos, desde sua descoberta por Carl von Linde e, apesar do desenvolvimento de processos alternativos, continua a ser o mais utilizado pelas indústrias produtoras de oxigênio e nitrogênio. O oxigênio e nitrogênio estão entre as *commodities* químicas mais produzidas no mundo (SILVA, 2009), sendo o oxigênio a maior *commodity* da química mundial, com mercado anual superior a 2 bilhões de dólares (FIGUEIREDO, 2008). Foi realizada uma avaliação dos riscos e perigos presentes empregando técnica de APR (Análise Preliminar de Risco), onde foram analisados oito cenários e medidas para detecção ou proteção foram sugeridas. As simulações da coluna dupla de destilação de ar, foram feitas de acordo com a Análise Preliminar de Risco, para verificação das condições operacionais das mesmas, assim como da segurança do processo em diferentes cenários de poluição atmosférica. A simulação do processo de obtenção de oxigênio de alta pureza (especificação 99,99% em volume) foi realizada empregando o software Unisim/Honeywell, com a avaliação do comportamento da coluna dupla de destilação em relação a diferentes concentrações dos poluentes presentes na corrente de alimentação do processo. A presença de contaminantes na corrente de alimentação da ASU modifica a pureza do produto final. Através das simulações foi possível perceber que o acúmulo de hidrocarbonetos ficou abaixo do limite de segurança. Verifica-se que o acúmulo de contaminantes acima LII (limite inferior de solubilidade) deve ocorrer apenas em casos extremos. Contudo verificou-se que dióxido de carbono acumulou acima de seu limite de solubilidade o que pode causar entupimentos dos passes do trocador levando ao acúmulo de hidrocarbonetos.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1.Motivação	1
I.2.Objetivo.....	2
I.3.Disposição do trabalho	2
CAPÍTULO II - PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO	3
II.1.Introdução.....	3
II.2.Processos de Obtenção	3
II.2.1.Destilação criogênica do ar	3
II.2.2.Vacuum-Pressure Swing Adsorption (VPSA).....	5
II.2.3.Processo de Separação por Membranas (PSM).....	7
II.2.4.Processo com utilização de Eletrólise	8
II.3.Mercado para o O ₂	8
II.4.Acidentes Ampliados na Indústria de Obtenção de O ₂	9
CAPÍTULO III - PROCESSO DE OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO POR SEPARAÇÃO DO AR.....	12
CAPÍTULO IV - SEGURANÇA.....	18
IV.1.Segurança do refeedor/condensador	18
IV.1.1.Reação entre hidrocarbonetos e oxigênio	18
IV.1.2.Reação entre alumínio e oxigênio	22
IV.2.Análise Preliminar de Riscos	23
CAPÍTULO V - SIMULAÇÃO	29
V.1.Simulação da Unidade de Separação de Ar (ASU) no Software Unisim/Honeywell.....	29
V.2.Esquema de Simulações	33
V.3.Definição dos parâmetros para simulações	35
CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
VI.1.Perfil de Temperatura.....	38
VI.2.Pureza do produto	43
VI.3.Concentração de contaminantes.....	47
CAPÍTULO VII - CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 – Principais modos de fornecimento	5
Figura II.2 – Esquemática do Processo VPSA	6
Figura II.3 – Esquemática do Processo de Separação de ar por membranas (PSM)...	8
Figura III.1 – Unidade de Separação de Ar	13
Figura III.2 – Representação da integração energética na ASU	15
Figura III.3 – Pumped LOX Cycle	17
Figura IV.1 – Esquemática do Refervedor/Condensador Termossifão interno à coluna	21
Figura IV.2 – Matriz de classificação de risco – APR	26
Figura IV.3 – Planilha APR Unidade de Separação de Ar	28
Figura V.1 – Fluxograma da Unidade de Separação do Ar	30
Figura V.2 – Gráfico Curvas de Pressão de Vapor x Temperatura para gases atmosféricos	31
Figura V.3 – Versões Simulação UniSim	33
Figura V.4 – Design Coluna de Alta Pressão.....	35
Figura V.5 – Especificação da Coluna de Alta Pressão – Versão 1	36
Figura V.6 – Design Coluna de Baixa Pressão.....	36
Figura V.7 – Especificação da Coluna de Baixa Pressão – Versão 1	37
Figura VI.1 – Perfil de Temperatura Coluna de Alta Pressão – Versão 1	38
Figura VI.2 – Perfil de Temperatura Coluna de Baixa Pressão – Versão 1.....	39
Figura VI.3 – Perfil de Temperatura da Coluna de Baixa Pressão – Versão 2.....	40
Figura VI.4 – Fluxograma da Unidade de Separação de Ar com trocadores auxiliares ..	41
Figura VI.5 – Perfil de Temperatura da Coluna de Baixa Pressão – Versões 2.1 a 5 (PR e SRK)	42
Figura VI.6 – Perfil de Temperatura da Coluna de Alta Pressão – Versões 2.1 a 5 (PR e SRK)	42
Figura VI.7 – CH ₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e refervedor – Comparação versões 2.1 e 3 (otimizada)	49

Figura VI.8 – CH ₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e refervedor – Comparação versões 2.2 e 4 (otimizada)	49
Figura VI.9 – CH ₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e refervedor – Comparação versões 2.3 e 5 (otimizada)	50
Figura VI.10 – Concentração de CO ₂ por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – PR.....	50
Figura VI.11 – Concentração de CO ₂ por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – SRK	51
Figura VI.12 – Concentração de CO ₂ por estágios – Versões 3, 4 e 5 – PR 50	51
Figura VI.13 – Concentração de CO ₂ por estágios – Versões 3, 4 e 5 – SRK	52
Figura VI.14 – Concentração de N ₂ O por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – PR	53
Figura VI.15 – Concentração de N ₂ O por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – SRK	53
Figura VI.16 – Concentração de N ₂ O por estágios – Versões 3, 4 e 5 – PR	54
Figura VI.17 – Concentração de N ₂ O por estágios – Versões 3, 4 e 5 – SRK	54

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 – Requisito energético para produção de oxigênio a partir do ar atmosférico	4
Tabela IV.1 – Contaminantes traços	18
Tabela IV.2 – LII hidrocarbonetos em Oxigênio Gasoso	19
Tabela IV.3 – Concentração de contaminantes traços	20
Tabela IV.4 – Pontos de ebulição hidrocarbonetos e oxigênio	21
Tabela IV.5 – Critérios de frequência de eventos – APR	24
Tabela IV.6 – Critérios de severidade de eventos – APR	25
Tabela V.1 – Número de estágios – Comparação das versões 1 e 2	33
Tabela V.2 – Número de estágios – Comparação das versões 2.1 e 3	34
Tabela V.3 – Número de estágios – Comparação das versões 2.2 e 4	34
Tabela V.4 – Número de estágios – Comparação das versões 2.3 e 5	34
Tabela VI.1 – Prato de carga das corrente de entrada coluna de baixa pressão	38
Tabela VI.2 – Contaminantes na corrente de alimentação – Versões 2.1 e 3	42
Tabela VI.3 – Composição das correntes – Versão 2.1 – PR	42
Tabela VI.4 – Composição das correntes – Versão 2.1 – SRK	42
Tabela VI.5 – Composição das correntes – Versão 3 – PR	43
Tabela VI.6 – Contaminantes na corrente de alimentação – Versões 2.2 e 4	43
Tabela VI.7 – Composição das correntes – Versão 2.2 – PR	44
Tabela VI.8 – Composição das correntes – Versão 2.2 – SRK	44
Tabela VI.9 – Composição das correntes – Versão 4 – PR	44
Tabela VI.10 – Composição das correntes – Versão 4 – SRK	44
Tabela VI.11 – Contaminantes na corrente de alimentação – Versões 2.3 e 5	45
Tabela VI.12 – Composição das correntes – Versão 2.3 – PR	45
Tabela VI.13 – Composição das correntes – Versão 2.3 – SRK	45
Tabela VI.14 – Composição das correntes – Versão 5 – PR	46
Tabela VI.15 – Composição das correntes – Versão 5 – SRK	46
Tabela VI.16 – Solubilidade dos contaminantes em LOX	47
Tabela VI.17 – CH ₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e para o refervedor	47
Tabela VI.8 – Concentração segura de contaminantes no refervedor	52

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O processo de obtenção de oxigênio nas Unidades de Separação de Ar (ASU) vem sendo estudado por mais de 100 anos, desde sua descoberta por Carl von Linde e, apesar do desenvolvimento de processos alternativos, continua a ser o mais utilizado pelas indústrias produtoras de oxigênio e nitrogênio.

Em 1902, Carl von Linde construiu a primeira planta de Separação de Ar, utilizando uma coluna simples de retificação, onde só era possível separar um produto de alta pureza. Oito anos depois foi construída a primeira planta utilizando a tecnologia das colunas duplas, onde é possível produzir simultaneamente oxigênio e nitrogênio de alta pureza (LINDE GROUP, 2009a).

Com o avanço da tecnologia foi possível obter ganhos de escala. Enquanto a primeira planta de separação de ar tinha capacidade de produzir 5 kg/h de oxigênio, em 2007 foi construída uma planta com capacidade superior a 1200 kg/h de oxigênio (LINDE GROUP, 2009a).

O oxigênio e o nitrogênio estão entre as *commodities* químicas mais produzidas no mundo (SILVA, 2009), sendo o oxigênio a maior *commodity* química mundial, com mercado anual superior a 2 bilhões de dólares (FIGUEIREDO, 2008).

Ainda hoje são estudados diversos aspectos da separação de ar, tanto relacionados à tecnologia criogênica quanto a outras tecnologias de produção de oxigênio.

I.1. Motivação

No processo de destilação do ar há formação de uma mistura entre oxigênio e hidrocarbonetos (presentes no ar como poluentes) que pode ser explosiva na presença de uma fonte de ignição. Desta forma, torna-se obrigatória a realização de análises do

ar, na fase de projeto de uma planta, para que as devidas proteções e salvaguardas sejam definidas.

A grande importância desse processo de separação para a obtenção de oxigênio, as mudanças que o ambiente externo pode sofrer desde a fase de projeto até operação da planta, bem como a não periodicidade da avaliação do ar (corrente de alimentação do processo) motivaram a avaliação do comportamento do processo com a presença de contaminantes na coluna dupla de destilação e a segurança do processo.

I.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de obtenção de oxigênio a partir das Unidades de Separação de Ar. A Simulação das colunas duplas de destilação de ar será empregada para verificação das condições operacionais das mesmas, assim como da segurança do processo em diferentes cenários de poluição atmosférica.

I.3. Disposição do trabalho

No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o oxigênio, seus principais processos de obtenção, e mercado. O histórico de acidentes com Unidades de Separação de Ar também é abordado.

No capítulo III é detalhado o processo de obtenção de oxigênio através da destilação criogênica do ar nas Unidades de Separação de Ar, processo escolhido para este estudo.

No capítulo IV são abordadas questões relacionadas aos padrões de segurança do processo, além da avaliação dos riscos e perigos presentes empregando técnica de APR (Análise Preliminar de Risco).

No capítulo V são realizadas simulações da coluna de destilação de ar no simulador de processos UNISIM/Honeywell, variando a concentração de poluentes atmosféricos na corrente de entrada, e análises dos resultados através da comparação das concentrações de poluentes nas correntes de saída e no refeedor com os padrões de segurança estudados no capítulo IV.

Os resultados das simulações são mostrados no capítulo VI.

O capítulo VII apresenta as conclusões referentes ao trabalho desenvolvido, bem como algumas propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO

II.1. Introdução

O oxigênio (O_2) é um dos principais componentes do ar atmosférico (21% v/v) junto com nitrogênio (78% v/v) e argônio (1% v/v). O fracionamento do ar em oxigênio e nitrogênio é de grande interesse comercial uma vez que estes gases estão entre as *commodities* químicas mais produzidas no mundo (SILVA, 2009).

O oxigênio pode ser obtido, a partir do ar atmosférico, através de diferentes técnicas, como a Destilação Criogênica do Ar, *Vacuum Pressure Swing Adsorption* (VPSA), Processo de Separação por Membranas (PSM) e ainda por Eletrólise da água. Essas técnicas diferem entre si em relação aos custos operacionais, à pureza e volume de oxigênio obtido. Atualmente, a destilação criogênica do ar e o VPSA são os processos mais utilizados comercialmente, embora sejam processos onerosos em relação a consumo de energia. Por isso outras tecnologias vêm sendo investigadas, por exemplo o PSM.

O oxigênio tem ampla aplicação em diversos setores, como a indústria química, farmacêutica, alimentícia, metalúrgica, eletrônica, na aeronáutica e na área de saúde. A pureza de oxigênio requerida depende da aplicação, variando entre 90 e 99,9999% em volume.

II.2. Processos de Obtenção

II.2.1. Destilação criogênica do ar

Um dos métodos mais empregados para obtenção de oxigênio é através das chamadas Unidades de Separação de Ar (ASU – Air Separation Unit). A tecnologia de destilação criogênica do ar atmosférico vem sendo utilizada por mais de 100 anos, desde a criação das colunas duplas de destilação por Carl von Linde.

Por utilizar ar atmosférico como insumo principal não há custos associados à matéria-prima, exceto o custo de purificação do ar, que é feita em todas as ASU. Segundo Silva (2009), em uma ASU metade do custo total de produção é proveniente do consumo de energia. Em 1998, a indústria de gás consumiu aproximadamente 31 bilhões watts/hora nos Estados Unidos, o que representou 3,5% da eletricidade consumida pela indústria americana (Zhu *et al*, 2010).

O custo associado ao consumo de energia varia entre as diversas plantas de acordo com os equipamentos, a forma de integração energética adotada, o volume de produção e de acordo com a tabela II.1, outro fator que também influi no consumo de energia é a pureza final do produto (SILVA, 2009). Sendo assim, o processo requer um alto grau de integração energética para uma produção eficiente (AIR PRODUCTS, 2000).

Tabela II.1 - Requisito energético para produção de oxigênio a partir do ar atmosférico (SILVA,2009, *apud* MATSON *et al.*, 1987)

Produto	Requisito energético (kWh/ton. O₂)
O ₂ 99,5%, gás, 1 atm	275-375
O ₂ 90%, gás, 1 atm	250

Outro fator que pode variar em uma ASU é a forma com que o produto chega até o consumidor final. Esta logística de fornecimento varia de acordo com o consumo e a distância do centro consumidor. Existem basicamente três formas principais de fornecimento: cilindros, líquido e gasodutos/*on-site* (DALPIAZ, 2010), conforme a figura II.1.

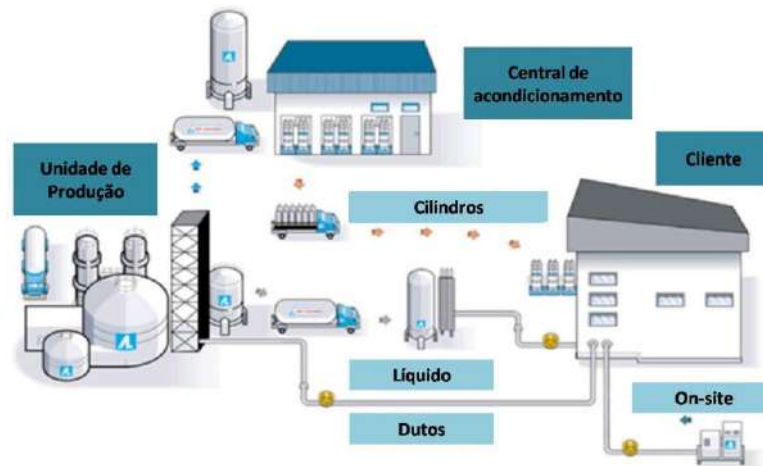


Figura II.1 – Principais modos de fornecimento de oxigênio (Air Liquide, 2012)

- Cilindros – O abastecimento através de cilindros é utilizado para clientes que necessitam de um volume pequeno de oxigênio (até aproximadamente 5000m³ de oxigênio por mês). Os cilindros de oxigênio são transportados por caminhões até o cliente.
- Líquido – Nesta modalidade de abastecimento, oxigênio líquido é transportado em caminhões tanque até o cliente e descarregado em tanques pulmão (*buffer*) localizados na propriedade do cliente. É mais indicada para clientes que necessitam de um volume de médio a alto de oxigênio.
- Dutos e *On-site* – O transporte por dutos é mais indicado para clientes que necessitam de um grande e contínuo volume de oxigênio. Podem ser construídas plantas de separação de ar do fornecedor no terreno do cliente (*on-site*) ou o fornecimento pode ser feito através de dutos quando a ASU fica localizada próxima ao terreno do cliente.

II.2.2. Vacuum-Pressure Swing Adsorption (VPSA)

Como alternativa ao processo criogênico utilizado nas ASU, tem-se a tecnologia *Vacuum Pressure Swing Adsorption* (VPSA) que é baseada no fenômeno de adsorção seletiva (diferentes componentes de uma mistura gasosa adsorvem em graus diferentes na superfície do adsorvente). O uso do processo VPSA tem aumentado nas últimas décadas, devido a sua simplicidade e baixos custos operacionais quando comparado à destilação criogênica (LINDE GROUP, 2009b). O VPSA ocorre à temperatura ambiente, o que diminui seus custos com energia (AIR PRODUCTS, 2010).

Contudo, ainda há considerável consumo energético devido ao uso de bombas de vácuo e compressores.

No processo VPSA, representado na figura II.2, são utilizados dois vasos contendo peneiras moleculares. Enquanto um passa pelo ciclo de pressurização/adsorção (B), o outro passa pelo de despressurização/dessorção (C). Quando o produto de interesse é o oxigênio, são utilizadas peneiras moleculares que adsorvem preferencialmente nitrogênio. O ar (corrente 1) passa por um ventilador e entra no vaso que está sendo comprimido (B) e então o nitrogênio, o dióxido de carbono e a umidade são adsorvidos. O produto gerado (corrente 2) é armazenado em um tanque pulmão (*buffer*) (D) com pureza entre 90 a 94% (volume) de oxigênio (WHITE MARTINS, 2012).

Após o final do ciclo, o adsorvente é então regenerado enquanto a bomba de vácuo (E) remove o gás adsorvido, reduzindo a pressão dentro do recipiente. O gás rejeitado (corrente 3) é então descarregado no ar.

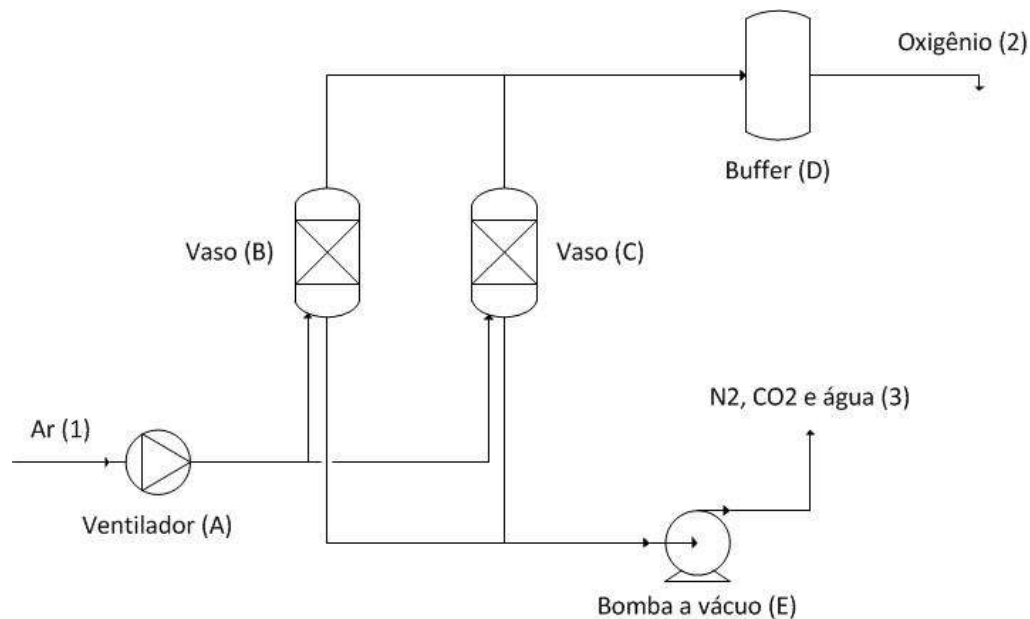


Figura II.2 – Esquematização do Processo VPSA

Esse processo também pode ser realizado sem a utilização da bomba de vácuo, sendo assim chamado de *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Contudo, o PSA atinge vazões menores de produto, na faixa de $500 \text{ Nm}^3/\text{h}^{(1)}$, comparado com a VPSA que atinge até $6000 \text{ Nm}^3/\text{h}^{(1)}$.

⁽¹⁾ Nm^3/h (normais x metro cúbicos) – Medida de vazão comumente utilizada na indústria

II.2.3. Processo de Separação por Membranas (PSM)

O fracionamento do ar também pode ser feito através do processo de separação por membranas (PSM).

A utilização de membranas para separação de oxigênio do ar atmosférico é considerada uma tecnologia promissora por ser energeticamente menos intensa quando comparada à destilação criogênica e ao processo VPSA (SILVA, 2009).

Hoje a técnica de separação por membranas é mais utilizada industrialmente para a obtenção de nitrogênio, contudo há diversos trabalhos na literatura na linha de pesquisa iniciada por Ferraz (2003) e Duarte (2003), e posteriormente explorada por Figueiredo (2008), Pollo (2008) e Silva (2009) a respeito da utilização desse processo para obtenção de oxigênio.

O desenvolvimento comercial desta técnica foi iniciado nos anos 80, utilizando membranas de silicone/poli (sulfona) e celulose. Entretanto, os resultados não foram suficientemente bons para competir com a tecnologia criogênica. Desde então, novos materiais vêm sendo investigados (SILVA, 2009).

Uma das principais linhas de pesquisa para a separação de O₂ do ar atmosférico é a utilização de membranas com agentes transportadores como abordado em Matson e Lonsdale (1987). Porém, também existem linhas de pesquisa que investigam a utilização de membranas supercondutoras e de membranas de fibra de carbono compostas (FIGUEIREDO, 2008).

A separação do nitrogênio e do oxigênio ocorre por permeabilidade seletiva. Como demonstrado na figura II.3, a corrente de ar (1) passa por compressão (A) e é fornecida ao cartucho de membrana (B), o oxigênio passa rapidamente pela fibra da membrana e vai para armazenamento (D). O nitrogênio, que não percola com facilidade pela membrana também pode ser armazenado para venda (E).

Ainda que o oxigênio permeie preferencialmente, este representa apenas 20% da mistura gasosa, ou seja, sempre haverá permeação de nitrogênio, devido a sua maior concentração na corrente de alimentação (FIGUEIREDO, 2008).

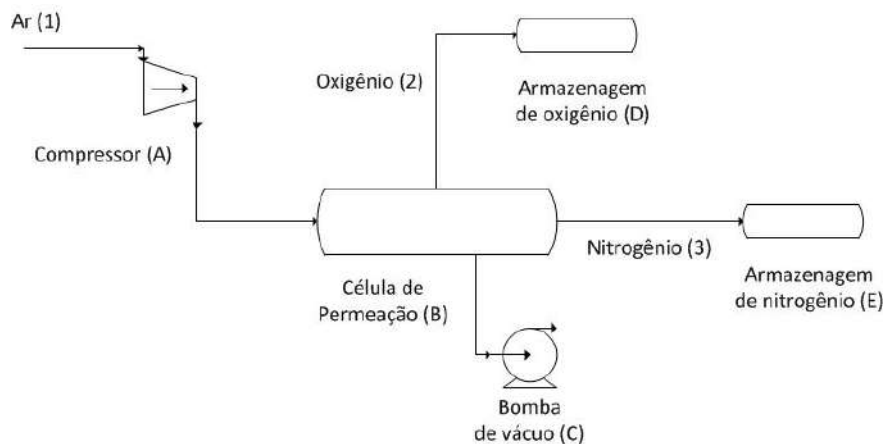


Figura II.3 – Esquematização do Processo de Separação de ar por membranas (PSM)

II.2.4. Processo com utilização de Eletrólise

A eletrólise da água é um processo alternativo e limpo. Nesse processo a água é eletrolisada em uma célula eletroquímica para a produção de hidrogênio e oxigênio.

A eletrólise da água foi um dos principais meios de produção de hidrogênio, com o oxigênio como produto secundário, até que foi sendo substituído pelo processo de Reforma a Vapor de Metano. Neste processo, metano reage com água para formar monóxido de carbono e hidrogênio, também chamado “gás de síntese”. O “gás de síntese” por sua vez, é matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch.

Por ser um processo muito caro, se comparado ao processo criogênico de destilação do ar, a eletrólise não é utilizada industrialmente para produção de oxigênio.

II.3. Mercado para o O₂

Segundo a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), hoje existem seis empresas produtoras de oxigênio no Brasil. São elas: Air Liquid, Air Products, Linde Gases, White Martins, IBG e IPES.

O oxigênio tem ampla aplicação em diversos setores, da indústria química, farmacêutica, alimentícia, metalúrgica, eletrônicos, e na área de saúde.

Entre as aplicações do oxigênio estão:

- Tratamento de água e esgoto (IBG, 2012)

- Piscicultura (IBG, 2012)
- Utilizações para fins médicos como, por exemplo, tratamento de pacientes com problemas respiratórios, em casos de intoxicação por monóxido de carbono e para a administração de medicamentos através de inalação ou nebulização. (WHITE MARTINS, 2012)
- Ambientes com atmosfera controlada (submarinos, aviões, naves espaciais, minas de grande profundidade) e em mergulho (IBG, 2012)
- Operações de corte e soldagem (WHITE MARTINS, 2012)
- Redução da viscosidade e melhora do fluxo de poços de óleo e gás, aumento da capacidade das plantas de craqueamento catalítico e redução da emissão de enxofre (MATOS, 2009)
- Remoção de incrustações em tubulações com chama de acetileno (MATOS, 2009)
- Produção de monômero acetato de vinila, óxido de etileno, óxido de propileno e dicloroetano (AIR PRODUCTS, 2012)
- Produção de gás de síntese (AIR PRODUCTS, 2012)
- Produção de papel e celulose (MATOS, 2009).

II.4. Acidentes Ampliados na Indústria de Obtenção de O₂

Com os avanços tecnológicos e a crescente demanda por produtos inovadores a indústria química se apresenta como um setor industrial essencial para o desenvolvimento da sociedade atual. Dessa forma, a indústria está entrando numa era de processos cada vez mais complexos com o uso de altas pressões e reagentes químicos mais ativos (CROWL, 2002).

Processos mais complexos requerem técnicas de segurança também mais complexas, e apesar dos grandes investimentos feitos na área de pesquisa e aplicação destas técnicas, a indústria não está completamente livre de riscos.

Em 1997 dois graves acidentes, ambos causados por explosões, ocorreram em plantas de separação de ar no mundo. Como consequência a indústria de gás fortaleceu suas regras de segurança de operação.

Em 16 de maio de 1997 ocorreu uma explosão na coluna de destilação da unidade de separação de ar localizada no Complexo de Etileno Fushun, em Fushun, província Liaoning, China (LEHMAN *et al*, 2003). A explosão causou danos severos, resultando em quatro mortes, quatro feridos gravemente, além de vinte e sete feridos levemente e extensa perda material.

O estudo de Lehman *et al* (2003), concluiu que o acidente foi causado por pico de poluição excepcional causado pela liberação de etileno durante a parada de uma planta de óxido de etileno localizada no complexo, e pelo baixo nível de líquido presente no refervedor/condensador da ASU. O hidrocarboneto agiu como ignitor e o combustível foi o alumínio, material com o qual eram construídos os equipamentos. Cálculos mostraram que algumas centenas de gramas de etileno foram capazes de inflamar mais de mil kg de alumínio em oxigênio líquido, multiplicando a energia da explosão em mil vezes (LEHMAN *et al*, 2003).

Em 25 de dezembro de 1997, uma explosão ocorreu na unidade de separação de ar da companhia Air Liquide, localizada dentro da unidade GTL da Shell, em Bintulu, Malásia. O acidente não causou nenhuma fatalidade, mas resultou em doze feridos e o impacto da explosão atingiu um raio de cinco quilômetros (MATOS, 2009).

Segundo Hardeveld *et al* (2001), a causa principal do acidente foi a presença de material orgânico particulado combustível no ar utilizado como matéria-prima na unidade. Como as partículas eram muito pequenas, estas não ficaram retidas nas peneiras moleculares e como seu peso molecular era maior que o do butano e isobutano os analisadores de hidrocarbonetos (C₁-C₄) não foram capazes de detectar sua presença. Esses contaminantes se acumularam no trocador principal de alumínio, localizado dentro da coluna. Houve a ignição espontânea dos hidrocarbonetos, levando a combustão do alumínio que gerou calor, causando a vaporização súbita do oxigênio líquido. Isso ocasionou um aumento da pressão na coluna levando a ruptura da coluna de destilação.

Ressalta-se que, segundo Hardeveld *et al* (2001), com o projeto de um sistema de purificação capaz de reduzir eficientemente a quantidade de material particulado e outros contaminantes que causam entupimento é possível operar uma planta de separação do ar em ambientes com altos índices de poluição por material particulado combustível.

Ambos os acidentes deixam clara a importância da poluição atmosférica na segurança operacional do processo. No capítulo IV, estas condições serão detalhadas.

CAPÍTULO III

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE OXIGÊNIO POR SEPARAÇÃO DE AR

Conforme mencionado anteriormente, o presente trabalho tem como foco estudar a obtenção de O₂ nas ASU (*Air Separation Units*).

O processo de destilação criogênica do ar ainda é o mais utilizado entre as indústrias produtoras de oxigênio. Este processo pode variar quanto ao número e tipo de equipamentos empregados.

Algumas modificações que acontecem no processo se dão quando o produto de interesse é o oxigênio de alta pureza, para o qual pode ser necessária a adição de uma nova coluna de destilação. Quando também se deseja obter argônio como produto secundário de alta pureza, outra coluna é adicionada ao processo (MATOS, 2009).

A figura III.1 representa um esquema simplificado de uma planta de separação de ar no qual é utilizada uma coluna dupla de destilação para o processo de obtenção de oxigênio (produto principal) e nitrogênio (produto secundário).

Os equipamentos envolvidos no processo são: (A) filtro de ar, (B) compressor, (C) trocador de calor, (D) vaso separador de água, (E) peneiras moleculares, (F) trocador de calor principal, (G) turbina e (H) coluna dupla de destilação.

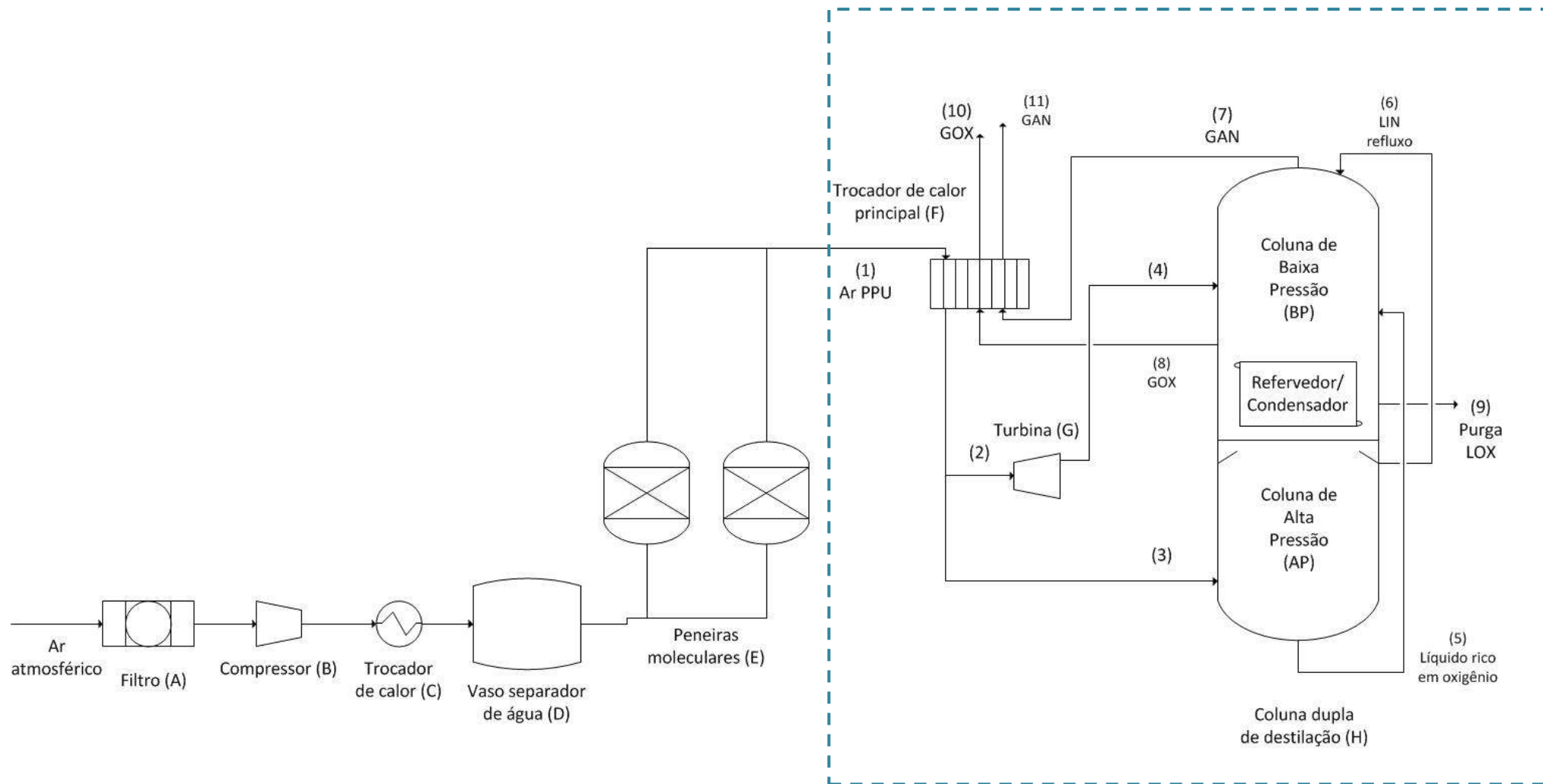


Figura III.2

Figura III.1 – Unidade de Separação de Ar

O processo inicia com a retirada de partículas sólidas na etapa de filtração, comumente composta por dois filtros. No primeiro são retiradas grandes impurezas, como folhas de árvore e pássaros, e no segundo partículas mais finas com diâmetro de até um micrometro.

A retirada de impurezas é importante para garantir que os equipamentos seguintes não sejam prejudicados, em especial o compressor, que pode ter sua eficiência diminuída pelo desgaste causado pelo acúmulo de poeira.

O ar alimentado é enviado para um compressor, onde é comprimido a aproximadamente 600 kPa. Com a compressão, calor é gerado e a temperatura do ar aumenta. O ar segue então para um trocador de calor, onde é resfriado à temperatura ambiente. Como o ar contém vapor d'água, grande quantidade de condensado é formada nessa etapa. A água deve ser retirada uma vez que em um processo criogênico, até mesmo 1 ppmv (parte por milhão por volume) de vapor d'água solidificaria formando gelo dentro da coluna.

O separador de água é um vaso com diâmetro muito grande se comparado ao diâmetro de seu tubo de alimentação. Isso possibilita que a velocidade do ar diminua, fazendo com que a água acumule no fundo, enquanto ar sai por cima. Para garantir que pequenas gotículas de água sejam retiradas, a parte superior do vaso é preenchida com um enchimento metálico onde essas gotículas se aderem formando gotas maiores que caem no fundo do vaso, a água é coletada e retirada, então, por uma válvula no fundo do vaso.

A separação da água nos vasos é essencial para o bom funcionamento da etapa seguinte, a separação em peneiras moleculares. Se grandes partículas de água entram na peneira molecular esta fica sobrecarregada rapidamente. As peneiras moleculares são zeólitas constituídas de alumínio silicato, um mineral que tem capacidade de adsorver água dentro de sua estrutura molecular. Contaminantes como o dióxido de carbono, acetileno e hidrocarbonetos também são adsorvidos pelas peneiras.

A unidade de pré-purificação (PPU) é constituída por dois vasos com peneiras moleculares. Enquanto um é utilizado para adsorção da água remanescente e de poluentes com a finalidade de purificar o ar, o outro vaso, também composto por uma

peneira molecular, passa por uma etapa de regeneração. A regeneração da peneira molecular é feita com a passagem de nitrogênio impuro aquecido em contra corrente para a retirada da água.

A coluna dupla de destilação equivale a duas colunas de destilação acopladas. A coluna de baixo é chamada de coluna de alta pressão (AP) e opera a aproximadamente 600 kPa, enquanto a coluna de cima é chamada de coluna de baixa pressão (BP) e opera a aproximadamente 150 kPa. Entre as duas colunas há um trocador de calor que age como condensador para a coluna de baixo e como refeedor para a coluna de cima. Essa configuração possibilita a economia de energia no processo, já que não são necessários fluidos auxiliares para resfriamento ou aquecimento das correntes.

Conforme mencionado no capítulo II, o refeedor/condensador é o equipamento que requer maior atenção de acordo com o histórico de acidentes com explosões em ASUs.

Na figura III.2, ar seco e purificado (corrente 1) é enviado ao trocador de calor principal, onde é resfriado em contra corrente pelas correntes dos produtos nitrogênio gasoso (corrente 7) e oxigênio gasoso (corrente 8), o que possibilita a integração energética da unidade.

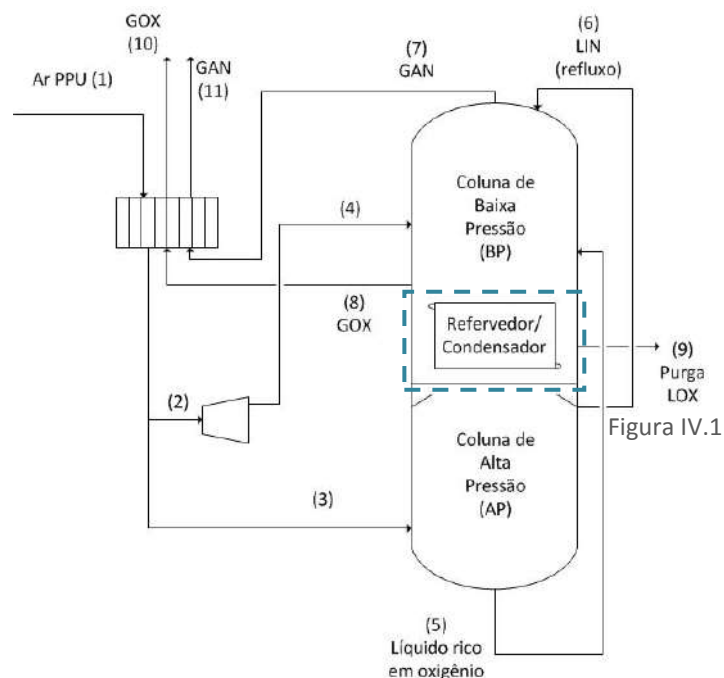


Figura III.2 – Representação da integração energética na ASU

Parte da corrente de ar é direcionada para uma turbina de expansão e segue para a coluna de baixa pressão. A outra parte da corrente de ar é alimentada no fundo da coluna de alta pressão (corrente 3). O ar sobe e ao passar pelo condensador forma um refluxo. O nitrogênio é mais volátil que o oxigênio, sendo concentrado na fase gasosa, enquanto a corrente líquida acumulada no fundo da coluna é enriquecida em oxigênio. Esse produto de fundo, que acumula por não haver um refeedor no fundo da coluna de alta pressão, é frequentemente chamado de líquido rico e contém 35 a 40% de oxigênio. O produto de fundo alimenta a coluna de baixa pressão no prato do meio com o objetivo de aumentar a concentração em oxigênio (corrente 5).

Como a coluna de baixa pressão não possui um condensador, o produto de topo da coluna de alta pressão, rico em nitrogênio líquido (LIN), é retirado e alimentado no topo da coluna de baixa pressão servindo como refluxo (corrente 6). Parte do nitrogênio condensado também serve de refluxo para a coluna de alta pressão. Em algumas plantas essa corrente pode ser bombeada para uma absorvedora para retirada de traços de CO₂ e N₂O (AIR PRODUCTS, 2006).

Os produtos do processo são retirados da coluna de baixa pressão. O oxigênio gasoso (GOX) é retirado do fundo da coluna (corrente 8) e o nitrogênio gasoso (GAN) é retirado do topo da coluna (corrente 7).

Contaminantes menos voláteis que o oxigênio, como o propano (C₃H₈), tendem a se acumular na fase líquida (LOX) e assim não são retirados junto com o produto gasoso (GOX). Sendo assim, para evitar o crescente acúmulo desses contaminantes é necessária uma purga de oxigênio líquido (LOX) (corrente 9) (AIR PRODUCTS, 2006).

Segundo Air Products (2004), desde o ano de 1999, a maioria das ASUs tem sido construídas conforme a figura III.3. Neste caso o produto é retirado diretamente do refeedor/condensador na forma de oxigênio líquido, não sendo necessária a corrente de purga, já que os contaminantes remanescentes após purificação são retirados junto com o produto.

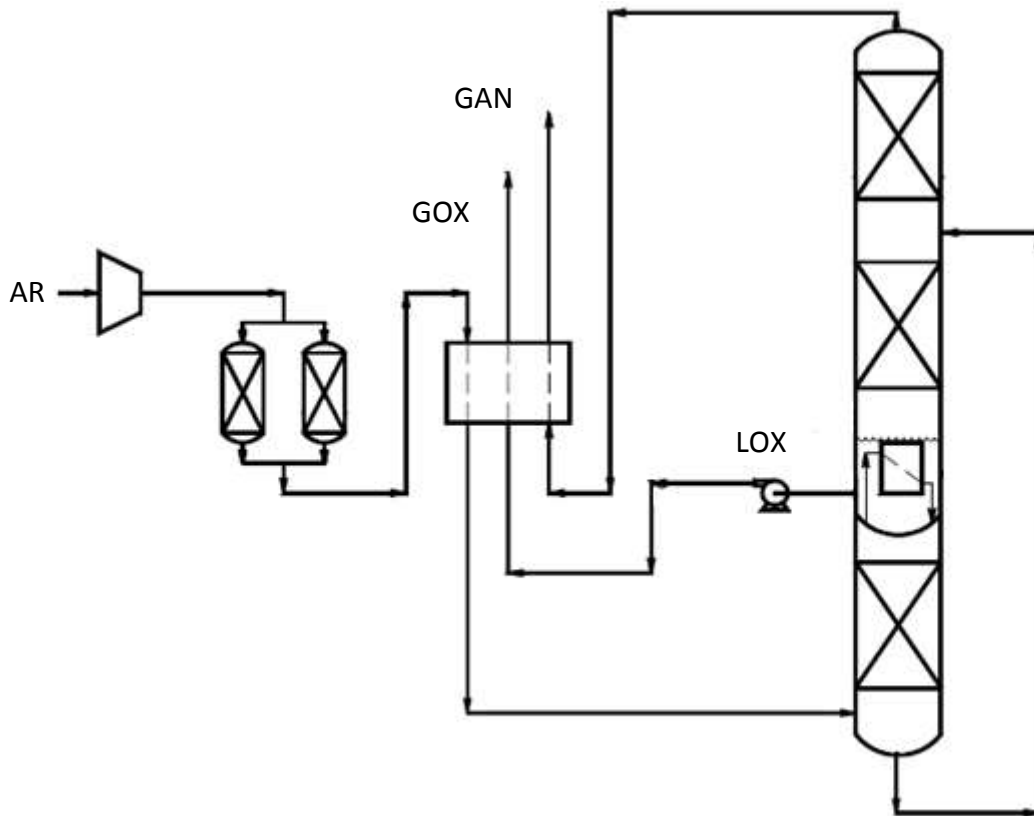


Figura III.3 – Pumped LOX Cycle (AIR PRODUCTS, 2000)

CAPÍTULO IV

SEGURANÇA

O ar atmosférico contém diversos contaminantes traços que agem como contaminantes do produto final e podem levar a falhas nos equipamentos. Baseando-se nos problemas que estes contaminantes podem causar é possível dividi-los em três categorias: corrosivos, reativos e os que levam ao entupimento (AIR PRODUCTS, 2006). A tabela IV.1 apresenta os principais contaminantes do ar atmosférico e os problemas que causam.

Tabela IV.1 – Contaminantes (AIR PRODUCTS,2006)

Componentes Principais	Contaminantes que levam ao entupimento	Contaminantes reativos	Contaminantes corrosivos	Outros contaminantes
O_2	H_2O	$CH_4, C_2H_2, C_2H_4,$	SO_2	H_2
N_2	CO_2	C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8	SO_3	He
Argônio	N_2O	C_4^+, O_3, NO_x	H_2S	Ne
	NO_x		Cl_2	
			HCl	
			NH_3	

É muito importante que a composição do ar seja conhecida nas etapas de projeto e operação de uma ASU. Um cuidado específico deve ser tomado para identificar fontes de contaminantes, como outras plantas dentro do complexo industrial ou em um raio de poucos quilômetros do local onde está localizada a planta de separação do ar.

IV.1. Segurança do refervedor/condensador

IV.1.1. Reação entre hidrocarbonetos e oxigênio

Um dos perigos relacionados a uma planta de separação de ar é a possibilidade de reação de combustão entre hidrocarbonetos e oxigênio. A reação ocorre se os hidrocarbonetos se acumulam dentro da coluna em uma concentração acima do seu

limite inferior de inflamabilidade (LII ou LFL *lower flammable limit*). Valores de referência para LII de alguns hidrocarbonetos são mostrados na tabela IV.2. Nesta tabela encontra-se o conceito de CH₄ equivalente que é a quantidade medida de cada componente multiplicado pelo número de átomos de carbono na molécula (AIR PRODUCTS, 2006).

Tabela IV.2 – LII hidrocarbonetos em Oxigênio Gasoso (AIR PRODUCTS,2006)

Componente	LII (ppmv)	LII (ppmv CH₄ equivalente)
CH₄	50000	50000
C₂H₆	30000	60000
C₃H₈	21200	63600
C₂H₄	27500	55000
C₂H₂	25000	50000

Como os hidrocarbonetos são muito reativos quando dentro de sua faixa de inflamabilidade, inúmeros objetos ou operações aparentemente inofensivas podem tornar-se fontes de ignição. Tais características indicam que os cuidados para evitar o acúmulo de hidrocarbonetos são sempre necessários.

Regras de segurança sugerem que a concentração máxima de hidrocarbonetos segura é de 450 ppmv expressados em CH₄ equivalente (AIR PRODUCTS, 2006), sendo bastante inferior aos LII.

Ressalta-se ainda que nenhum componente deve ter concentração maior que 50% de sua solubilidade em oxigênio líquido, evitando que esses componentes precipitem formando sólidos (AIR PRODUCTS, 2006).

A tabela IV.3 ilustra a concentração de contaminantes presentes no ar tipicamente utilizada no projeto de uma ASU e a redução típica destes contaminantes numa unidade de pré-purificação (PPU). Os valores de saída da PPU foram utilizados posteriormente na etapa de simulação.

Tabela IV.3 – Concentração de contaminantes traços (AIR PRODUCTS,2006)

Contaminante	Concentração de contaminantes no ar (ppmv)	Redução típica na PPU	Concentração de saída da PPU (ppmv)
CO_2	400,00	99%	4,00
SO_2	0,10	100%	0,00
HCl	0,05	100%	0,00
H_2O	10000,00	100%	0,00
N_2O	0,30	30%	0,21
NO_x (NO + NO_2)	0,05	100%	0,00
O_3	0,20	100%	0,00
CH_4	10,00	0%	10,00
C_2H_6	0,10	0%	0,10
C_2H_4	0,30	50%	0,15
C_2H_2	1,00	100%	0,00
C_3H_8	0,50	67%	0,17
C_3H_6	0,20	100%	0,00
C_4^+	1,00	100%	0,00

Observa-se que mesmo na ausência de uma PPU, os compostos não estão dentro da faixa de inflamabilidade. Porém, durante o processo esses contaminantes serão concentrados podendo, então, alcançar o LII. Por isso, a purificação da corrente de alimentação é de suma importância para a segurança do processo.

Como demonstrado na tabela IV.3, apenas parte dos hidrocarbonetos contidos no ar é retirada nas peneiras moleculares da PPU. Eteno (C_2H_4) e propano (C_3H_8) são retirados parcialmente, mas etano (C_2H_6) e metano (CH_4) não são absorvidos, passando em sua totalidade para a coluna de destilação. Estes compostos têm pontos de ebulição maiores que o do oxigênio, conforme a tabela IV.4, tendendo assim a ficarem acumulados na fase líquida. Apenas o metano, que tem ponto de ebulição mais próximo do oxigênio passará em parte para a corrente gasosa de oxigênio (GOX).

Tabela IV.4 – Pontos de ebulição hidrocarbonetos e oxigênio

Composto	Ponto de ebulição
C_3H_8	-42°C
C_2H_6	-89°C
C_2H_4	-103,7°C
CH_4	-161,6°C
O_2	-182,96 °C

A figura IV.1 representa o trocador de calor tipo termosifão que age como refeedor /condensador na coluna dupla. Esse trocador de calor em contracorrente atua submerso em oxigênio líquido. Nitrogênio gasoso (GAN) entra nos tubos e é condensado a nitrogênio líquido (LIN). Oxigênio líquido (LOX) entra no fundo do casco do trocador e é parcialmente vaporizado carregando uma grande parte de líquido que é recirculado. Para que haja a recirculação do LOX é necessário manter certo nível de LOX onde o trocador fica submerso.

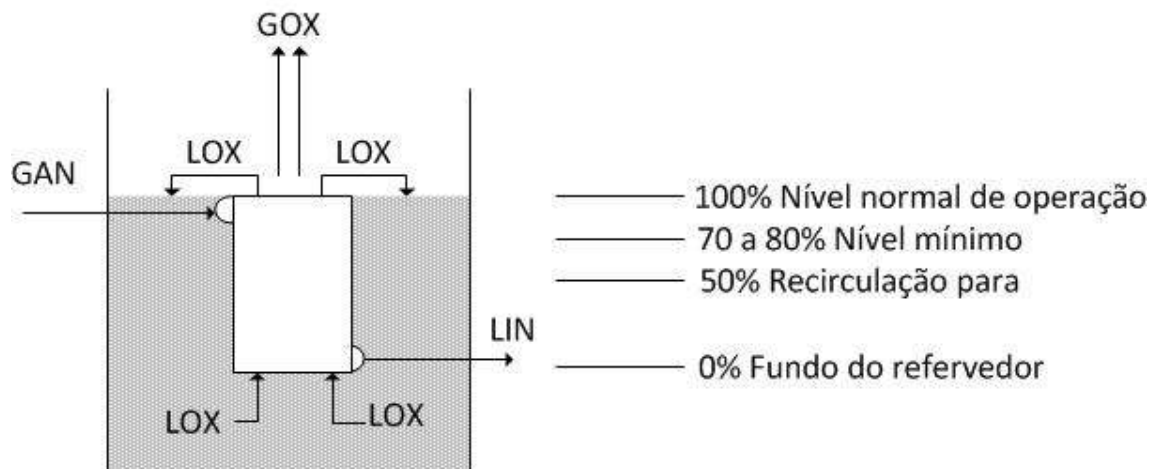


Figura IV.1 – Esquematização do Refeedor/Condensador Termossifão interno à coluna (AIR PRODUCTS,2006)

Se o nível de recirculação não é mantido, em caso de operação em capacidade reduzida (LEHMAN *et al*, 2003) , podem ocorrer dois fenômenos que levam a uma maior concentração de contaminantes no LOX, são eles: *dry boiling* e *pool boiling* (AIR PRODUCTS, 2006).

O *dry boiling* ocorre quando a piscina de líquido não recebe mais líquido (0% de recirculação). O calor faz com que os componentes mais voláteis (oxigênio) vaporizem, concentrando os componentes menos voláteis (contaminantes) na fase líquida. A situação mais perigosa ocorre quando estes contaminantes precipitam na forma de sólidos aderindo às paredes dos equipamentos e permanecendo por todo o processo da ASU.

O *pool boiling* tem um mecanismo similar, mas ocorre quando a piscina de líquido ainda recebe alguma quantidade de líquido (recirculação em menos de 100%).

Dois contaminantes, dióxido de carbono e óxido nitroso (CO_2 e N_2O), levam ao entupimento dos passes do trocador de calor, pois tem baixa solubilidade em oxigênio líquido (7 e 250 ppm, respectivamente), formando sólidos se estes limites de solubilidade forem ultrapassados. O entupimento, parcial ou total de alguns passes do trocador prejudica a troca térmica e pode causar sobre pressão no trocador.

De acordo com Air Products (2006) outro contaminante que pode causar um problema semelhante é o acetileno (C_2H_2). Em condições típicas de operação do trocador, ocorre a precipitação de um sólido se a concentração de acetileno ultrapassa 4 ppm. Esse composto é instável e requer uma pequena quantidade de energia para entrar em ebulição. O C_2H_2 também pode reagir com o N_2O gerando uma mistura sólida explosiva, que pode causar sérios danos a uma ASU (AIR PRODUCTS, 2006, *apud* ROTLZER *et al* 1960). Contudo, ao contrário do CO_2 e N_2O , em condições normais de operação o acetileno é retirado em sua totalidade em unidades de pré-purificação, o que diminui a probabilidade de ocorrência de acidentes envolvendo tal composto.

Outro problema pode ser associado ao acúmulo de propano. Nas condições de operação do refeedor, se a concentração de propano exceder 15000 ppm é formada outra fase líquida. Esta fase líquida, rica em propano pode reagir com a fase rica em oxigênio formando uma mistura inflamável.

IV.1.2.Reação entre alumínio e oxigênio

Apesar do longo histórico de uso seguro na indústria de gases, sendo utilizado como material de tubulações, colunas e trocadores de calor, o alumínio pode reagir violentamente com oxigênio, conforme os acidentes descritos no capítulo II. A

reatividade entre oxigênio e alumínio não é totalmente compreendida, mas alguns aspectos da reação são conhecidos (AIR PRODUCTS, 2006).

- É necessária uma grande quantidade de energia para iniciar a reação entre oxigênio e alumínio.
- A ignição e propagação dependem da pureza do oxigênio. Incidentes industriais tiveram pureza maior que 99.5%.
- A geometria do equipamento influencia a ignição e propagação.
- Como na maioria dos sistemas, alta pressão diminui a energia necessária para iniciar a reação e aumenta a reatividade.
- Se oxigênio líquido está presente a reação entre este e o alumínio pode gerar um VER (violent energy release ou liberação violenta de energia). Uma VER é caracterizada por um som alto, luz brilhante e deformação ou destruição do local onde ocorreu a reação.

IV.2. Análise Preliminar de Riscos

Com o objetivo de identificar os possíveis perigos e riscos relacionados à operação de uma ASU foi realizada uma APR (Análise Preliminar de Riscos).

A Análise Preliminar de Riscos é uma técnica tradicional que busca identificar os possíveis riscos e perigos relacionados à instalação de novas unidades, ou operação de plantas industriais já existentes.

Essa técnica, embora qualitativa, tem como objetivo classificar diferentes cenários de acidentes em função de sua severidade e probabilidade de acontecer. A partir destes dois parâmetros é possível estabelecer o grau de risco presente em cada cenário levantado. A técnica permite ainda estabelecer medidas preventivas de segurança de forma a reduzir o risco, minimizando a severidade ou a probabilidade de ocorrência.

Para a elaboração do APR foram propostos diferentes cenários de acidentes, definidas possíveis consequências desses eventos e medidas para detecção ou proteção também foram sugeridas.

A frequência e severidade dos cenários foram estabelecidas conforme os critérios apresentados nas tabelas IV.5 e IV.6.

Tabela IV.5 – Critérios de frequência de eventos – APR (BUREAU VERITAS,2010)

Categoria	Denominação	Característica
A	Extremamente Remoto	Conceitualmente possível, mas extremamente improvável de ocorrer durante a vida útil da instalação. Sem referências históricas.
B	Remoto	Não esperado ocorrer durante a vida útil da instalação, apesar de haver referências históricas.
C	Pouco provável	Possível de ocorrer pelo menos uma vez durante a vida útil da instalação.
D	Provável	Esperado ocorrer mais de uma vez durante a vida útil da instalação.
E	Frequente	Esperado ocorrer muitas vezes durante a vida útil da instalação

Tabela IV.6 – Critérios de severidade de eventos – APR (BUREAU VERITAS,2010)

Categoria	Denominação	Características quanto a:		
		Segurança pessoal	Instalações	Meio ambiente
I	Desprezível	Sem lesões ou no máximo casos de primeiros socorros, sem afastamento.	Sem danos ou danos insignificantes aos equipamentos ou instalações.	Sem danos ou com danos mínimos ao meio ambiente.
II	Marginal	Lesões leves em empregados e terceiros. Ausência de lesões extramuros.	Danos leves aos equipamentos ou instalações (os danos são controláveis e/ou de baixo custo de reparo)	Danos devido a situações ou valores considerados toleráveis entre níveis mínimo e médio.
III	Crítica	Lesões de gravidade moderada em pessoas intramuros. Lesões leves a pessoas extramuros.	Danos severos a equipamentos ou instalações.	Danos devido a situações ou valores considerados toleráveis entre níveis médio e máximo.
IV	Catastrófica	Provoca morte ou lesões graves em uma ou mais pessoas intra ou extramuros.	Danos irreparáveis a equipamentos ou instalações (reparação lenta ou impossível)	Danos devido a situações ou valores considerados acima dos níveis máximos toleráveis.

Após a definição da frequência e severidade dos eventos eles foram classificados de acordo com a matriz na figura IV.2 representando seu risco.

		Frequência				
		A	B	C	D	E
Severidade	IV	M	M	NT	NT	NT
	III	T	M	M	NT	NT
	II	T	T	M	M	M
	I	T	T	T	T	M

Frequência	Severidade	Risco
A = Extremamente Remota	I = Desprezível	 Risco Tolerável (T)
B = Remota	II = Marginal	 Risco Moderado (M)
C = Pouco Provável	III = Crítica	 Risco Não Tolerável (NT)
D = Provável	IV = Catastrófica	

Figura IV.2 – Matriz de classificação de risco – APR (BUREAU VERITAS,2010)

A figura IV.3 apresenta a planilha de Análise Preliminar de Riscos feita para uma ASU. Os trechos e cenários utilizados para realização desta análise foram escolhidos levando-se em consideração os acidentes mencionados no capítulo II.

A análise realizada avaliou oito cenários. Dos cenários analisados somente um resultou em um risco tolerável, e sete em riscos moderados. Nos cenários classificados que apresentam risco moderado estão a sobre pressão no refeedor/condensador e a reação de hidrocarbonetos com oxigênio.

Desta forma, o APR realizado e os relatos históricos de acidentes envolvendo explosões devido à reação de hidrocarbonetos com oxigênio determinaram as simulações a serem feitas (explicadas no capítulo V) bem como a análise de seus resultados.

Análise Preliminar de Risco – APR

Sistema: Unidade de Separação de Ar

Trecho:	Da entrada do trocador de calor principal até a coluna dupla de destilação					Referências: Fluxograma da Figura III.1	
Cenários	Causas	Consequências	Detecções/ Salvaguardas	F	S	R	Recomendações
Pequeno vazamento de oxigênio gasoso	-Rachaduras em tubulações -Vazamento em flanges, acessórios, válvulas	-Aumento da intensidade das reações de combustão em função da atmosfera rica em oxigênio -Aumento da zona de inflamabilidade dos hidrocarbonetos, aumentando o risco de incêndio	- Detecção de vazamentos (D)	D	I	T	- Garantir manutenção da unidade - Instalação de sistemas de controle/alívio - Instalação de válvulas de bloqueio
Grande vazamento de oxigênio gasoso	-Rompimento de tubulações -Vazamento em flanges, acessórios, válvulas -Ruptura da coluna	-Problemas respiratórios (conc. de O ₂ maior que 23,5%) -Aumento dos perigos das reações de combustão em função da atmosfera rica em oxigênio -Aumento da zona de inflamabilidade dos hidrocarbonetos, aumentando o risco de incêndio -Parada da produção em função do reparo/reposição causando diminuição da produtividade	- Detecção de vazamentos (D)	C	II	M	- Garantir manutenção da unidade - Instalação de sistemas de controle/alívio -Desenvolvimento de plano de emergência para respostas a acidentes - Instalação de válvulas de bloqueio
Grande vazamento de nitrogênio gasoso	-Rompimento de tubulações -Vazamento em flanges, acessórios, válvulas -Ruptura da coluna	-Asfixia em função da baixa concentração do oxigênio no ar -Parada da produção em função do reparo/reposição causando diminuição da produtividade	- Detecção de vazamentos (D)	C	II	M	- Garantir manutenção da unidade - Instalação de sistemas de controle/alívio - Instalação de válvulas de bloqueio
Vazamento de líquido criogênico (N ₂ ou O ₂ líquidos)	-Rompimento de tubulações -Vazamento em flanges, acessórios, válvulas	-Formação de poça de líquido criogênico com vaporização do gás e alta concentração na atmosfera -Queimaduras por contato com líquido criogênico	- Detecção de vazamentos (D)	C	II	M	- Garantir manutenção da unidade - Instalação de sistemas de controle/alívio - Instalação de válvulas de bloqueio
Sobre pressão no trocador de calor principal	-Entupimento dos passes do trocador decorrente da precipitação de CO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₂ ou NO _x . -Entupimento dos passes do trocador pelo congelamento de H ₂ O	-Explosão do trocador de calor -Projeção causando danos a outros equipamentos e funcionários da planta	-Sistema de detecção de hidrocarbonetos e nitrogênio (D) -Válvulas de alívio (S)	C	III	M	-Manutenção do vaso separador de água -Manutenção da Unidade de Pré Purificação para diminuição da concentração de poluentes

Análise Preliminar de Risco – APR							
Sistema: Unidade de Separação de Ar							
Trecho:	Da entrada do trocador de calor principal até a coluna dupla de destilação					Referências: Fluxograma da Figura III.1	
Cenários	Causas	Consequências	Deteções/ Salvaguardas	F	S	R	Recomendações
Sobre pressão no refervedor/condensador	-Entupimento dos passes do trocador decorrente da precipitação de CO ₂ ,N ₂ O, C ₂ H ₂ ou NO _x . -Entupimento dos passes do trocador pelo congelamento de H ₂ O - Reação de LOX com uma segunda fase líquida de C ₂ H ₄ e C ₃ H ₈ decorrente do acúmulo desses contaminantes superando o limite de solubilidade.	-Incêndio -Explosão da coluna -Projeção causando danos a outros equipamentos e funcionários da planta -Projeção causando danos à comunidades vizinhas	-Sistema de detecção de hidrocarbonetos e nitrogênio (D) -Válvulas de alívio (S)	C	III	M	-Conservação do vaso separador de água -Conservação da Unidade de Pré Purificação para diminuição da concentração de poluentes -Treinamento para combate a incêndios
Reação de hidrocarbonetos com oxigênio	-Acúmulo de hidrocarbonetos dentro do refervedor/condensador pelos fenômenos de <i>pool</i> e <i>dry boiling</i>	-Incêndio -Explosão da coluna -Projeção causando danos a outros equipamentos e funcionários da planta -Projeção causando danos à comunidades vizinhas	-Sistema de detecção de hidrocarbonetos e nitrogênio (D) -Controle do nível de líquido dentro do refervedor/condensador com alarme (D)	B	III	M	-Conservação da Unidade de Pré Purificação para diminuição da concentração de poluentes -Sistema de detecção de hidrocarbonetos e nitrogênio -Manutenção do nível correto de líquido no trocador de calor evitando a concentração de poluentes no oxigênio líquido - Treinamento para combate a incêndios
Reação entre oxigênio e alumínio	-Acúmulo de hidrocarbonetos agindo como combustível -Altas pressões e alta pureza do oxigênio aumentando a reatividade entre oxigênio e alumínio	-Incêndio -Explosão de tubulações, trocador ou da coluna se estes tiverem como matéria-prima o alumínio -VER (<i>Violent energy release</i>) -Projeção causando danos a outros equipamentos e funcionários da planta -Projeção causando danos à comunidades vizinhas	-Sistema de detecção de hidrocarbonetos (D)	B	III	M	- Treinamento para combate a incêndios

Figura IV.3 – Planilha APR Unidade de Separação de Ar

CAPÍTULO V

SIMULAÇÃO

V.1. Simulação da Unidade de Separação de Ar (ASU) no Software Unisim/Honeywell

Com objetivo de simular a obtenção de oxigênio de alta pureza (especificação 99,99% em volume) e avaliar o comportamento da coluna dupla de destilação em relação a diferentes concentrações dos poluentes presentes na corrente de alimentação do processo, foram realizadas várias simulações no software Unisim/Honeywell.

Inicialmente, para a simulação, foram definidos os parâmetros e os pacotes termodinâmicos utilizados. Os modelos termodinâmicos utilizados foram as equações de estado Peng Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), que são adequadas para modelar sistemas que apresentam equilíbrio líquido vapor.

A partir do processo estudado no capítulo III, foi desenvolvido o PFD mostrado na figura V.1, que representa a Unidade de Separação de Ar. Não foram simulados os equipamentos da unidade de pré-purificação (vaso separador de água e peneiras moleculares), sendo a simulação feita a partir da corrente de saída da PPU.

Unidade de Separação do Ar

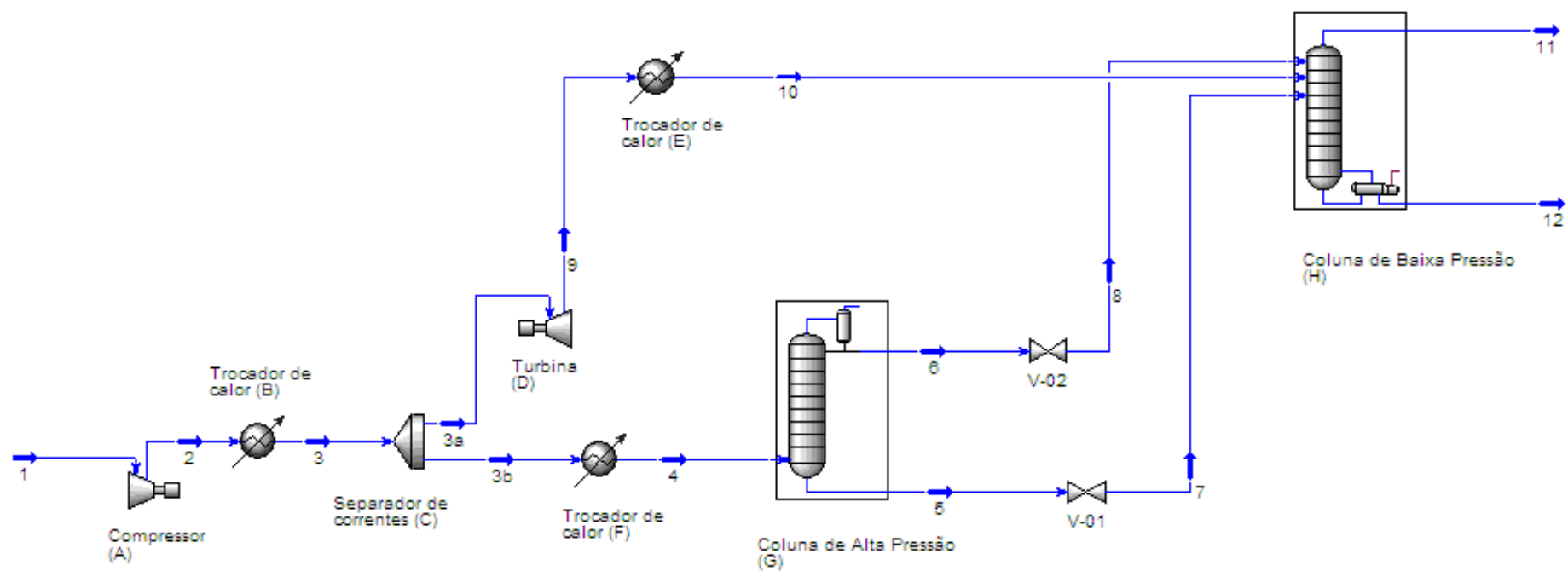


Figura V.1 –Fluxograma da Unidade de Separação do Ar

O software UNISIM não dispõe da coluna dupla de destilação nos seus equipamentos, por isso foram utilizadas duas colunas de destilação, uma contendo um condensador para representar a coluna de alta pressão (G) e outra contendo um refulvador para representar a coluna de baixa pressão (H).

Na figura V.1, a corrente 1 representa uma corrente de ar nas condições de temperatura e pressão ambientes. No compressor (A), com eficiência de 90%, esta corrente é comprimida para a pressão especificada para o fundo da coluna de alta pressão. Como o processo de compressão é exotérmico é necessário resfriar a corrente de saída (2) em um trocador de calor (B) para a temperatura especificada de 20°C.

Após resfriada a corrente 3 é dividida em um separador de correntes (C) e parte dela (corrente 3b) passa por um trocador de calor (F), onde é resfriada à temperatura próxima de sua temperatura de condensação. Esta é especificada de acordo com o gráfico de Pressão de Vapor x Temperatura (figura V.2), estando ainda na fase vapor ao entrar na coluna de alta pressão (G).

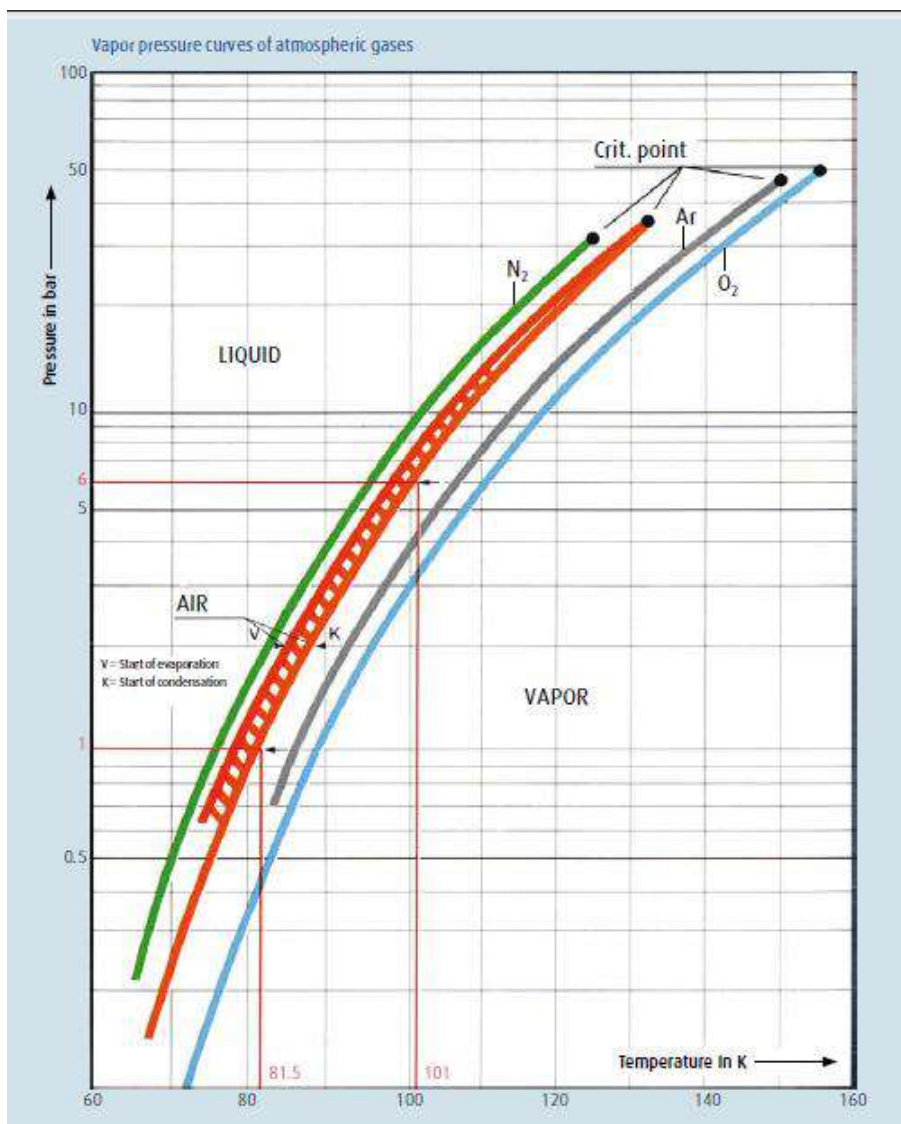


Figura V.2 – Gráfico Curvas de Pressão de Vapor x Temperatura para gases atmosféricos (LINDE GROUP, 2009a)

A outra fração da corrente 3 (corrente 3a) passa por uma turbina (D), onde é expandida para a pressão equivalente à pressão do prato de entrada da corrente 10, é resfriada num trocador de calor (E) e entra na coluna de baixa pressão (H).

A temperatura da corrente 10 foi especificada da mesma forma que a corrente 4, de acordo com o gráfico de Pressão de Vapor x Temperatura (figura V.2) próxima a seu ponto de condensação, mas ainda em estado gasoso.

As correntes 5 e 6 são encaminhadas à válvulas V-01 e V-02 resultando nas correntes 7 e 8. Na válvula V-01 a corrente 7 tem sua pressão reduzida à pressão de seu prato de entrada na coluna de baixa pressão (H). Já a corrente 8 tem sua pressão reduzida à pressão de topo da coluna de baixa pressão (150 kPa).

A corrente 11 representa um produto gasoso rico em nitrogênio (GAN) e a corrente 12 representa o produto de interesse, constituído de oxigênio líquido de alta pureza (LOX). Como o produto oxigênio é retirado como líquido, não é necessário retirar uma corrente de LOX como purga, conforme citado no capítulo III.

V.2. Esquema de Simulações

No total foram realizadas 16 simulações, 8 para cada modelo termodinâmico conforme a figura V.3. Na simulação da unidade foi variada a configuração das colunas e a concentração de contaminantes, com o objetivo de verificar se a inclusão desses componentes influenciaria a pureza de oxigênio e se os limites de segurança seriam ultrapassados.

Os resultados inicialmente obtidos com o modelo de Peng Robinson (PR) foram comparados com os obtidos pelo modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK), de modo a verificar se esses resultados seriam influenciados pelo uso de modelos termodinâmicos diferentes.

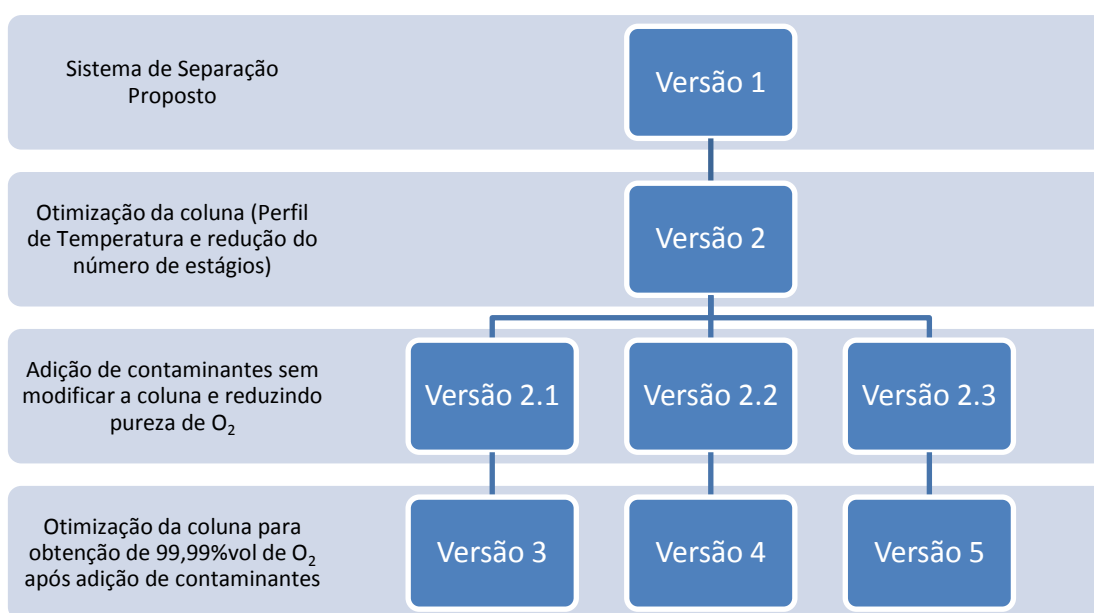


Figura V.3 – Versões Simulação UniSim

Na versão 1 foi proposto o sistema de separação. A corrente de entrada (1) foi considerada pura, contendo apenas os principais componentes do ar: Nitrogênio, Oxigênio e Argônio.

Na versão 2 foi realizada a otimização da versão 1 proposta, de forma a reduzir o número de estágios nas duas colunas (tabela V.1) e adequar o perfil de temperatura da coluna de baixa pressão, mostrado no capítulo VI.

Tabela V.1 – Número de estágios – Comparação versões 1 e 2

Versão	1	2
Coluna	Nº de Estágios	Nº de Estágios
AP⁽¹⁾	40	12
BP⁽²⁾	46	29

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Nas versões seguintes, 2.1, 2.2 e 2.3, foram introduzidos os contaminantes atmosféricos na corrente de entrada com diferentes concentrações. Na versão 2.1 a concentração de poluentes na corrente de entrada da unidade foi considerada sendo a metade da concentração de saída de uma PPU, conforme citado em dados da Air Products, já apresentados na tabela IV.3. A versão 2.2 considera as concentrações de projeto segundo Air Products e a versão 2.3 mostra um cenário com o dobro da concentração de poluentes. Com o aumento da concentração de contaminantes foi necessário diminuir a especificação da pureza do produto (% em vol. oxigênio) para que a coluna convergisse.

Dessa forma, nas versões 3, 4 e 5 foi necessário aumentar o número de pratos das colunas de modo a atingir a pureza de 99,99% vol. oxigênio, conforme as tabelas V.2, V.3 e V.4. A única exceção foi a versão 3 do modelo SRK onde não houve a necessidade de otimização já que a pureza do oxigênio não foi alterada após a adição dos contaminantes.

Tabela V.2 – Número de estágios – Comparação das versões 2.1 e 3

Versão	2.1 - PR⁽¹⁾	3 - PR⁽¹⁾	2.1 - SRK⁽²⁾	3 - SRK⁽²⁾
Coluna	Nº de estágios	Nº de estágios	Nº de estágios	Nº de estágios
AP⁽³⁾	12	12	12	12
BP⁽⁴⁾	29	38	29	29

⁽¹⁾ PR – Modelo Peng Robinson

⁽³⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ SRK – Modelo Soave-Redlich-Kwong

⁽⁴⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Tabela V.3 – Número de estágios – Comparação das versões 2.2 e 4

Versão	2.2 – PR ⁽¹⁾	4 – PR ⁽¹⁾	2.2 – SRK ⁽²⁾	4 – SRK ⁽²⁾
Coluna	Nº de estágios	Nº de estágios	Nº de estágios	Nº de estágios
AP ⁽³⁾	12	12	12	12
BP ⁽⁴⁾	29	66	29	49

⁽¹⁾ PR – Modelo Peng Robinson

⁽³⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ SRK – Modelo Soave-Redlich-Kwong

⁽⁴⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Tabela V.4 – Número de estágios – Comparação das versões 2.3 e 5

Versão	2.3 – PR ⁽¹⁾	5 – PR ⁽¹⁾	2.3 – SRK ⁽²⁾	5 – SRK ⁽²⁾
Coluna	Nº de estágios	Nº de estágios	Nº de estágios	Nº de estágios
AP ⁽³⁾	12	12	12	12
BP ⁽⁴⁾	29	100	29	100

⁽¹⁾ PR – Modelo Peng Robinson

⁽³⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ SRK – Modelo Soave-Redlich-Kwong

⁽⁴⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

V.3. Definição dos parâmetros para simulações

A versão 1 é a proposta da unidade de separação. Nesta proposta a pressão do condensador da coluna de alta pressão foi definida de acordo com Linde Group (2009a) em 560 kPa. Considerou-se uma variação de pressão de aproximadamente 34 kPa, resultando numa pressão de fundo de 600 kPa, conforme a figura V.4.

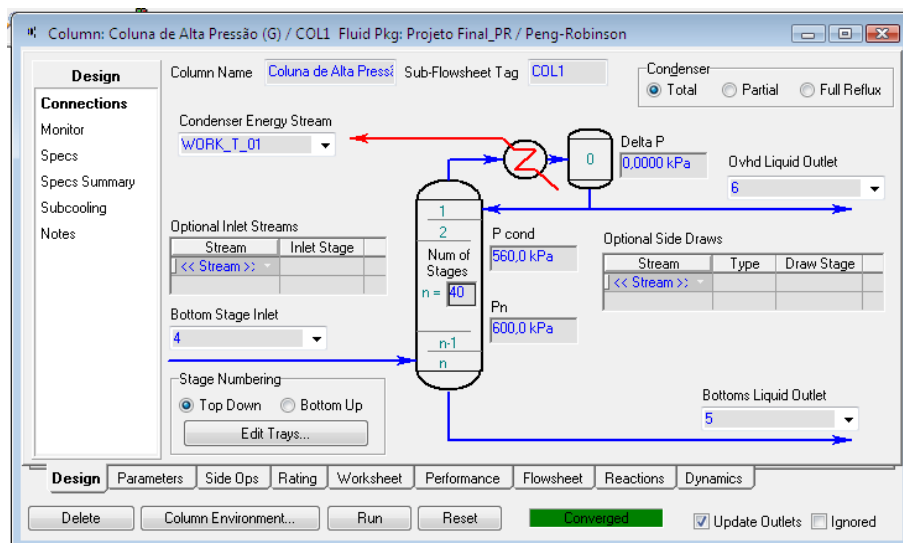


Figura V.4 – Design Coluna de Alta Pressão

Esta coluna foi especificada de forma a minimizar a concentração de oxigênio da corrente 6 (10^{-5} % vol. O_2), que representa o refluxo de nitrogênio líquido após passagem pela válvula V-02, conforme a figura V.5.

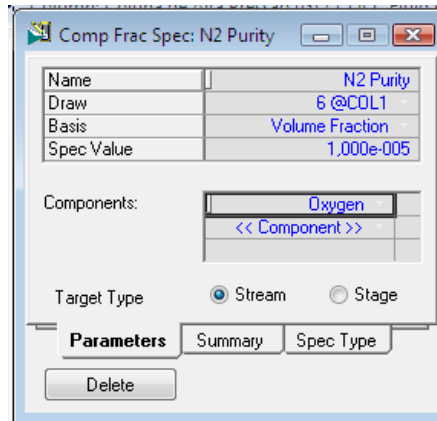


Figura V.5 – Especificação da Coluna de Alta Pressão – Versão 1

Da mesma forma, na coluna de baixa pressão foram utilizados valores propostos por Linde Group (2009a). A pressão de topo utilizada foi de 150kPa, resultando numa pressão de 184,5kPa para o refeedor após adição de uma queda de 34kPa de pressão, como mostra a figura V.6.

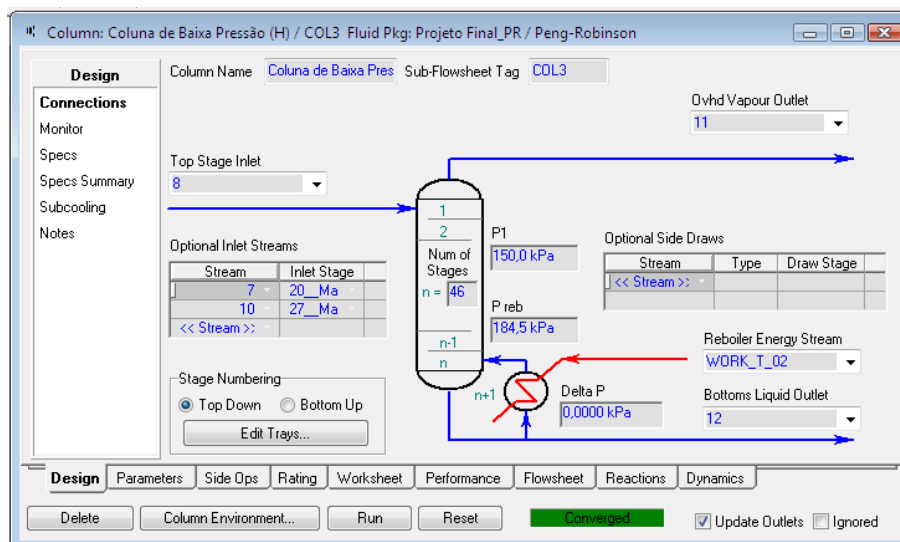


Figura V.6 – Design Coluna de Baixa Pressão

A coluna de baixa pressão foi especificada para maximizar a produção de oxigênio líquido (LOX) na corrente 12 (99,99% vol. O_2), conforme figura VI.4.

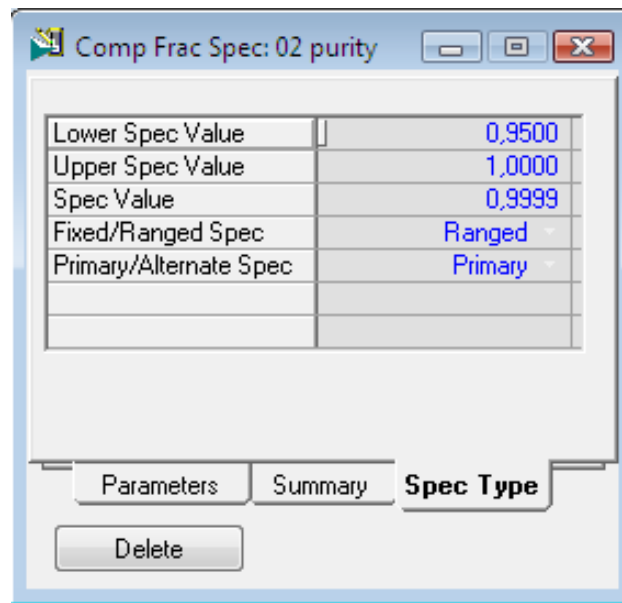


Figura V.7 – Especificação da Coluna de Baixa Pressão – Versão 1

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES

VI.1. Perfil de Temperatura

Foi verificado o comportamento do perfil de temperatura em cada coluna, na de alta e na de baixa pressão.

Na versão 1, o perfil de temperatura da coluna de alta pressão (figura VI.1) não apresentou nenhum desvio. Alguns pratos apresentaram temperaturas muito próximas a de pratos anteriores, mostrando que o número de estágios poderia ser reduzido (conforme tabela V.1).

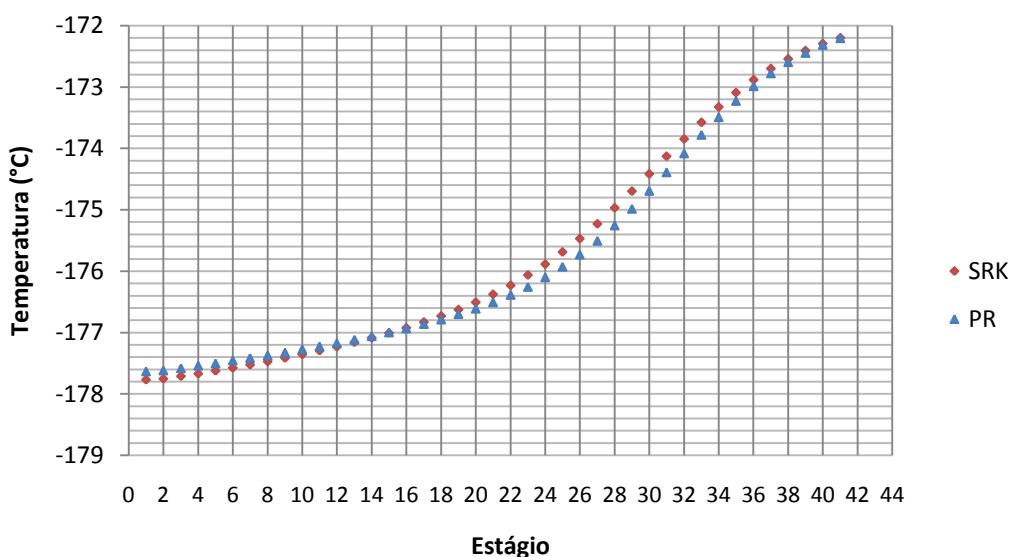


Figura VI.1 – Perfil de Temperatura Coluna de Alta Pressão – Versão 1

O perfil de temperatura da coluna de baixa pressão, representado no gráfico da figura VI.2, apresentou quebras nos pratos de entrada tanto para o modelo PR quanto para o SRK, evidenciando que as cargas não estavam entrando nos respectivos pratos ótimos de carga.

Da mesma forma que na coluna de alta pressão, alguns pratos da coluna de baixa pressão apresentaram temperaturas iguais a de pratos anteriores, mostrando que o número de estágios pode ser reduzido (conforme tabela V.1).

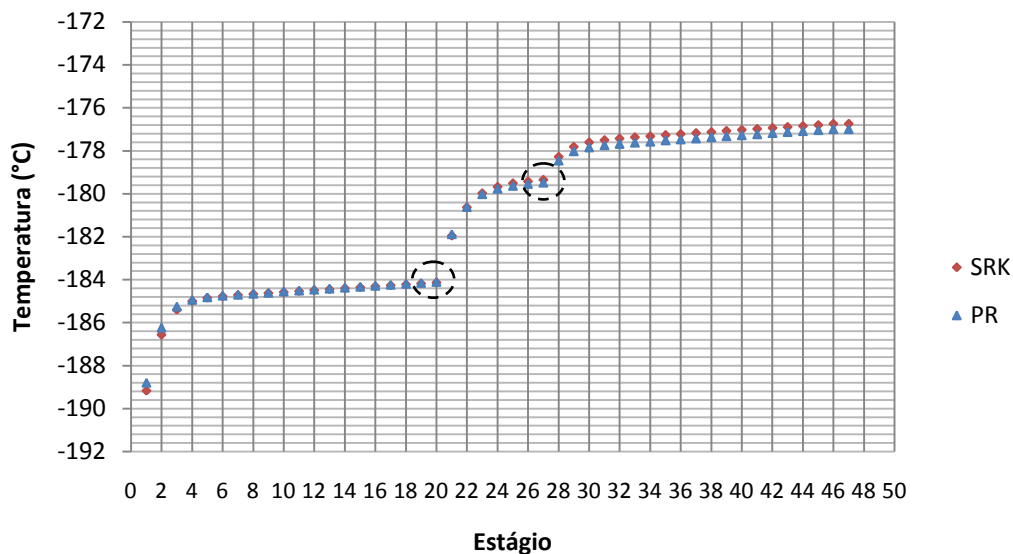


Figura VI.2 – Perfil de Temperatura Coluna de Baixa Pressão – Versão 1

Com base nessas constatações, uma primeira opção para melhorar o perfil de temperatura da coluna de baixa pressão foi testada (versão 2), mudando os pratos de entrada das correntes 7 e 10, conforme a tabela VI.1, o que resultou no perfil de temperatura apresentado na figura VI.3.

Tabela VI.1 – Prato de carga das corrente de entrada coluna de Baixa Pressão

Versão	1	2
Corrente	Prato de entrada	Prato de entrada
7	20	2
8	1	1
10	27	3

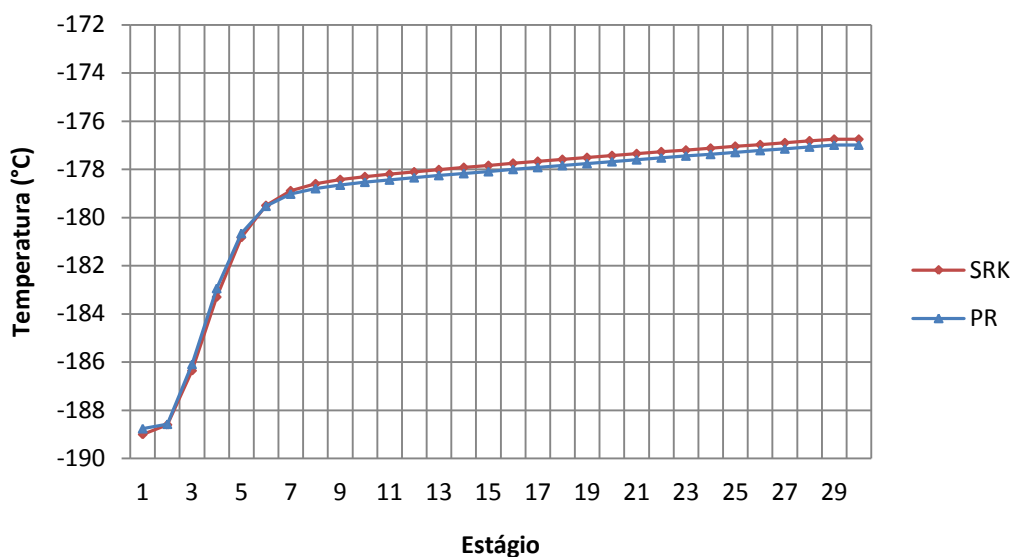


Figura VI.3 – Perfil de Temperatura da Coluna de Baixa Pressão – Versão 2

Pode-se perceber que com as modificações feitas o perfil de temperatura não apresentou mais nenhuma quebra.

Uma segunda opção de otimização para adequação do perfil de temperatura da coluna de baixa pressão da versão 1 foi testada, conforme o PFD na figura VI.8.

Nesta, foram incluídos dois trocadores de calor auxiliares para aquecer as correntes 7 e 8, de forma a igualar suas temperaturas às dos pratos de entrada. Contudo, com essa configuração a separação na coluna de baixa pressão não foi atingida, mesmo adotando baixas purezas dos produtos.

Unidade de Separação do Ar

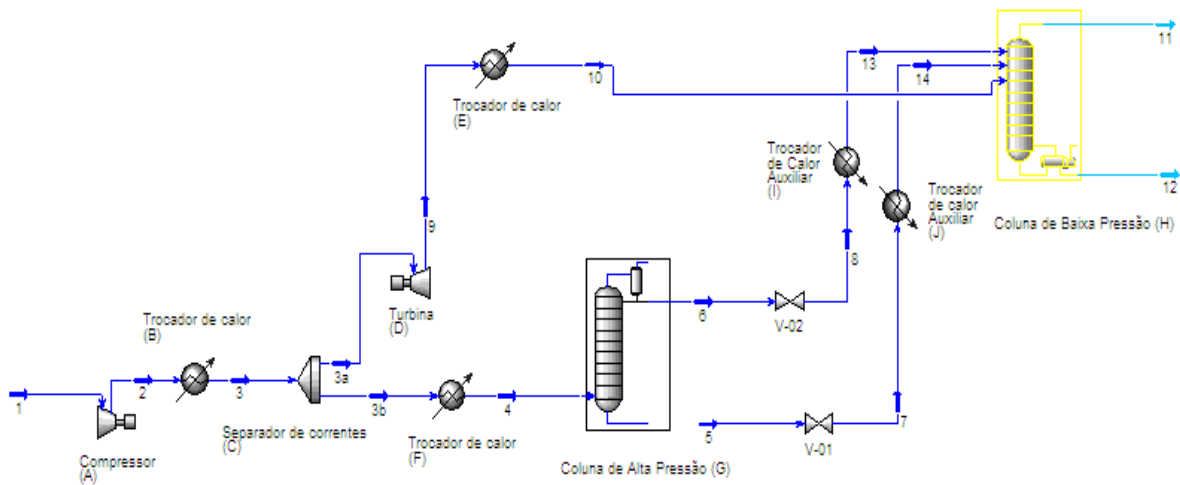


Figura VI.4 – Fluxograma da Unidade de Separação de Ar com trocadores auxiliares

Para melhorar o perfil de temperatura tentou-se colocar as correntes de alimentação da coluna de baixa pressão com temperaturas próximas do seu ponto de liquefação (-193°C para o nitrogênio a pressão 150 kPa, segundo a figura V.2). Sendo assim, a corrente 8, que tinha temperatura igual a -192°C passou a ter -188°C impossibilitando a separação do ar. Ao verificar estas constatações a versão da unidade com trocadores auxiliares foi descartada.

Nas demais versões de simulação o perfil de temperatura das colunas de alta e baixa pressão não apresentou desvios significativos que justificassem o uso de otimizações para ajustes, conforme as figuras VI.5 e VI.6.

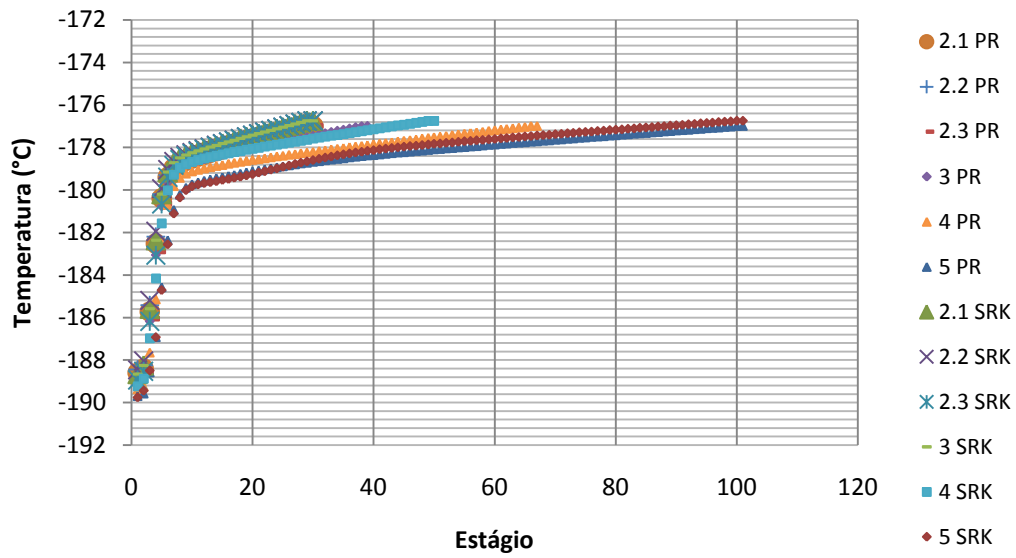


Figura VI.5 – Perfil de Temperatura da Coluna de Baixa Pressão – Versões 2.1 a 5 (PR e SRK)

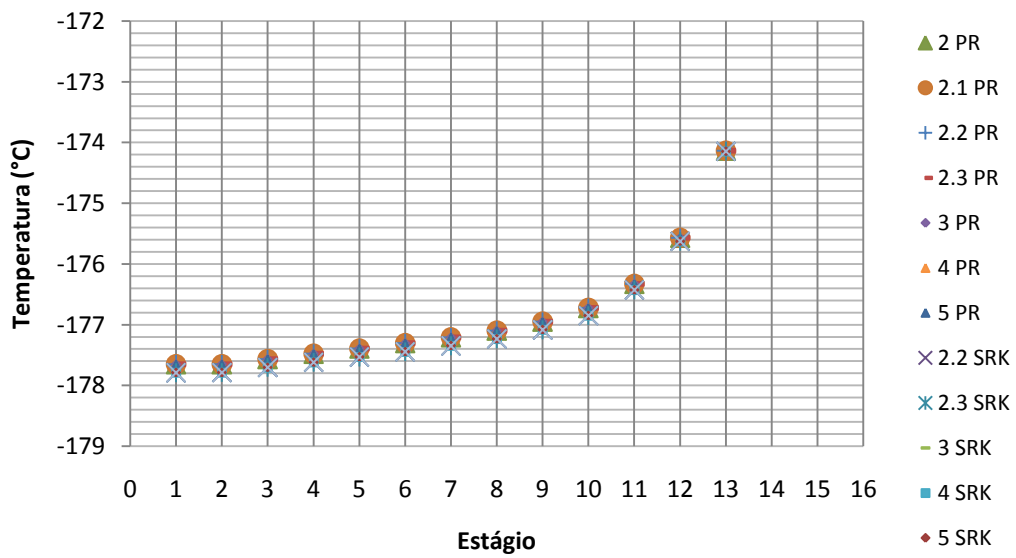


Figura VI.6 – Perfil de Temperatura da Coluna de Alta Pressão – Versões 2.1 a 5 (PR e SRK)

VI.2. Pureza do produto

A presença de contaminantes na corrente de alimentação da ASU modifica a pureza do produto final. Nas tabelas VI.3 e VI.4 a concentração da corrente de alimentação da ASU e das correntes de saída das colunas de alta pressão e baixa pressão são mostradas para a concentração da corrente de saída de uma PPU contendo metade da concentração típica de poluentes conforme os dados da Air Products, mostrados na tabela VI.2.

Tabela VI.2 – Contaminantes na corrente de alimentação – Versões 2.1 e 3

Corrente	1 (ppmv)
Componente	(alimentação)
CO ₂	2,00
N ₂ O	0,11
CH ₄	5,00
C ₂ H ₆	0,05
C ₂ H ₄	0,08
C ₃ H ₈	0,08

Tabela VI.3 – Composição das correntes – Versão 2.1 - PR

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP ⁽¹⁾	Fundo AP ⁽¹⁾	Topo BP ⁽²⁾	Fundo BP ⁽²⁾
N ₂	78,18	99,99	73,92	81,31	0,00
O ₂	20,88	0,00	25,00	17,53	99,98
Ar	0,93	0,00	1,07	1,15	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Tabela VI.4 – Composição das correntes – Versão 2.1 - SRK

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP ⁽¹⁾	Fundo AP ⁽¹⁾	Topo BP ⁽²⁾	Fundo BP ⁽²⁾
N ₂	78,18	99,99	73,00	82,78	0,00
O ₂	20,88	0,00	25,87	16,04	99,99
Ar	0,93	0,00	1,11	1,17	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Conforme a tabela VI.4 a concentração esperada de oxigênio foi obtida para o modelo SRK, o que não foi previsto pelo modelo PR (tabela VI.3) visto que a concentração esperada de oxigênio não foi obtida. Neste caso, houve a necessidade de otimização (mudança do número de estágios ou mudanças dos pratos de entrada das correntes de refluxo) da coluna de baixa pressão (versão 3) para que a pureza de 99,99% vol. fosse novamente atingida (tabela VI.5).

Tabela VI.5 – Composição das correntes – Versão 3 - PR

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP⁽¹⁾	Fundo AP⁽¹⁾	Topo BP⁽²⁾	Fundo BP⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,92	82,42	0,00
O₂	20,88	0,00	25,00	16,40	99,99
Ar	0,93	0,00	1,07	1,16	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Na simulação em que os parâmetros da corrente de saída de uma PPU são exatamente os da concentração típica de poluentes, conforme dados da Air Products, mostradas novamente na tabela VI.6, foram obtidos os resultados apresentados nas tabelas VI.7 e VI.8.

Tabela VI.6 – Contaminantes na corrente de alimentação – Versões 2.2 e 4

Corrente	1 (ppmv)
Componente	(alimentação)
CO₂	4,00
N₂O	0,21
CH₄	10,00
C₂H₆	0,10
C₂H₄	0,15
C₃H₈	0,17

Tabela VI.7 – Composição das correntes – Versão 2.2 - PR

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP⁽¹⁾	Fundo AP⁽¹⁾	Topo BP⁽²⁾	Fundo BP⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,92	80,44	0,00
O₂	20,88	0,00	25,00	18,41	99,98
Ar	0,93	0,00	1,07	1,14	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Tabela VI.8 – Composição das correntes – Versão 2.2 - SRK

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP⁽¹⁾	Fundo AP⁽¹⁾	Topo BP⁽²⁾	Fundo BP⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,00	81,72	0,00
O₂	20,88	0,00	25,87	17,11	99,98
Ar	0,93	0,00	1,11	1,15	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

A pureza desejada para o oxigênio (99,99% vol.) não foi atingida com nenhum modelo. Após as devidas modificações no número de estágios das colunas, descritas em capítulos anteriores, os resultados desejados foram obtidos, vide as tabelas abaixo:

Tabela VI.9 – Composição das correntes – Versão 4 - PR

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP⁽¹⁾	Fundo AP⁽¹⁾	Topo BP⁽²⁾	Fundo BP⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,92	85,61	0,00
O₂	20,88	0,00	25,00	13,17	99,99
Ar	0,93	0,00	1,07	1,21	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Tabela VI.10 – Composição das correntes – Versão 4 - SRK

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP⁽¹⁾	Fundo AP⁽¹⁾	Topo BP⁽²⁾	Fundo BP⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,00	85,78	0,00
O₂	20,88	0,00	25,87	12,99	99,99
Ar	0,93	0,00	1,11	1,21	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Em um cenário onde a corrente de saída de uma PPU contém duas vezes a concentração típica de poluentes (tabela VI.11) conforme dados da Air Products, a pureza do oxigênio atingiu valores ainda menores conforme tabelas VI.12 e VI.13.

Tabela VI.11 – Contaminantes na corrente de alimentação – Versões 2.3 e 5

Corrente	1 (ppmv)
Componente	(alimentação)
CO ₂	8,00
N ₂ O	0,42
CH ₄	20,00
C ₂ H ₆	0,20
C ₂ H ₄	0,30
C ₃ H ₈	0,33

Tabela VI.12 – Composição das correntes – Versão 2.3 - PR

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP ⁽¹⁾	Fundo AP ⁽¹⁾	Topo BP ⁽²⁾	Fundo BP ⁽²⁾
N ₂	78,18	99,99	73,92	82,20	0,00
O ₂	20,88	0,00	25,00	16,62	99,97
Ar	0,93	0,00	1,07	1,16	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Tabela VI.13 – Composição das correntes – Versão 2.3 - SRK

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP ⁽¹⁾	Fundo AP ⁽¹⁾	Topo BP ⁽²⁾	Fundo BP ⁽²⁾
N ₂	78,18	99,99	73,00	84,23	0,00
O ₂	20,88	0,00	25,87	14,56	99,97
Ar	0,93	0,00	1,11	1,19	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão

⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

Foram otimizadas as colunas para que a pureza desejada de oxigênio (99,99% vol) fosse alcançada. Porém, os resultados apresentados nas tabelas VI.11 e VI.12 comprovam que devido a grande concentração de contaminantes na corrente de alimentação da ASU não foi possível atingir a pureza requerida.

Tabela VI.14 – Composição das correntes – Versão 5 - PR

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP ⁽¹⁾	Fundo AP ⁽¹⁾	Topo BP ⁽²⁾	Fundo BP ⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,92	87,28	0,00
O₂	20,88	0,00	25,00	11,48	99,98
Ar	0,93	0,00	1,07	1,23	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão**Tabela VI.15** – Composição das correntes – Versão 5 - SRK

Corrente	1 (%vol)	6 (%vol)	5 (%vol)	11 (%vol)	12 (%vol)
Componente	Alimentação	Topo AP ⁽¹⁾	Fundo AP ⁽¹⁾	Topo BP ⁽²⁾	Fundo BP ⁽²⁾
N₂	78,18	99,99	73,00	88,38	0,00
O₂	20,88	0,00	25,87	10,36	99,98
Ar	0,93	0,00	1,11	1,25	0,00

⁽¹⁾ AP – Coluna de Alta Pressão⁽²⁾ BP – Coluna de Baixa Pressão

VI.3. Concentração de contaminantes

De acordo com o estudo de segurança realizado (capítulo IV) e o histórico de acidentes (capítulo II) envolvendo explosões causadas pelo acúmulo de hidrocarbonetos no refeedor/condensador foi verificado o comportamento dos hidrocarbonetos neste equipamento.

Os dados das concentrações de contaminantes por estágio foram retirados do perfil de composição e então calculados os totais de CH₄ equivalente para o produto e para o refeedor, com o objetivo de verificar se esses valores ultrapassariam o limite de segurança de 450 ppmv de CH₄ equivalente, mencionado anteriormente no capítulo III.

Os valores obtidos nas simulações também foram comparados com os limites de solubilidade apresentados na tabela VI.16.

Tabela VI.16 – Solubilidade dos contaminantes em LOX (AIR PRODUCTS, 2006)

Componente	Solubilidade do componente puro em LOX a 140 kPa (ppmv)
CO ₂	7
N ₂ O	250
CH ₄	Solúvel
C ₂ H ₆ ⁽¹⁾	300000
C ₂ H ₄	40000
C ₃ H ₈ ⁽¹⁾	70000

⁽¹⁾Formação de uma segunda fase líquida

As concentrações de CH₄ equivalente obtidas no produto oxigênio líquido e no refervedor, local onde há maior concentração de poluentes, não superaram o limite máximo de segurança de 450 ppmv em nenhuma das simulações realizadas, conforme dados apresentados na tabela VI.17.

Tabela VI.17 – CH₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e para o refervedor

	Corrente de produto usando o modelo PR ⁽¹⁾	Corrente de produto usando o modelo SRK ⁽²⁾	Refervedor usando o modelo PR ⁽¹⁾	Refervedor usando o modelo SRK ⁽²⁾
	CH ₄ equivalente (ppmv)	CH ₄ equivalente (ppmv)	CH ₄ equivalente (ppmv)	CH ₄ equivalente (ppmv)
Versão 2.1	56	48,6	99,4	84,7
Versão 2.2	115	98,1	224,4	191,1
Versão 2.3	183	150,9	356,1	294
Versão 3	45	43,5	86,9	84,7
Versão 4	67	66,5	129,8	129,6
Versão 5	118	111,8	230,5	217,9

⁽¹⁾ PR – Modelo Peng Robinson

⁽²⁾ SRK – Modelo Soave-Redlich-Kwong

A partir dos valores obtidos, foi possível perceber que as versões otimizadas resultaram em uma menor concentração de poluentes. Possivelmente, este fato deve-se ao aumento do número de estágios.

O gráfico na figura VI.11 mostra a comparação da concentração de contaminantes entre a versão 2.1 e sua versão otimizada 3. Para o modelo SRK não foi necessário otimizar a coluna da versão 2.1.

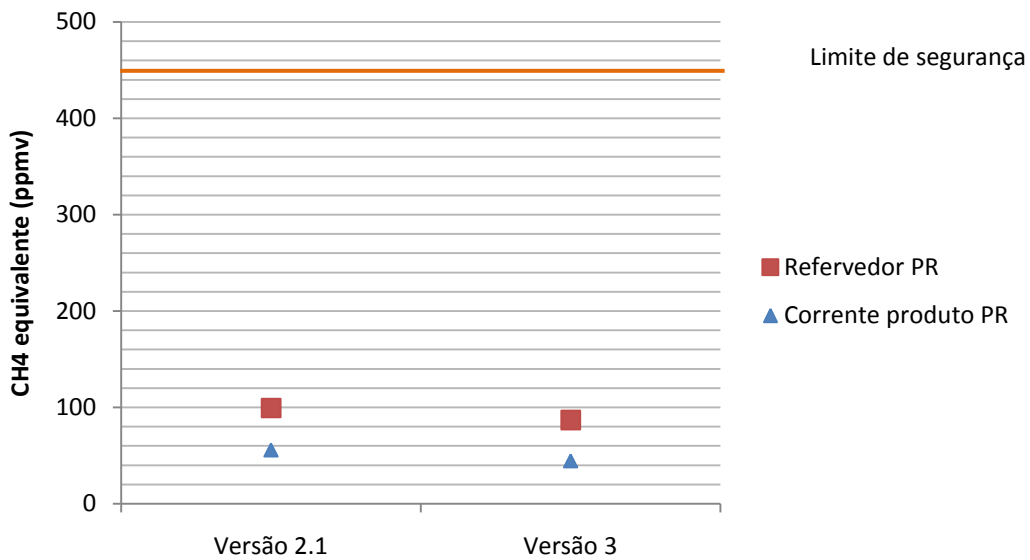


Figura VI.7 – CH₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e refervedor – Comparação versões 2.1 e 3 (otimizada)

Comparações também foram realizadas entre as versões 2.2 e 4 e 2.3 e 5, e são mostradas nas figuras VI.8 e VI.9.

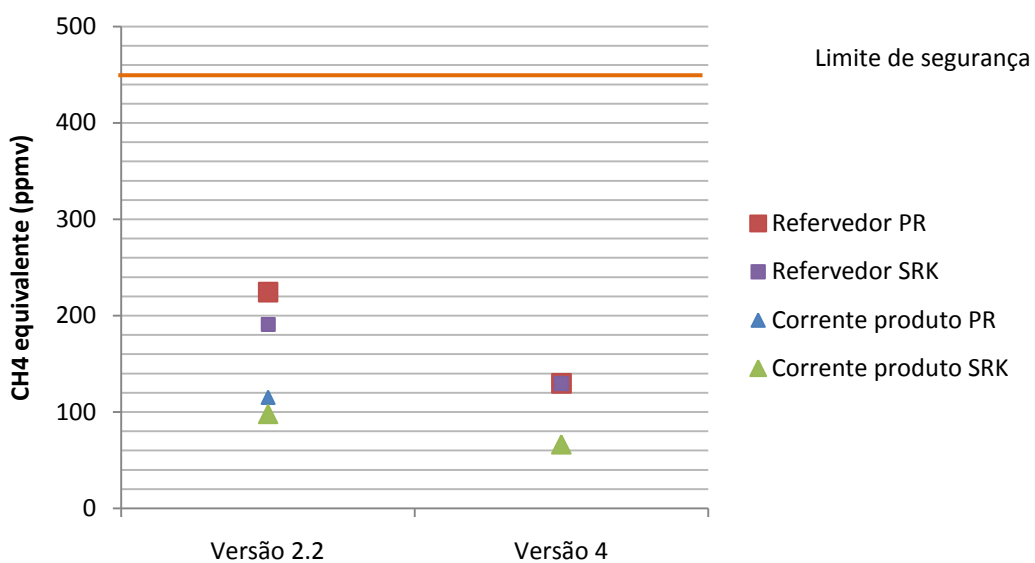


Figura VI.8 – CH₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e refervedor – Comparação versões 2.2 e 4 (otimizada)

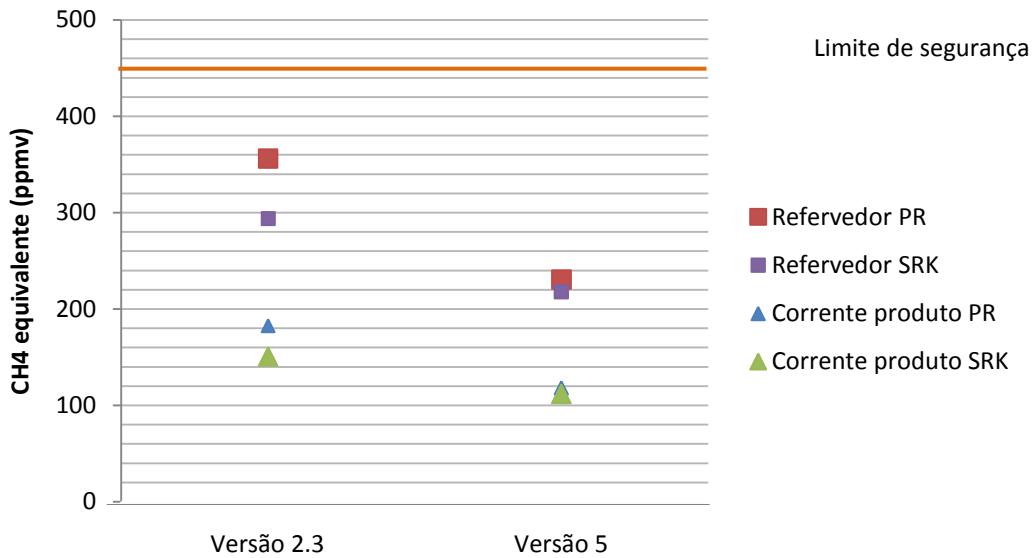


Figura VI.9 – CH₄ equivalente (ppmv) para produto LOX e refrervedor – Comparação versões 2.3 e 5 (otimizada)

Apesar do limite de segurança não ter sido ultrapassado, em muitos casos a concentração de CO₂ foi maior que o limite de solubilidade de 7 ppmv. Dessa forma, o CO₂ poderia depositar dentro dos passes do trocador, causando sobre pressão e facilitando o acúmulo de hidrocarbonetos acima do LII, levando à explosão. Este perigo já havia sido apontado em cenários da Análise Preliminar de Risco e Perigos, mostrada anteriormente na figura IV.3. As figuras VI.10 a VI.13 mostram a concentração de CO₂ por estágio nas diferentes simulações.

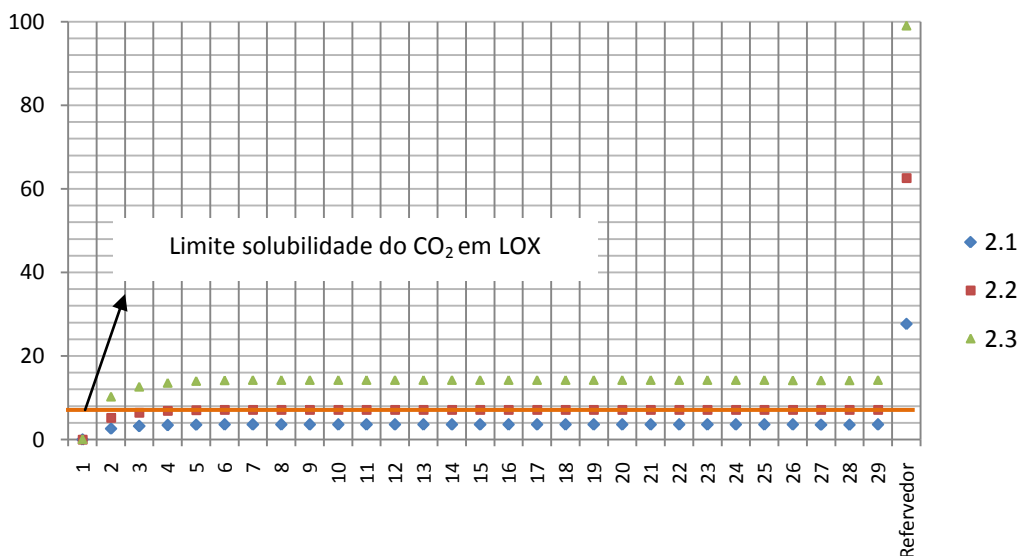


Figura VI.10 – Concentração de CO₂ por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – PR

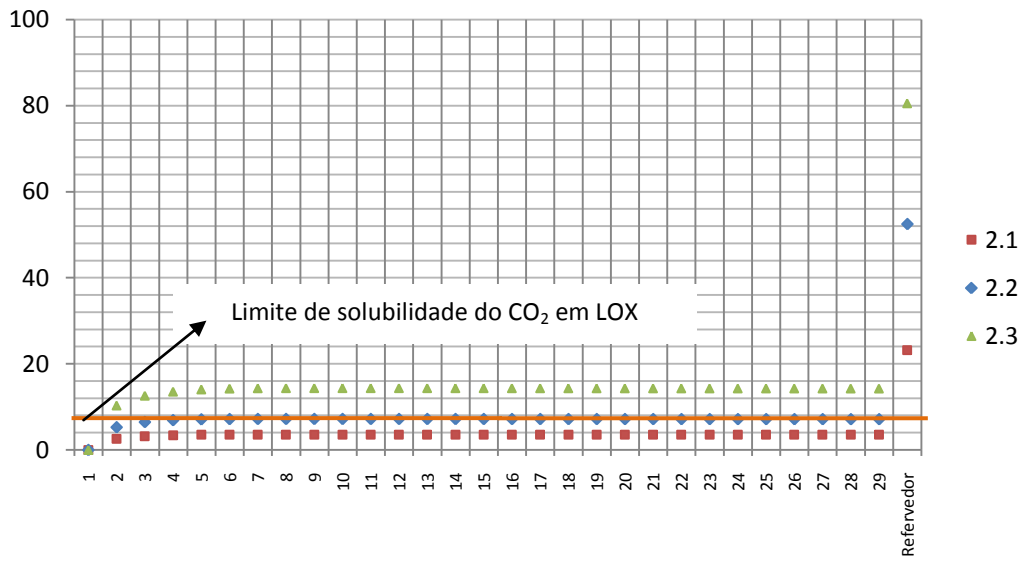


Figura VI.11 – Concentração de CO₂ por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 - SRK

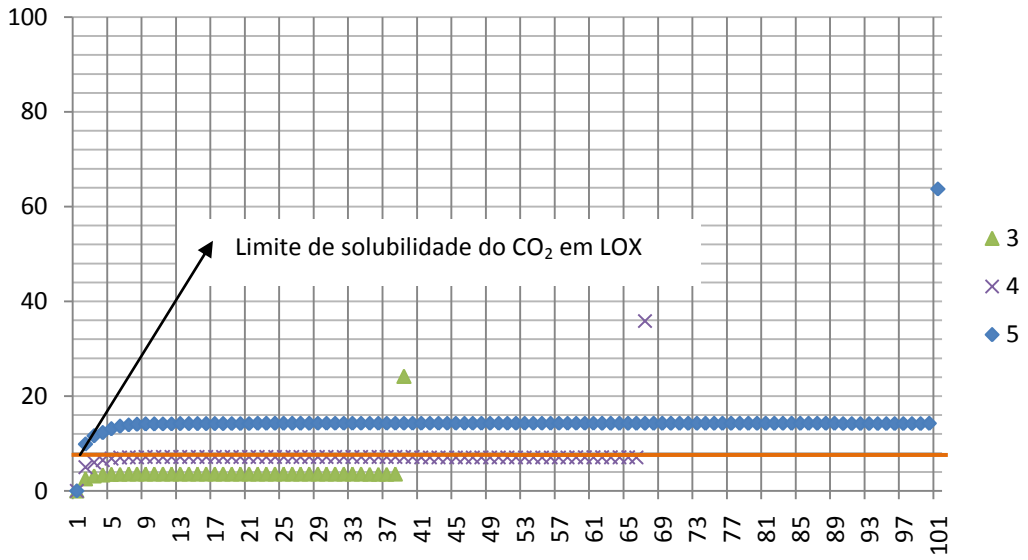


Figura VI.12 – Concentração de CO₂ por estágios – Versões 3, 4 e 5 – PR

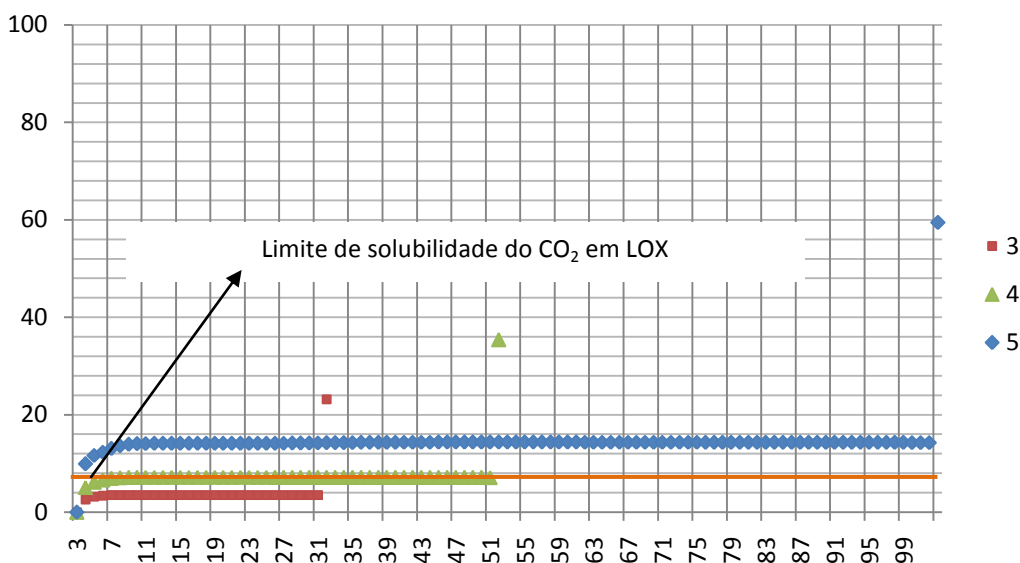


Figura VI.13 – Concentração de CO₂ por estágios – Versões 3, 4 e 5 – SRK

É importante ressaltar que os limites de solubilidade citados anteriormente na tabela VI.16 são referentes à pressão de 140 KPa e a coluna de baixa pressão tem pressões maiores (150 KPa no topo e 184,5 KPa no refervedor). Desta forma, espera-se que em pressões maiores a solubilidade dos contaminantes seja maior e que assim seja mais difícil alcançar o limite de solubilidade (EIGA,2008).

Já o limite de solubilidade do N₂O (250 ppmv) não foi ultrapassado em nenhuma das simulações. Contudo, conforme citado por Air Products (2001), quando CO₂ e N₂O estão presentes numa mesma mistura, sua co-solubilidade deve ser considerada. Ainda que dados de solubilidade para componentes estejam disponíveis na literatura, faltam dados referentes à co-solubilidade. A tabela VI.8 mostra limites de segurança adequados segundo Air Products (2001).

Tabela VI.8 – Concentração segura de contaminantes no refervedor (AIR PRODUCTS,2001)

Componente	Limite individual de solubilidade a 140 kPa (ppmv)	Porcentagem segura do componente	Limite de segurança (ppmv)
N ₂ O	250	1%	2,5
CO ₂	7	6%	0,42

Como já havia sido mostrado nos gráficos nas figuras VI.10 a VI.13 o limite de segurança do CO₂ foi ultrapassado. A concentração de N₂O também foi superior ao

limite de segurança proposto por Air Products, em algumas simulações, conforme os gráficos nas figuras VI.14 a VI.17.

Nas simulações com colunas não otimizadas o limite de 2,5 ppmv foi ultrapassado nas versões 2.2 e 2.3, conforme os gráficos nas figuras VI.14 e VI.15.

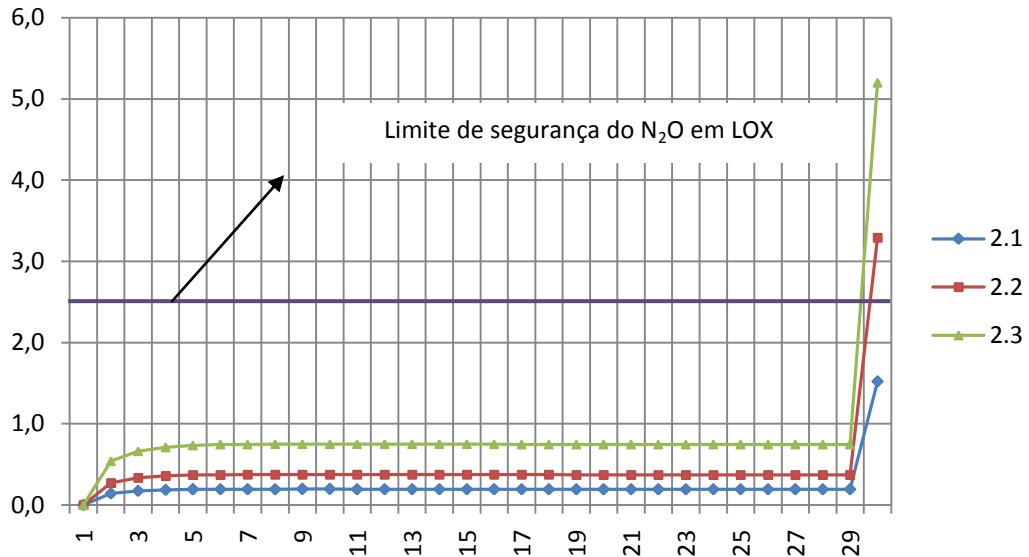


Figura VI.14 – Concentração de N₂O por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – PR

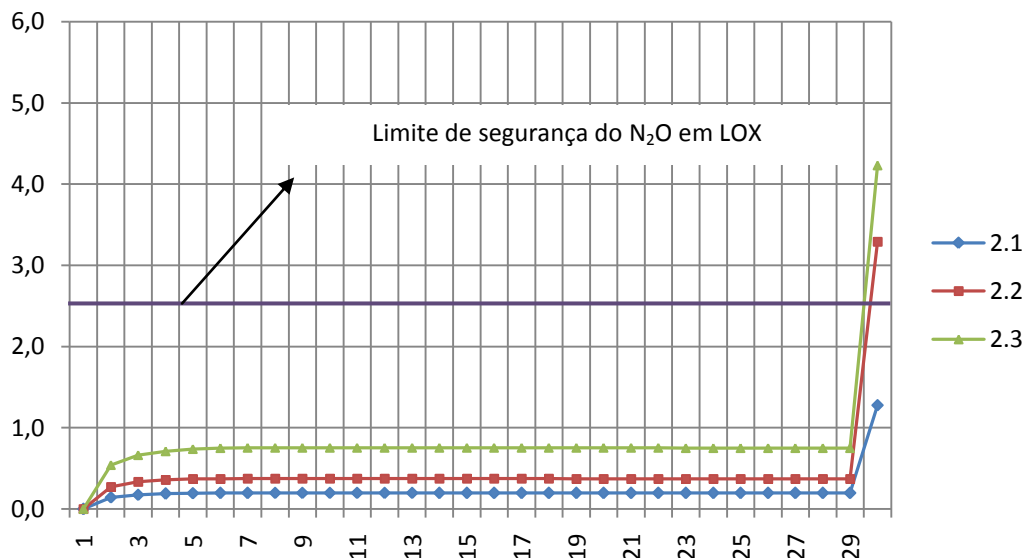


Figura VI.15 – Concentração de N₂O por estágios – Versões 2.1, 2.2 e 2.3 – SRK

Já nas simulações com colunas otimizadas este limite de 2,5 ppmv só foi ultrapassado na versão 5, cuja corrente de alimentação contém duas vezes a concentração típica de poluentes (tabela VI.11), conforme os gráficos nas figuras VI.16 e VI.17.

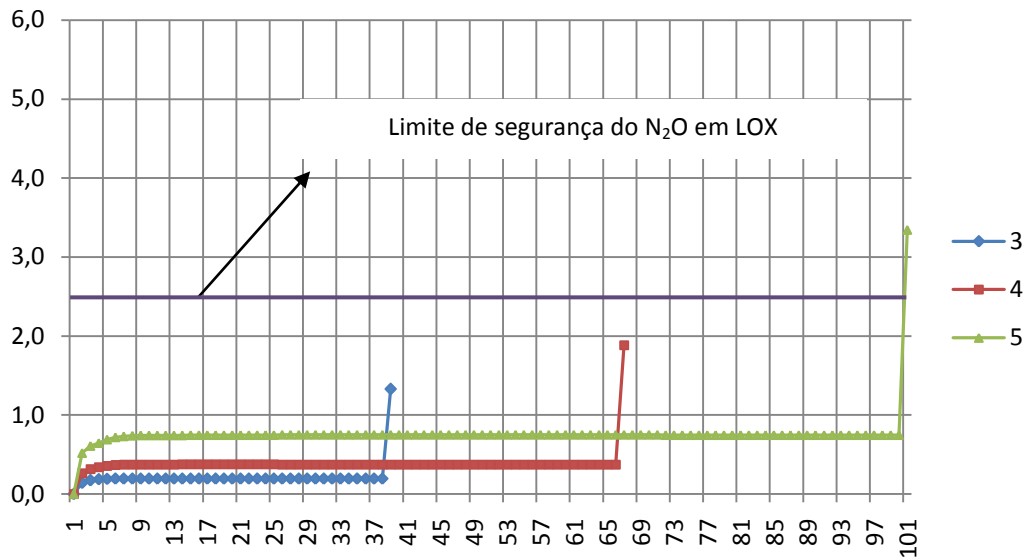


Figura VI.16 – Concentração de N₂O por estágios – Versões 3, 4 e 5 – PR

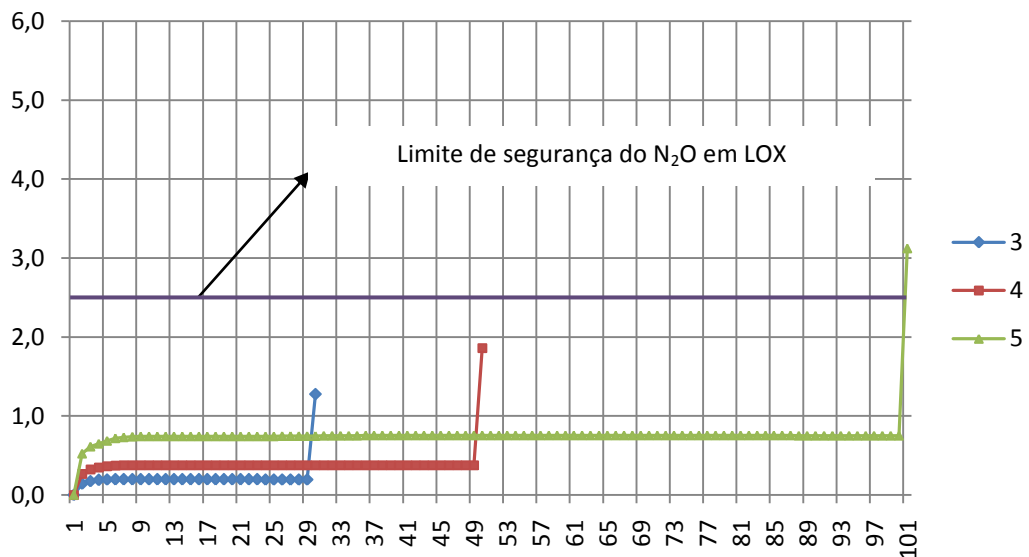


Figura VI.17 – Concentração de N₂O por estágios – Versões 3, 4 e 5 – SRK

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

O processo de separação de ar por destilação criogênica é até hoje a tecnologia mais utilizada pelas empresas do ramo de gases industriais para produção de oxigênio de alta pureza em grande escala.

Apesar de ser considerado um processo economicamente vantajoso e seguro, acidentes graves já ocorreram. Para minimizar os riscos do processo, que tem como característica inerente a mistura de oxigênio com poluentes presentes no ar, potencialmente explosiva, a realização de um estudo preliminar do ar que servirá como matéria prima torna-se obrigatório.

A Análise Preliminar de Riscos realizada avaliou oito cenários. Destes, um resultou em um risco tolerável e sete em riscos moderados. Dentro dos classificados como risco moderado estão a sobre pressão nos trocadores principal e refeedor/condensador. Tais riscos foram a causa de dois graves acidentes ocorridos na indústria. Foram sugeridos, então, métodos de detecção e salvaguardas que podem auxiliar na minimização dos riscos presentes.

Para avaliar o comportamento do processo e sua segurança em diferentes concentrações de poluentes, foram realizadas 16 simulações. As simulações foram realizadas variando-se as concentrações de poluentes e as configurações da coluna (como pureza do produto oxigênio líquido e número de pratos).

Através das simulações foi possível perceber que o acúmulo de hidrocarbonetos ficou abaixo do limite de segurança de 450 ppmv de CH₄ equivalente, inclusive dentro do refeedor da coluna de baixa pressão, local onde há maior concentração de poluentes. Dessa forma, conclui-se que o acúmulo de contaminantes acima LII (limite inferior de solubilidade) deve ocorrer apenas em casos extremos como, por exemplo, liberação de grandes quantidades de hidrocarbonetos em função de vazamentos em plantas vizinhas, cenário que não foi analisado neste trabalho, ou em casos de obstruções dos passes do trocador de calor.

Destaca-se também que outro cenário de acidente está relacionado ao acúmulo de CO_2 e N_2O , acima de seus limites de solubilidade em oxigênio líquido. O limite de 7 ppmv de CO_2 foi ultrapassado em diversos casos, mas o limite de NO_2 ficou dentro do limite de 250 ppmv em todas as simulações.

Contudo, como o CO_2 e N_2O estão presentes numa mistura eles podem interagir modificando a solubilidade individual dos componentes. Sendo assim, sua co-solubilidade foi considerada. Sendo assim, os limites de segurança para operação diminuem para 0,42 ppmv de CO_2 e 2,5 ppmv de N_2O . Estes limites foram ultrapassados em diversos casos e dessa forma, CO_2 e N_2O poderiam solidificar entupindo os passes do trocador, levando à sobre pressão e ao acúmulo de hidrocarbonetos e podendo causar explosões.

Como possíveis continuidades do trabalho cita-se análise da co-solubilidade do CO_2 e N_2O nas condições de temperatura e pressão de operação do referedor e posterior análise de cenários através de simulação para verificação desses limites. Deve ser feita também a análise no regime transiente de forma a verificar se as paradas de planta normalmente realizadas pelas empresas influenciam no acúmulo de contaminantes no trocador de calor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abiquim. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/>. Acesso em 10 de junho de 2012.

Air Liquide. Processos de Produção e Fornecimento. Disponível em: <http://www.airliquide.pt/pt/produtos-e-servicos/gases-air-liquide.html>. Acesso em 6 de maio de 2012.

Air Products, 2000. Managing Trace Contaminants in Cryogenic Air Separation. Disponível em: <http://www.airproducts.com/~media/Downloads/White%20Paper/Cryogenic-Air-Separation-Managing-Trace-Contaminants.pdf>. Acesso em 9 de maio de 2012.

Air Products, 2001. Safe Design and Operation of a Cryogenic Air Separation Unit. Disponível em: <http://www.airproducts.com/~media/Downloads/White%20Paper/Cryogenic-Air-Separation-Safe-Design-and-Operation-of-an-ASU.pdf>. Acesso em 15 de julho de 2012.

Air Products, 2004. Flowsheet Optimization For Multi-Product Air Separation Units. Disponível em: http://www.airproducts.com/~media/Downloads/White%20Paper/Cryogenic-Air-Separation-Flowsheet_Optimization-for-Multi-product-ASU.pdf. Acesso em 9 de maio de 2012.

Air Products, 2006. ASU Reboiler/Condenser Safety. Disponível em: <http://www.airproducts.com/~media/Downloads/White%20Paper/Cryogenic-Air-Separation-Reboiler-Condenser-Safety-EIGA06.pdf>. Acesso em 9 de maio de 2012.

Air Products, 2010. Prism® VSA Oxygen Generation System. Disponível em: http://www.airproducts.co.uk/Gas_Generation/pdf/O2_VSA.pdf. Acesso em 21 de maio de 2012.

Air Products. Oxygen. Disponível em: <http://www.airproducts.com/products/Gases/Oxygen.aspx>. Acesso em 10 de junho de 2012.

Bureau Veritas, 2010. Palestra APP e HAZOP, apresentada na Disciplina de Segurança e Prevenção de Perdas na EQ/UFRJ.

Crowl Daniel A. / Louvar Joseph F., *Chemical Process Safety - Fundamentals with Application*, 2 ed., Prentice Hall, 2002.

Dalpiaz, 2010. Análise do Fornecimento dos Produtos da Destilação Criogênica do Ar, Projeto de Finalização de Curso. UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35197/000792981.pdf?sequence=1>. Acesso em 6 de maio de 2012.

Duarte, L. D., 2003, Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

EIGA, 2008. Safe Practices Guide For Cryogenic Air Separation Plants. Disponível em: http://www.eiga.org/index.php?id=294&tx_abdownloads_pi1%5Baction%5D=getview_detailsfordownload&tx_abdownloads_pi1%5Buid%5D=1244&tx_abdownloads_pi1%5Bcategory_uid%5D=11&tx_abdownloads_pi1%5Bcid%5D=649&cHash=562ab57aa4. Acesso em 10 de julho de 2012.

Ferraz, H. C., 2003, Membranas de transporte facilitado para separação de oxigênio utilizando biotransportadores. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Figueiredo. S. K.C., 2008, Desenvolvimento de membrana com mioglobina para a permeação seletiva de oxigênio, Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em [ttp://teses2.ufrj.br/Teses/COPPE_D/KatiaCeciliaDeSouzaFigueiredo.pdf](http://teses2.ufrj.br/Teses/COPPE_D/KatiaCeciliaDeSouzaFigueiredo.pdf). Acesso em 20 de maio de 2012.

Hardeveld R.M. van, Groeneveld M.J., Lehman J.Y., Bull D.C., 2001, "Investigation of an air separation unit explosion" v14 Journal of Loss Prevention in the Process Industries p. 167–180

IBG. Aplicações Oxigênio. Disponível em: http://www.ibg.com.br/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=2&Itemid=59. Acesso em 10 de junho de 2012.

Lehman J.Y., Wei X.C., Hua Q.X., Delannoy G., 2003, "Investigation of the Fushun ASU explosion in 1997" v16 Journal of Loss Prevention in the Process Industries p. 209–221

Linde Group, 2009a. Cryogenic Air Separation – History and Technological Process. Disponível em: http://www.linde-le.de/process_plants/air_separation_plants/documents/L_2_1_e_09_150dpi.pdf. Acesso em: 01 de março de 2012.

Linde Group, 2009b. Oxygen Generation by Pressure Swing Adsorption. Disponível em: <http://www.linde-india.com/userfiles/image/File/O2%20Plants/Oxygen%20Generatation%20by%20VPSA.pdf>. Acesso em 21 de maio de 2012.

Matos, J. S. G. C., 2009, Aplicação do hazop dinâmico na avaliação de perigo operacional em uma coluna de destilação de uma planta de separação de ar, Tese de M.Sc. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/aplicacao-do-hazop-dinamico.pdf>. Acesso em: 8 de março de 2012.

Matson, S. L., Lonsdale, H. K., 1987, Liquid membranes for the production of oxygen-enriched air. III. Process design and economics, *Journal of Membrane Science*, v. 31, n. 1 (Jan), pp. 69-87.

Pollo, L. D., 2008, Síntese e Caracterização de Poliuretano contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Silva, S. E., 2009, *Caracterização do transporte facilitado em membranas contendo biotransportadores para separação do oxigênio*, Tese de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe_m/SandroEugenioDaSilva.pdf. Acesso em: 05 de maio de 2012

White Martins, Praxair. Separação do Ar. Disponível em: <http://www.praxair.com/sa/br/bra.nsf/AllContent/37A04D648B85544D8525730D0065EB62?OpenDocument&URLMenuBranch=17AC4003506DCAC78525730F00727E3F>. Acesso em 21 de maio de 2012.

White Martins, Praxair. Aplicações Oxigênio Medicinal. Disponível em: <http://www.praxair.com/sa/br/bra.nsf/AllContent/34DCC4A344CC1CB6852572B800483A08?OpenDocument&URLMenuBranch=8D6BC8367DB292DF852572F20059A56D>. Acesso em 10 de junho de 2012.

White Martins, Praxair. Gases para Solda e Corte. Disponível em: <http://www.praxair.com/sa/br/bra.nsf/AllContent/9A70BCD4C4F2BAFE8525727500762D81?OpenDocument&URLMenuBranch=90BF31A18AA9BF4A85257275007650E4>. Acesso em 10 de junho de 2012.

Zhu Y.; Legg S.; Laird D. C., "Optimal design of cryogenic air separation columns under uncertainty", v.34 *Computers and Chemical Engineering*, p 1377–1384, 2010.

