

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ADRYELLE SUELEN GOMES SILVA

**ESTUDO PARA REDUÇÃO DO LIMITE MÍNIMO DE ADIÇÃO DE NITROGÊNIO
NO REATOR DE 1,2-DICLOROETANO**

Maceió
2024

ADRYELLE SUELEN GOMES SILVA

**ESTUDO PARA REDUÇÃO DO LIMITE MÍNIMO DE ADIÇÃO DE NITROGÊNIO
NO REATOR DE 1,2-DICLOROETANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Coorientador: Felipe Esly da Conceição Lopes

Maceió
2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB4 – 1767

S586e Silva, Adryelle Suelen Gomes.
Estudo para redução do limite mínimo de adição de nitrogênio no reator de 1,2-dicloroetano / Adryelle Suelen Gomes Silva. – 2024.
50 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel.

Co-orientador: Felipe Esly da Conceição Lopes.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 48-50.

1. Limites de inflamabilidade. 2. Cloração direta. 3. 1,2-dicloroetano. 4. Avaliação de riscos. 5. Diagrama de explosividade. I. Título.

CDU:621.039.4

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as oportunidades colocadas em minha vida, por me guiar e conceder força, sabedoria e perseverança ao longo da minha jornada acadêmica, que foram fundamentais para o meu crescimento pessoal e profissional. À Nossa Senhora Aparecida, cuja proteção e intercessão foram fontes constantes de inspiração e conforto.

Aos meus pais, Maria Sueli e Ailton José, por todo amor, apoio, incentivo, ensinamento e cuidado ao longo da minha vida, sendo minha maior inspiração e orgulho.

À minha irmã, Anyelle, pelo companheirismo, afeto e a capacidade de me fazer sorrir mesmo nos momentos mais difíceis em cada desafio encontrado durante a graduação.

Expresso minha gratidão aos líderes educadores do meu estágio e aos operadores da indústria que generosamente compartilharam seu conhecimento e experiência. A disposição para ensinar, mesmo em meio à rotina agitada, foi essencial para o meu aprendizado e crescimento profissional. A orientação e o suporte que recebi contribuíram de maneira significativa para a minha formação. Esse trabalho só foi possível através de vocês.

Aos meus amigos de graduação, Franciele, Agda, Laura, Samara, Bruna, Gabriel, Carlos, Rafael, Pedro e Clara, que viveram intensamente essa caminhada junto a mim, por serem apoio em momentos difíceis, por compartilharem os desafios e a alegria em cada conquista, vocês tornaram essa jornada mais leve e enriquecedora.

Aos professores do curso de Engenharia Química, da Universidade Federal de Alagoas, agradeço por todo conhecimento transmitido. Em especial, sou grata ao meu orientador Wagner Pimentel, pelo suporte técnico e ensinamentos compartilhados. Ao meu coorientador e líder educador durante o estágio, Felipe Esly, por me guiar com sabedoria, paciência e dedicação para minha formação.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação e concretização deste sonho.

RESUMO

O principal precursor do cloreto de vinila (PVC) é o 1,2-dicloroetano (DCE). Na indústria, um dos processos mais difundidos para sua produção é a cloração direta, que consiste na reação do eteno com o cloro, em presença do catalisador cloreto férrico anidro (FeCl_3). Para garantir a segurança operacional e evitar condições propícias a explosões no reator, é fundamental determinar as propriedades de inflamabilidade das misturas de gases do topo dos reatores. Desse modo, é utilizado sistemas de intertravamento (*interlock*) que atuam automaticamente no processo de acordo com o *set point* definido diante de concentrações perigosas de oxigênio. Para evitar essa condição, o nitrogênio é adicionado com o propósito de promover uma atmosfera inerte no reator. Com isso, a fim de examinar a possibilidade de reduzir o limite mínimo de adição de N_2 no reator a partir da análise do limite de explosividade, o presente trabalho teve por objetivo reavaliar o limite de inflamabilidade das misturas de O_2 e N_2 adotadas em uma típica indústria de processos de 1,2-dicloroetano em um reator de cloração direta, realizando uma auditoria de análise HAZOP (Estudo de Perigo e Operabilidade) e LOPA (Análise de Camadas de Proteção) para avaliação dos riscos potenciais. A simulação do sistema foi realizada utilizando o *software* Aspen Plus para obtenção da composição da mistura gasosa. Os limites de inflamabilidade foram determinados baseado na literatura USBM-503 e a região de explosividade foi analisada a partir do diagrama ternário (combustível-oxidante-inertes). Os resultados indicam que uma vazão mássica de nitrogênio maior, acarreta no arraste de DCE para o topo do reator. A injeção de nitrogênio no reator dilui os gases combustíveis e reduz a concentração de oxigênio, mantendo a operação segura. Na análise do gráfico, o diagrama mostrou que para 160% de carga operacional no limite mínimo de nitrogênio adotado pela indústria de $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$, o ponto estequiométrico se mantém fora da zona de explosão, podendo reduzir para $104 \text{ Nm}^3/\text{h}$ a 140% de carga operacional. No entanto, a partir da norma de segurança da NFPA (*National Fire Protection Association*), não é possível a redução do limite mínimo de adição de N_2 devido à variação entre a concentração de oxigênio e a concentração limite de oxidante (LOC) e a mistura combustível que previne a explosão em sistemas industriais. As análises HAZOP/LOPA indicam um baixo risco de explosão no topo do reator. Sendo assim, os resultados mostram que a abordagem atual é a mais eficiente em termos de custo de nitrogênio e o sistema opera dentro dos padrões de segurança.

Palavras-Chave: Limites de inflamabilidade; Cloração direta; 1,2-dicloroetano; Avaliação de riscos; Diagrama de explosividade.

ABSTRACT

The main precursor to polyvinyl chloride (PVC) is 1,2-dichloroethane (DCE). In industry, one of the most widespread processes for its production is direct chlorination, which involves the reaction of ethene with chlorine in the presence of the anhydrous iron chloride catalyst (FeCl_3). To ensure operational safety and prevent conditions conducive to explosions in the reactor, it is essential to determine the flammability properties of gas mixtures at the top of the reactors. To this end, interlocking systems are used that automatically control the process according to the set point defined in the presence of dangerous oxygen concentrations. To avoid such conditions, nitrogen is added to create an inert atmosphere in the reactor. Therefore, to examine the possibility of reducing the minimum nitrogen addition limit in the reactor through explosivity limit analysis, this study aimed to reassess the flammability limits of O_2 and N_2 mixtures used in a typical 1,2-dichloroethane production process in a direct chlorination reactor by conducting HAZOP (Hazard and Operability Study) and LOPA (Layers of Protection Analysis) audits to assess potential risks. System simulation was performed using Aspen Plus software to obtain the gas mixture composition. The flammability limits were determined based on USBM-503 literature, and the explosivity region was analyzed using the ternary diagram (fuel-oxidant-inert). Results indicate that a higher nitrogen mass flow rate leads to the carryover of DCE to the top of the reactor. Nitrogen injection into the reactor dilutes the combustible gases and reduces oxygen concentration, maintaining safe operation. The graph analysis showed that at 160% operational load with the industry-adopted minimum nitrogen limit of $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$, the stoichiometric point remains outside the explosion zone, potentially reducing to $104 \text{ Nm}^3/\text{h}$ at 140% operational load. However, according to the NFPA (National Fire Protection Association) safety standards, it is not possible to reduce the minimum nitrogen addition limit due to variations between oxygen concentration and the limit of oxidant (LOC) concentration and the fuel mixture that prevents explosion in industrial systems. HAZOP/LOPA analyses indicate a low risk of explosion at the top of the reactor. Thus, the results show that the current approach is the most cost-effective in terms of nitrogen use, and the system operates within safety standards.

Keywords: Flammability limits; Direct chlorination; 1,2-Dichloroethane; Risk assessment; Explosivity diagram.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama do reator.....	7
Figura 2 – Triângulo de fogo.....	8
Figura 3 – Diagrama experimental de inflamabilidade para o metano.....	10
Figura 4 – Camadas de Proteção contra um possível acidente.....	15
Figura 5 – Relação entre eventos iniciais, camadas de proteção independentes e frequência de consequências.	16
Figura 6 – Controle em cascata.	17
Figura 7 - Etapas sequenciais da metodologia	18
Figura 8 – Esquema do reator de 1,2-dicloroetano.....	19
Figura 9 – Fluxograma de simulação no Aspen Plus para a produção de 1,2-dicloroetano.....	21
Figura 10 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 467 kg/h.....	34
Figura 11 – Diagrama de explosividade à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga e vazão de nitrogênio 467 kg/h.....	35
Figura 12 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 300 kg/h.....	36
Figura 13 – Diagrama de explosividade à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga e vazão de nitrogênio 300 kg/h.....	36
Figura 14 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 210 kg/h.....	37
Figura 15 – Diagrama de explosividade à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga e vazão de nitrogênio 210 kg/h.....	38
Figura 16 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.....	39
Figura 17 – Diagrama de explosividade à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.....	40
Figura 18 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.....	41
Figura 19 – Diagrama de explosividade à jusante do <i>vent-condenser</i> para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.....	42
Figura 20 – Diagrama de explosividade no topo do reator e à jusante do <i>vent-condenser</i> para 140% de carga e vazão de nitrogênio a 130 kg/h.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de inflamabilidade e combustão do 1,2-dicloroetano.	9
Tabela 2 – Palavras-guias e parâmetros definidos na aplicação da metodologia HAZOP.	11
Tabela 3 – Estudo HAZOP.	12
Tabela 4 – Composição das correntes de alimentação do reator de 1,2-dicloroetano.	19
Tabela 5 – Componentes do sistema reacional.	20
Tabela 6 – Parâmetros de conversão da reação.	21
Tabela 7 – Dados das correntes de alimentação do reator.	22
Tabela 8 – Detalhes do reator de cloração direta.	22
Tabela 9 – Detalhes do vaso flash após o reator.	22
Tabela 10 – Detalhes do vaso flash após o trocador de calor.	22
Tabela 11 – Limites de inflamabilidade dos gases no ar e no oxigênio presentes no reator.	23
Tabela 12 – Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 467 kg/h.	30
Tabela 13 – Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 300 kg/h.	31
Tabela 14 – Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do <i>vent-condenser</i> para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 210 kg/h.	32
Tabela 15 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 467 kg/h.	33
Tabela 16 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 300 kg/h.	35
Tabela 17 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 210 kg/h.	37
Tabela 18 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.	39
Tabela 19 – Composição estequiométrica da mistura para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.	41
Tabela 20 – Composição estequiométrica da mistura para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.	42
Tabela 21 – Estudo HAZOP para o topo do reator de 1,2-dicloroetano para parâmetro de composição e vazão.	44
Tabela 22 – Categoria de potencial de risco no topo interior do reator.	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Matriz de análise de risco	14
Quadro 2 – Valores de contribuição de determinados grupos por Subramanian e Cangelosi (1989).	26
Quadro 3 – Etapas de construção do diagrama ternário de inflamabilidade.	27

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	4
2.	OBJETIVOS.....	5
2.1	Geral.....	5
2.2	Específicos.....	5
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1	Produção de 1,2-dicloroetano.....	6
3.2	Limites de inflamabilidade.....	7
3.3	Avaliação de Riscos.....	10
3.3.1	HAZOP.....	10
3.3.2	LOPA.....	13
3.4	Controles do processo e dos sistemas de intertravamento.....	16
3.4.1	Controle em cascata.....	16
3.4.2	Sistemas de intertravamento.....	17
4.	METODOLOGIA.....	18
4.1	Levantamento da composição da corrente de cloro e eteno utilizada nos reatores de cloração direta.....	18
4.2	Simulação do reator de processo químico.....	19
4.2.1	Construção do modelo termodinâmico.....	20
4.2.2	Simulação do processo.....	21
4.3	Avaliação das condições de explosividade.....	23
4.3.1	Avaliação das condições de explosividade no topo dos reatores e a jusante do <i>vent-condenser</i>	23
4.3.2	Limite de inflamabilidade de misturas combustíveis.....	24
4.3.3	Construção do diagrama de inflamabilidade.....	26
4.4	Auditoria da análise HAZOP/LOPA.....	28
4.5	Avaliação do potencial ganho econômico.....	29

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Composição da mistura gasosa inflamável.....	30
5.2 Diagrama de inflamabilidade.....	33
5.3 Análise HAZOP/LOPA	44
5.4 Avaliação do potencial ganho econômico com a redução de nitrogênio	46
6. CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

O limite de inflamabilidade se caracteriza pela probabilidade de riscos de explosões a partir de uma dada pressão e temperatura de uma mistura combustível/oxidante através da sua composição na atmosfera, que separa o regime explosivo e não explosivo (WENKAI *et al.*, 2017). Em uma indústria, o estudo desse limite é de crucial importância para garantir a segurança operacional e prevenir riscos em ambientes onde substâncias inflamáveis estão presentes. Com isso, a aplicação desta técnica garante que a mistura de gases esteja fora dos limites de explosividade.

Em um processo de produção do 1,2-dicloroetano (DCE) a partir da cloração direta, a reação ocorre em um reator alimentado por eteno gasoso e o cloro líquido, na presença do cloreto férrico anidro, acoplado por um resfriador no topo do reator, no qual a massa circula continuamente. A adição de oxigênio no processo inibe a formação do 1,1,2-tricloroetano, impureza indesejável que deixa o DCE fora de especificação. Nessas condições, há mistura de etileno, hidrogênio, oxigênio e gases inertes, formando uma massa gasosa no topo do reator, que pode vir a tornar uma mistura explosiva. Para evitar esta condição, faz-se a introdução de nitrogênio, deixando-a fora do limite de explosividade a partir do limite inferior e superior (LIE e LSE) definidos.

O controle dessas concentrações é alcançado por meio de sistemas de intertravamento (*interlock*) e práticas operacionais que visam manter as condições dentro dos limites seguros por meio de análises de risco. Contudo, as características de explosão da mistura 1,2-dicloroetano em um reator pode ser obtida a partir de diversas causas, como falhas nas válvulas de controle de vazão de cloro e eteno, indicação falsa de vazão de nitrogênio para o reator e falha no analisador de oxigênio. Esses parâmetros podem ocasionar em uma elevação do teor de gases combustíveis no topo do reator com possibilidade de entrar na zona de inflamabilidade.

A redução do limite mínimo de adição de nitrogênio no reator pode contribuir para diminuição do custo de operação, oferecendo um ganho potencial e econômico. Nesse sentido, considerando a viabilidade econômica, uma avaliação de segurança se seguirá, estabelecendo uma revisão de análise do processo de adição, com o intuito de revisar os dados do limite de inflamabilidade em uma típica indústria, analisando os gases para determinar a concentração máxima de O₂ a partir da vazão de N₂, visando reduzir o consumo de nitrogênio durante o processo.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo principal examinar a possibilidade de reduzir o limite mínimo de adição de N_2 no reator, a partir da reavaliação do limite de inflamabilidade das misturas de O_2 e N_2 adotadas em uma típica indústria de processos de 1,2-dicloroetano em um reator de cloração direta, realizando uma análise HAZOP (Estudo de Perigo e Operabilidade) e LOPA (Análise de Camadas de Proteção) para avaliação dos riscos potenciais.

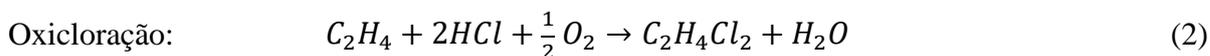
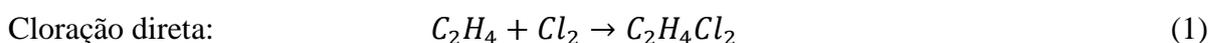
2.2 Específicos

- Analisar o valor ideal de set point para *interlock* do reator de DCE por oxigênio alto, a partir do controle em cascata do analisador de O_2 , garantindo que não haja a possibilidade dos gases do topo do reator entrar nos limites de explosividade;
- Realizar um balanço de massa a partir da composição da mistura por meio da vazão de seus componentes;
- Identificar a redução de nível mínimo de adição de N_2 no reator de DCE a partir do estudo experimental;
- Realizar uma Análise HAZOP e LOPA para avaliar os riscos potenciais, reavaliando os limites instalados atualmente a partir do controle de oxigênio;
- Estimar um ganho potencial e econômico diante da possibilidade de redução do nível mínimo de adição de N_2 .

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de 1,2-dicloroetano

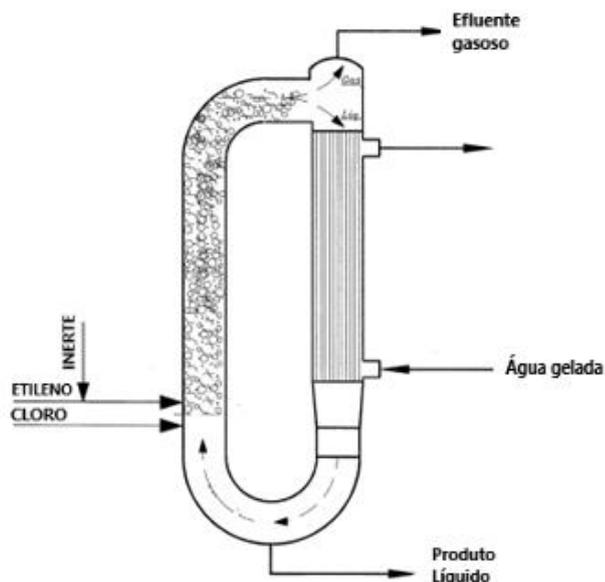
O 1,2-dicloroetano é um produto líquido incolor à temperatura ambiente, altamente volátil, com pressão de vapor de 8,5 kPa (a 20°C), e é solúvel em água, com solubilidade de 8.690 mg/L (em 20°C). O processo químico envolvendo a produção de 1,2-dicloroetano (DCE) é obtido a partir da cloração direta do etileno e pela oxicloração do etileno na presença de cloreto de hidrogênio e oxigênio. O DCE é utilizado para produzir o monômero de cloreto de vinila (MVC), tornando-se a principal matéria-prima para a fabricação do policloreto de vinila (PVC). As principais reações envolvidas no processo são apresentadas nas Equações (1) e (2).



O processo mais difundido da produção de 1,2-dicloroetano é a cloração direta através da reação exotérmica de adição do cloro e eteno a baixa temperatura (20 a 70°C), que ocorre tipicamente em um reator industrial na presença de cloreto férrico anidro (FeCl₃). Nas plantas industriais, a aplicação de um reator de coluna de bolhas é mais popular devido às características de transferência de calor e massa, facilidade e controle preciso de temperatura e baixo custo de manutenção (MORADI *et al.*, 2021).

A Figura 1 mostra a configuração do reator industrial ao qual está acoplado a um trocador de calor do tipo casco e tubo, sendo a água de resfriamento o líquido refrigerante que circula nos tubos do trocador, com a finalidade de remover o calor gerado na reação. Há uma convecção natural em que o calor, transferido para um fluido, aumenta sua temperatura e reduz sua densidade. Assim, pela diferença de densidade entre os fluidos na seção do reator e trocador, a massa circula de forma contínua entre o reator e o resfriador sem a necessidade de uma bomba mecânica, chamado efeito termosifão, no qual o fluido aquecido fica sob uma pressão menor que o fluido frio, fazendo com que o mais quente suba (no reator) e o mais frio desça (refrigerador) (ZOHURI, 2020).

Figura 1 – Diagrama do reator.



Fonte: Adaptado de Orejas (1999)

Com a finalidade de evitar a formação de compostos indesejados, que se tornam impurezas no produto, como o 1,1,2-tricloroetano, as pequenas quantidades de oxigênio presente no cloro produzido pela eletrólise podem aumentar a seletividade do DCE e inibir as reações secundárias. Além disso, o controle das condições de operação, como pressão e temperatura é crucial para inibir a formação de impurezas. Para garantir a conversão completa, a reação se dá com cloro em excesso (DIMIAN *et al.*, 2008).

O oxigênio presente no processo, pode provocar a formação de mistura explosiva nos gases de topo dos reatores, com isso, a fim de garantir a operação segura do processo e evitar esta condição, se faz a introdução de nitrogênio para manter os limites de inflamabilidade controlados e prevenir acidentes durante a produção do DCE.

3.2 Limites de inflamabilidade

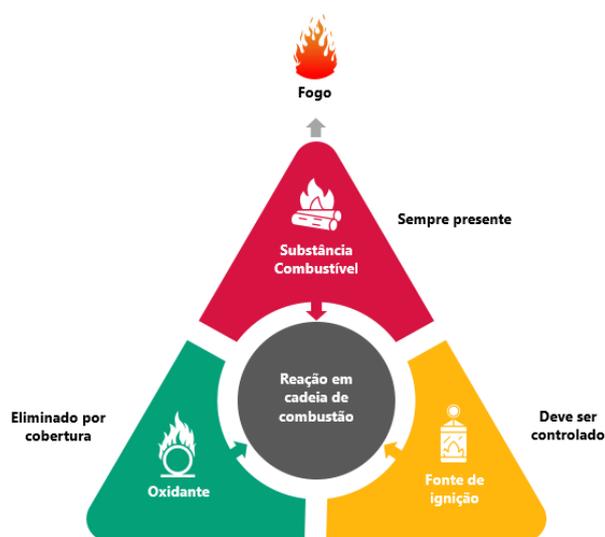
Os limites de inflamabilidade são cruciais para prever incêndios, avaliar a probabilidade de explosões e projetar sistemas de proteção (QI *et al.*, 2023). Segundo Coward *et al.* (1952), o limite de inflamabilidade é a composição limítrofe, representado por dois limites para uma mistura oxidante-combustível: de concentração mínima, conhecida como Limite Inferior de Inflamabilidade (LII), e a concentração máxima de combustível, conhecida como Limite Superior de Inflamabilidade (LSI), em uma determinada atmosfera, a uma pressão e temperatura especificadas, capaz de conferir inflamabilidade à mistura. Acima do limite superior e abaixo do limite inferior não ocorrerá ignição.

Para a condução de um processo químico com segurança para prevenção de acidentes de explosão, incêndios e liberação de produtos químicos pela indústria, é essencial garantir que a concentração de gases inflamáveis esteja fora da faixa de inflamabilidade. As três propriedades que indicam a operação segura do processo são pontos de fulgor, limites inferior e superior de inflamabilidade e temperaturas de autoignição (PERRY *et al.*, 1999).

O ponto de fulgor de um líquido é definido como a temperatura mais baixa na qual uma substância gera uma quantidade suficiente de vapor para formar uma mistura (vapor/ar) inflamável. A temperatura de autoignição de uma substância, seja ela líquida, sólida ou gasosa, é a temperatura mínima na qual um material entrará em ignição na presença de oxigênio suficiente sem uma fonte externa de ignição (STAUFFER *et al.*, 2008).

Para haver um incêndio ou uma explosão, requer a combinação de um oxidante, um combustível e uma fonte da ignição, que está associado ao triângulo de fogo, mostrado na Figura 2. Geralmente o agente oxidante será o oxigênio. O combustível pode ser quase qualquer material incompatível ou gás inflamável; materiais compatíveis também podem atuar como combustíveis na presença de calor extremo (fortes fontes de ignição). As fontes de ignição podem ser faíscas mecânicas ou eletrostáticas, chamas, impactos, calor por efeitos cinéticos, fricção, reações químicas, e assim por diante (CORONADO *et al.*, 2012).

Figura 2 – Triângulo de fogo.



Fonte: autora, 2024.

Em geral, os valores medidos dos limites de explosão podem ser afetados por fatores como condição de temperatura e pressão, composição do gás e a adição de um terceiro gás como diluente (nitrogênio ou dióxido de carbono). Além disso, é estabelecido um limite de

concentração mínima de oxigênio em uma mistura de gás combustível e ar com gases inertes, que podem propagar chama (HUANG *et al.*, 2019).

A propagação ascendente da chama em recipientes cilíndricos, fechados em sua extremidade a temperaturas e pressões normais foram determinados por Coward *et al.* (1952). A Tabela 1 fornece os limites de inflamabilidade, temperatura de autoignição e pontos de fulgor do 1,2-dicloroetano no ar à pressão atmosférica.

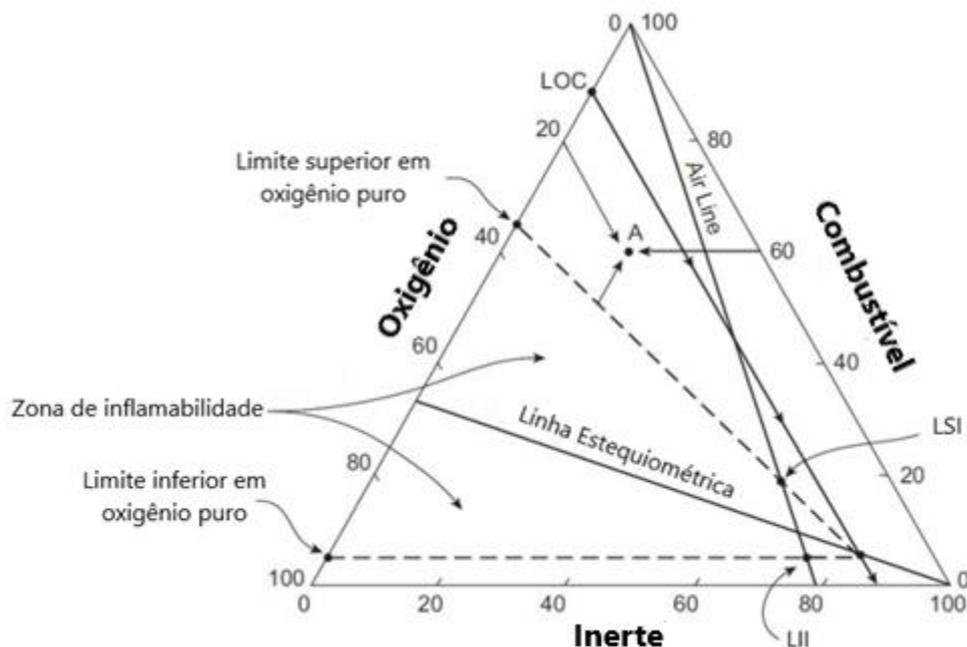
Tabela 1 – Propriedades de inflamabilidade e combustão do 1,2-dicloroetano.

Composto químico	Flam. limite inferior %v/v	Flam. limite superior %v/v	Temperatura de autoignição °C	Ponto de fulgor, copo fechado °C	Ponto de fulgor, copo aberto °C
1,2-dicloroetano (DCE)	6,2	15,9	413	13	18

Fonte: adaptado de PERRY *et al.*, 1999.

Em geral, os dados de limite de inflamabilidade obtidos a partir de uma temperatura e pressão de operação do sistema combustível-oxidante-inerte podem ser avaliados por meio de um gráfico triangular, conhecido como gráfico ternário, como representado na Figura 3. Cada vértice do triângulo representa 100% de combustível, oxigênio ou nitrogênio. As marcas nas escalas mostram a direção na qual a escala se move ao longo do diagrama. O ponto A representa a composição da mistura, a zona delimitada pela linha tracejada representa todas as misturas inflamáveis. Como o ponto A está fora da zona de inflamabilidade, representa que a mistura desta composição não é inflamável.

Figura 3 – Diagrama experimental de inflamabilidade para o metano.



Fonte: adaptado de Mashuga *et al.* (1999)

Para a utilização do diagrama, considera-se as concentrações de inertes, combustível e oxidante, identificando as zonas de risco, onde a mistura oxidante-combustível está dentro dos limites de inflamabilidade, e por fim, implementando medidas de segurança e gerenciamento de riscos.

3.3 Avaliação de Riscos

A análise de risco consiste em uma série de técnicas utilizadas para avaliar o nível de ocorrências perigosas a partir da probabilidade e das consequências dos incidentes quanto às implicações dos perigos, podendo ser qualitativas ou quantitativas.

3.3.1 HAZOP

A identificação de perigos e problemas de operabilidade em uma instalação de processo é fundamental para avaliar a mitigação de riscos que podem causar perdas humanas, ambientais e econômicas, como perdas na produção (DUNJÓ *et al.*, 2010). O método de estudo HAZOP, origina-se do inglês *Hazard and Operability Study*, foi desenvolvido pela ICI na década de 1960 e tornou-se uma técnica de muitos projetos de engenharia novos, operacional e em modificações existentes utilizados na indústria petroquímica. A técnica permite identificar perigos de segurança, saúde e meio ambiente (SSMA), as causas responsáveis por tais desvios e a respectivas consequências, a partir de um exame crítico, formal e sistemático do processo, no

qual segue-se os Diagramas de Fluxo de Processo (PFD) e os Diagramas de Tubulação e Instrumentação (P&IDs) (CRAWLEY *et al.*, 2015; DUNJÓ *et al.*, 2010).

Para realizar a análise HAZOP, é necessário a presença de uma equipe composta por operadores de campo, engenheiros de processo, de instrumentação, de equipamentos, manutenção e de segurança. As principais etapas para implementação da análise HAZOP são (WANG *et al.*, 2022):

1. Divisão em várias unidades/nós de processo, que pode ser uma seção de linha, equipamentos;
2. Aplicação de palavras-guias com o intuito de identificar qualquer falha ou desvio de processo que possa causar problemas operacionais ou de segurança;
3. Análise das consequências e medidas de proteção, como avaliação da frequência, gravidade e desvios dos riscos para minimizar os seus efeitos.

A Tabela 2 dá exemplos de palavras-guias e parâmetros que podem ser utilizados em análises de operação por indústrias químicas no mercado mundial. A demonstração de estudo HAZOP está apresentada no Tabela 3.

Tabela 2 – Palavras-guias e parâmetros definidos na aplicação da metodologia HAZOP.

Parâmetro	Palavras-guias
Fluxo	Nenhum; mais de; menos de; reverso; para outro lugar
Temperatura	Mais alta; mais baixa
Pressão	Mais alta; mais baixa; reversa
Nível	Mais alto; mais baixo; nenhum
Mistura	Menos; mais; nenhum
Reação	Maior (taxa de); menor (taxa de); nenhum; reverso; além da; parte da
Fase	Outra; reverso
Composição	Parte da; além da

Fonte: adaptado de Crawley *et al* (2015).

Tabela 3 – Estudo HAZOP.

Nó 1: Reservatório para operação de partida da válvula de estrangulamento

Status: Válvula de Segurança de Subsuperfície (SSV) fechada, Válvula Mestre fechada, Afogador fechado, Válvula de Corte de Segurança aberta, válvula de sequência de operação da bomba de metanol aberta

Documento de referência: P&ID 1

Participantes: AB, CD, EF, GH, IJ, KL, MN

Nº	Parâmetro	Palavra-guia	Desvio	Causa	Efeito	Sistemas de proteção	Ação	Ação ativada
1	Pressão	Baixo	SSSV não pode ser aberto	<ul style="list-style-type: none"> A queda de pressão em M1 2” 15CS é muito alta devido a necessidade de injetar metanol em poços online A capacidade da bomba é inadequada 	SSSV não pode ser aberto	O RV na bomba de metanol está configurado para evitar sob pressão do metanol. Bomba, tubulação e M1 2” 15 CS (esta bomba está em terra)	<p>Verifique se a queda de pressão na tubulação submarina ao dosar outros poços é menor que a pressão de ajuste da válvula menos 180 bar.</p> <p>Verifique se a bomba de metanol tem capacidade adequada para dosar outros poços e pressurizar a cabeça do poço e a seção de fundo do poço da tubulação</p>	<p>CD</p> <p>CD</p>

Fonte: adaptado de Crawley *et al* (2015).

3.3.2 LOPA

Segundo CCPS (2001), as várias camadas de proteção existentes são para reduzir a frequência de consequências indesejáveis, como o design do processo, o sistema básico de controle de processos, sistemas instrumentados de segurança, dispositivos passivos (diques e muros anti-exploração), dispositivos ativos (como válvulas de alívio).

O método da Análise de Camadas de Proteção ou LOPA (*Layers of Protection Analysis*, consiste na técnica semiquantitativa, que busca avaliar cenários de acidentes e a gravidade da consequência que levam a um evento perigoso e a probabilidade de que as salvaguardas falhem. O estudo é amplamente utilizado em plantas de indústria de processos químicos para a classificação da frequência de eventos, avaliando o efeito das camadas de proteção (SUMMERS, 2011). O método LOPA é usado para examinar cenários, muitas vezes gerados por outras ferramentas de análise de riscos de processo, como o HAZOP.

A avaliação de riscos em termos de probabilidade e classificação de frequência do cenário é analisada a partir da matriz de aceitabilidade, como mostra o Quadro 1.

A metodologia LOPA baseia-se na execução das seguintes etapas (IDDIR, 2023):

1. Identificar IPL (Camadas de Proteção Independentes);
2. Julgar a adequação entre o IPL e o nível de risco avaliado;
3. Definir sobre a necessidade de implementação de barreiras adicionais;
4. Definir requisitos sobre a probabilidade de falha das barreiras se as barreiras existentes forem insuficientes para atingir um risco aceitável;
5. Avaliar a frequência do cenário integrando toda a IPL.

As camadas de proteção consideradas para avaliação LOPA, que evitam a ocorrência de um cenário de acidente, são de diversos tipos, conforme ilustrado na Figura 4. A complexidade do processo e da gravidade potencial de um problema podem demandar uma ou mais camadas de proteção. É importante destacar que, em um determinado cenário, a execução adequada de apenas uma camada é suficiente para que a consequência seja evitada. Entretanto, como nenhuma camada é absolutamente eficaz, é necessário garantir camadas de proteção suficientes para que o risco de acidentes se mantenha dentro de limites toleráveis (CCPS, 2001).

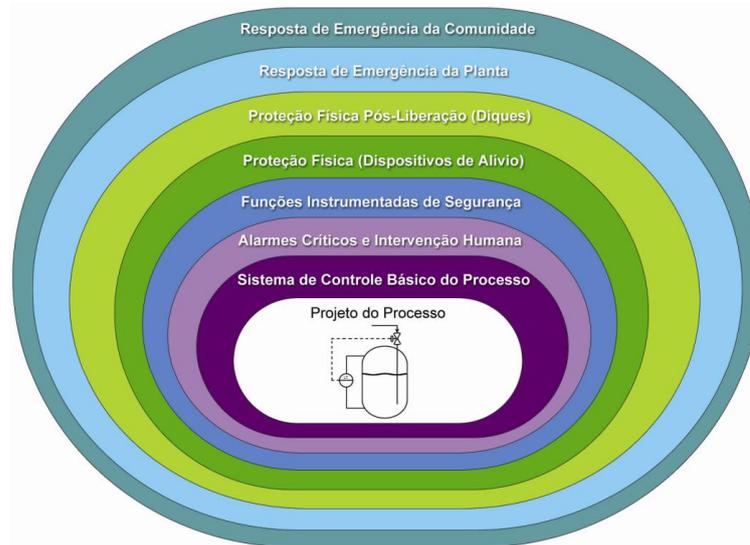
Quadro 1 – Matriz de análise de risco

		Como resultado de				Probabilidade (/ano)				
						1	2	3	4	5
	Vítimas de pessoal	Propriedade e de perda	Influências aos arredores	Pausa no serviço	Influências de reputação	Não acontece na indústria $10^{-4} \sim 10^{-5}$	Aconteceu na indústria a $10^{-3} \sim 10^{-4}$	Aconteceu no país $10^{-2} \sim 10^{-3}$	Aconteceu na empresa a $10^{-1} \sim 10^{-2}$	Tem ocorrido dentro da estação 1 $\sim 10^{-1}$
1	Danos/exposição com primeiros socorros sem efeitos	Nenhum dano ou econômico perda abaixo de R\$ 70 mil	Nenhum impacto ou impacto leve	Menos de 3 horas	Nenhum impacto ou impacto leve	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Médio
2	Gravemente ferido	Perdas econômicas de R\$ 7-70 milhões	Impacto menor	Menos de 12 dias	Impacto menor	Baixo	Baixo	Baixo	Médio	Alto
3	Primeiros socorros com afastamento	Perda econômica direta de R\$700 mil a R\$ 2 milhões	Influência local	Menos de 3 semanas	Impacto sério	Baixo	Baixo	Médio	Médio	Alto
4	1-3 mortes	Perda econômica direta de R\$ 2 milhões a R\$ 7 milhões	Tremenda influência	Menos de 1 semana	Influência nacional	Baixo	Médio	Médio	Alto	Alto
5	Mais de 3 pessoas morreram	Perda direta econômica de mais do que R\$7 milhões	Grande influência	Mais de uma semana	Influência internacional	Médio	Médio	Alto	Alto	Alto

Fonte: Adaptado de Qu (2020)

A matriz classifica a severidade do evento de 1 a 5, sendo: 1 – insignificante; 2 – menor; 3 – crítico; 4 – severo e 5 – catastrófico.

Figura 4 – Camadas de Proteção contra um possível acidente.



Fonte: Alves, 2007.

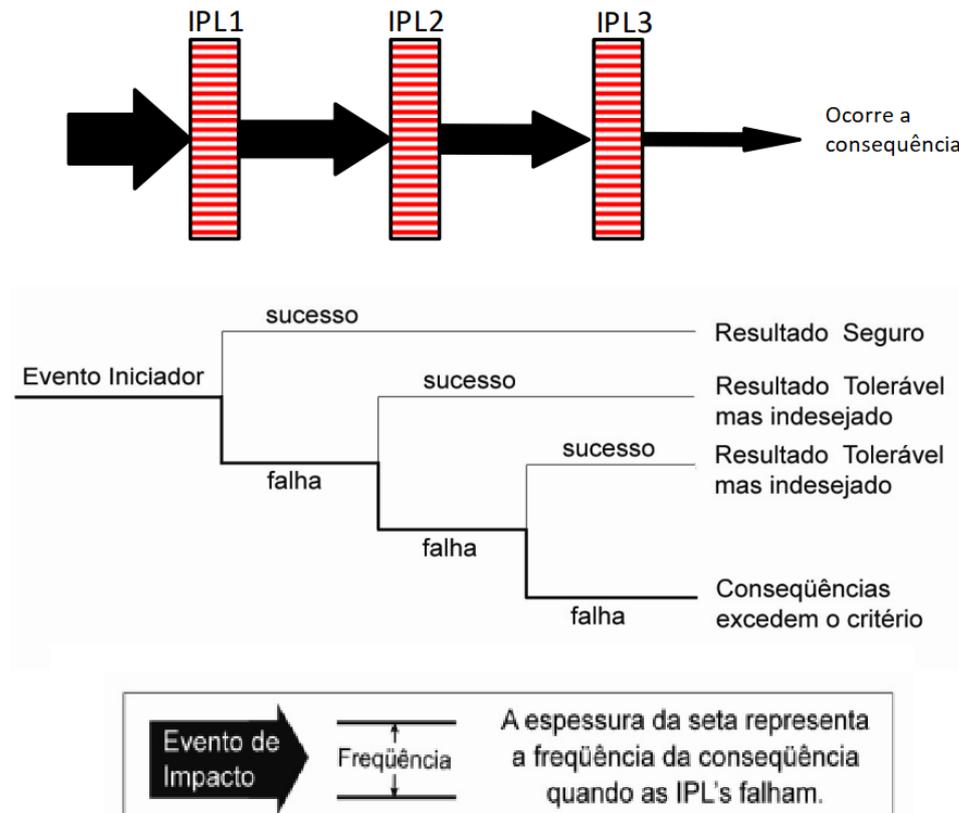
As oito diferentes tipos de camadas de proteção diz respeito a garantir a segurança do processo, ao sistema de controle do processo, que abrange medidores de vazão, pressão, concentração, entre outros parâmetros, que monitoram continuamente as condições operacionais. Além disso, o acionamento de alarmes, projetados para alertar os operadores e a equipe de controle em caso de falha ou desvio, que por sua vez, permite uma detecção dos problemas e possibilita uma resposta rápida para mitigar riscos.

Ademais, as funções instrumentadas de segurança de forma a efetuar ação corretiva diante de alguma anormalidade no sistema. Essas funções podem envolver o desligamento de equipamentos para evitar acidentes. A proteção física, que inclui medidas como sistemas de alívio de pressão, vasos, *flare*, entre outros, que são projetadas para gerenciar efeitos de pressões excessivas, prevenindo danos aos equipamentos e ao ambiente.

As barreiras físicas de contenção são estruturas como diques projetados para conter vazamentos ou derramamentos de produtos químicos, prevenindo a contaminação do solo e da água, que pode causar danos ao meio ambiente. Por fim, o plano de emergência, que inclui procedimentos para a evacuação da área em caso de emergência, e a emergência da comunidade, com a atuação do Corpo de Bombeiros, Defesa Civil e hospitais, para eventos de risco que possam afetar a comunidade ao redor da instalação industrial (FROSSARD, 2013).

A relação entre o evento inicial, a camada de proteção independente e a frequência das consequências são mostradas na Figura 5.

Figura 5 – Relação entre eventos iniciais, camadas de proteção independentes e frequência de consequências.



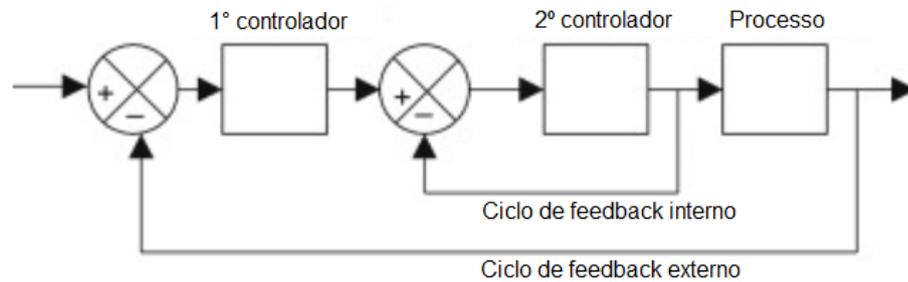
Fonte: Adaptado de Qu, 2020.

3.4 Controles do processo e dos sistemas de intertravamento

3.4.1 Controle em cascata

Em uma planta industrial, o sistema de controle é o conjunto de malhas de controle necessárias para prever o desempenho do sistema, a fim de atingir às especificações de desempenho exigidas (DIMIAN *et al.*, 2014; BOLTON, 2004).

O controle em cascata é onde a saída de um controlador mestre é usada para ajustar automaticamente o valor desejado de um controlador escravo. Este controle é implementado quando a resposta de uma malha de controle simples é insatisfatória, principalmente, em processos de grande inércia e/ou quando o processo apresenta perturbações contínuas em torno da variável manipulada. O sistema consiste em dois conjuntos de malhas de controle: primário/externo/mestre e secundário/interno/escravo (VALE, 2014; BASU, 2023). A Figura 6 representa o controlador primário (mestre) e o controlador secundário (escravo) que fornece o ajuste, gerando um sinal de controle para o processo controlado.

Figura 6 – Controle em cascata.

Fonte: Adaptado de Bolton, 2021.

O controlador primário é responsável por atingir o objetivo do controle e o secundário deve compensar a perturbação da carga o mais rápido possível, utilizando o controlador processo com um alto ganho para ação rápida e suficiente. Assim, o controlador secundário é ajustado primeiro, e o controlador primário é ajustado com um *loop* interno de trabalho (VASIČKANINOVÁ *et al.*, 2020).

3.4.2 Sistemas de intertravamento

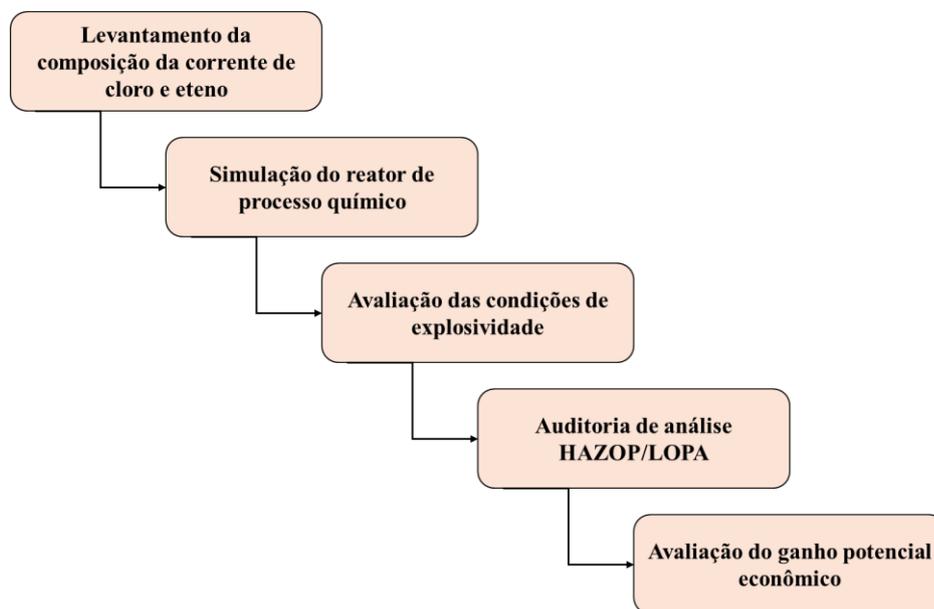
Os sistemas de intertravamento, também conhecido como *interlock*, são utilizados para garantir que certas condições de segurança ou operacionais sejam atendidas, prevenindo operações incorretas e perigosas, antes que determinadas ações possam ocorrer em um sistema.

Consiste nos dispositivos de medição, solucionadores de lógica e elementos de controle finais que reconhecem o perigo e iniciam uma resposta apropriada. Por exemplo, em uma indústria química, um intertravamento pode evitar possíveis explosões ao detectar um aumento de pressão em um reator, atuando no acionamento imediato da válvula de alívio PRV (PERRY *et al.*, 1999).

4. METODOLOGIA

Para este trabalho, a metodologia empregada dividiu-se em três etapas principais. A princípio, simulou-se o processo utilizando o software Aspen Plus visando o balanço de massa e identificar a composição dos gases de acordo com os dados reais da produção industrial. Posteriormente, foi avaliado o limite de inflamabilidade a partir do gráfico ternário e por fim, realizou-se a avaliação do potencial ganho econômico, com o objetivo de reduzir custos na indústria. A Figura 7 detalha as etapas na ordem da metodologia.

Figura 7 - Etapas sequenciais da metodologia



Fonte: autora, 2024.

4.1 Levantamento da composição da corrente de cloro e eteno utilizada nos reatores de cloração direta

A produção de 1,2-dicloroetano (DCE) a partir da cloração direta consiste na alimentação de cloro e eteno, no qual a composição da mistura é estabelecida por meio das vazões de seus componentes. No reator, há controladores de fluxo contínuo de massa de Cl_2 e C_2H_4 feita por malhas de controle, que garantem estar dentro dos limites especificados.

Desse modo, visando identificar a vazão adequada de oxigênio e nitrogênio a fim de manter uma atmosfera inerte e dentro do limite de inflamabilidade, foi feito um levantamento da composição da corrente de cloro e eteno baseado nos resultados da análise laboratorial da amostra fornecidos pela indústria. A Tabela 4 mostra os componentes presentes em porcentagem mássica para cada corrente de alimentação.

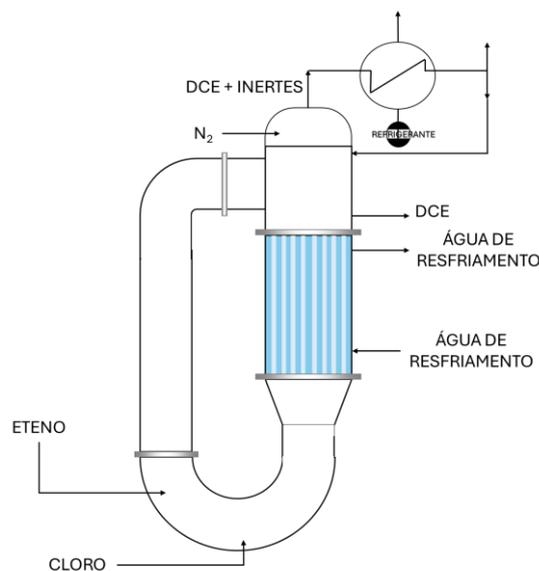
Tabela 4 – Composição das correntes de alimentação do reator de 1,2-dicloroetano.

Corrente de eteno		Corrente de cloro	
Componente	% massa	Componente	% massa
C ₂ H ₄	99,9834	Cl ₂	99,7200
CH ₄	0,0005	O ₂	0,1300
C ₂ H ₆	0,0161	CO ₂	0,1200
N ₂	0,00002	N ₂	0,0300

Fonte: autora, 2024

4.2 Simulação do reator de processo químico

O sistema reativo em análise (Figura 8) opera em regime contínuo onde eteno é clorado diretamente para a produção de DCE. Os artigos que estudam reatores de cloração direta para a produção de DCE, como apontado por Orejas (2001), mostram um reator acoplado a um trocador de calor montado na vertical, no qual a massa circula continuamente pelo efeito termosifão. O processo é controlado a partir de controladores de fluxos, níveis, pressão e temperatura.

Figura 8 – Esquema do reator de 1,2-dicloroetano.

Fonte: autora, 2024.

Para a configuração do reator industrial sob condições de operação, foi adotada a abordagem de modelagem utilizando o software Aspen Plus, com o intuito de replicar a operação de um reator em uma planta industrial, considerando todas as condições operacionais reais, proporcionando uma análise precisa e robusta. Os componentes utilizados no modelo do sistema reacional são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Componentes do sistema reacional.

Identificação	Componente	Fórmula
C ₂ H ₄	Etileno	C ₂ H ₄
C ₂ H ₆	Etano	C ₂ H ₆
C ₃ H ₆	Propileno	C ₃ H ₆ -2
Cl ₂	Cloro	Cl ₂
O ₂	Oxigênio	O ₂
HCl	Cloreto de hidrogênio	HCl
H ₂	Hidrogênio	H ₂
N ₂	Nitrogênio	N ₂
Leves	Cloreto de etila	C ₂ H ₅ Cl
DCE	1,2-dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂ -2
C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,2-tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃
Pesados	1,1,2,2-tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄ -D2
H ₂ O	Água	H ₂ O
C ₂ Cl ₄	Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄

Fonte: SINOPEC Qilu Petrochemical Company, 2002.

4.2.1 Construção do modelo termodinâmico

A modelagem do processo químico foi construída com base no relatório de *SINOPEC Qilu Petrochemical Company* (2002), uma indústria petroquímica localizada na China, que documenta os modelos Aspen Plus para produção de monômero de cloreto de vinila (MVC) à base de etileno e cloro.

Para as misturas e condições de cloração direta, o modelo termodinâmico usado é o NRTL-RK. De acordo com a *AspenTech*, este modelo utiliza o NRTL para descrever o comportamento de soluções líquidas não ideais, o Redlich-Kwong para descrever o comportamento de fases gasosas, o Rackett para volume molar líquido e a Lei de Henry para componentes supercríticos.

O reator de cloração direta foi descrito usando um modelo RSTOIC com as reações e conversões de acordo com as condições operacionais da planta industrial. Estas condições estão presentes na Tabela 6. A taxa de reação é controlada por transferência de massa, com absorção de etileno como fator limitante.

A Tabela 6 mostra a Equação (1) e as reações que podem produzir subprodutos que não são desejados da reação, mas que ocorrem de forma simultânea à reação principal no processo químico.

Tabela 6 – Parâmetros de conversão da reação.

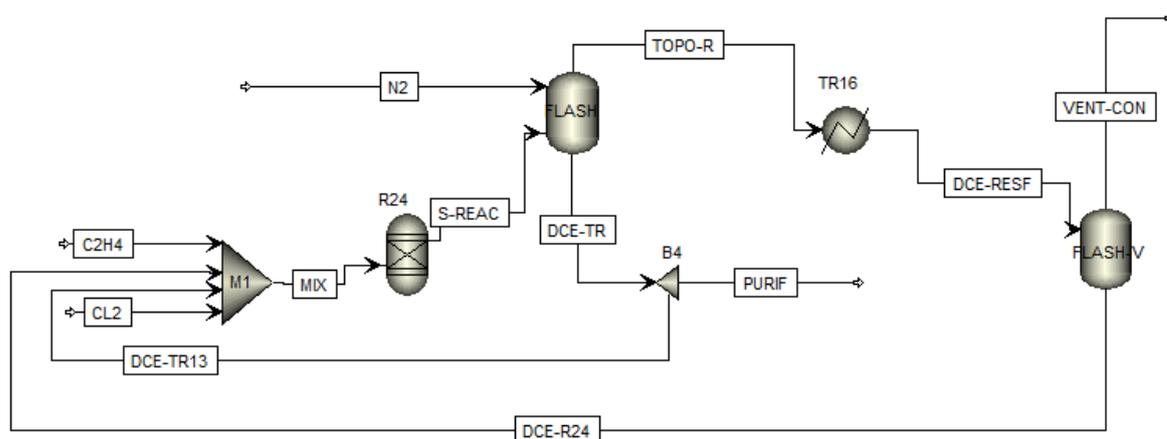
Estequiometria	Conversão Fracionária	Componente chave
$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow DCE$	0,9957	Cl_2
$C_2H_4 + 4 Cl_2 \rightarrow C_2Cl_4 + 4 HCl$	0,0002	Cl_2
$DCE + Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl_3 + HCl$	0,0010	Cl_2
$2 C_2H_4 + 2 Cl_2 \rightarrow Leves + C_2H_3Cl_3$	0,0004	Cl_2

Fonte: adaptado de *SINOPEC Qilu Petrochemical Company* (2002)

4.2.2 Simulação do processo

Para o desenvolvimento da simulação da produção de 1,2-dicloroetano a partir da cloração direta, foi utilizado o software Aspen Plus versão 12.1 de forma detalhada. Na metodologia, foram empregues as condições de operação e os fenômenos físico-químicos envolvidos, refletindo a realidade do comportamento do sistema estudado. A Figura 9 ilustra o diagrama de processo de produção em estudo.

Figura 9 – Fluxograma de simulação no Aspen Plus para a produção de 1,2-dicloroetano.



Fonte: autor, 2024.

Na seção de adição do cloro e eteno, ocorre a mistura dos fluidos (M1) antes de entrar no reator. A cloração direta do etileno é uma reação exotérmica, modelada pelo reator R24 (modelo RSTOIC). O DCE é resfriado pelo trocador de calor que está imputado no modelo do reator. Após a reação, o produto resultante passa por um processo de *flasheamento* antes de entrar no trocador de calor, conhecido como o topo do reator (FLASH). O *flasheamento* ocorre quando a mistura líquida, sob alta pressão, é rapidamente liberada para uma pressão mais baixa. Esse processo provoca a vaporização parcial do líquido, separando-o em duas fases distintas: vapor, que contém componentes mais voláteis da mistura, e a fase líquida, que consiste nos componentes menos voláteis. No topo do reator, uma corrente de nitrogênio é alimentada para manter uma atmosfera inerte e fora do limite de explosividade.

A fase vapor que contém DCE e inertes são condensados (TR16). Os vapores de DCE condensados retornam para o reator pela corrente DCE-R24 e os gases não condensados deixam o condensador pela linha VENT-CON. O produto principal divide-se em duas correntes (B4), uma parte retorna para o reator devido ao efeito termosifão, mantendo a circulação contínua (DCE-TR13), já a outra parte (PURIF) é necessário passar pelo processo de purificação para eliminação de algumas impurezas adquiridas na reação e satisfazer a especificação final. As Tabelas 7-10 mostram os detalhes da construção do reator e flash na simulação.

Tabela 7 – Dados das correntes de alimentação do reator.

Correntes de alimentação	Temperatura e pressão
Cloro (Cl ₂)	-25 °C 5 kgf/cm ² g
Eteno (C ₂ H ₄)	20 °C 7,5 kgf/cm ² g
Nitrogênio (N ₂)	25 °C 7,5 kgf/cm ² g

Fonte: autora, 2024.

Tabela 8 – Detalhes do reator de cloração direta.

Parâmetro	Valor
Código	R24
Tipo	RStoic
Temperatura	52,5 °C
Pressão	2,45 kgf/cm ² g
Utilidades	Cooling Water

Fonte: autora, 2024.

Tabela 9 – Detalhes do vaso flash após o reator.

Parâmetro	Valor
Código	FLASH
Tipo	Flash2
Pressão	1,7 kgf/cm ² g
Carga Térmica	0 cal/s

Fonte: autora, 2024.

Tabela 10 – Detalhes do vaso flash após o trocador de calor

Parâmetro	Valor
Código	FLASH-V
Tipo	Flash2
Temperatura	-25 °C
Pressão	1,7 kgf/cm ² g

Fonte: autora, 2024.

O objetivo da simulação consistiu em avaliar as condições de explosividade baseando-se na composição das correntes como parâmetro de determinação.

4.3 Avaliação das condições de explosividade

Em um sistema combustível-oxidante-inerte, cada substância contribui para a inflamabilidade se for adicionado oxidante suficiente, pois os reagentes absorvem energia durante a ignição. A prevenção de explosão por inertização oferece diversas vantagens sobre as técnicas de proteção contra explosão, não havendo incêndios ou interrupções na operação (PERRY *et al.*, 1999).

O aumento do teor de oxigênio tem uma influência reduzida no limite inferior de inflamabilidade (LII), mas, por outro lado, apresenta um efeito no limite superior de inflamabilidade (LSI). Esses limites são obtidos experimentalmente por determinação das composições limitantes da mistura entre inflamáveis e não inflamáveis (COWARD *et al.*, 1952).

Os testes dos limites de inflamabilidade para gases e vapores no ar e no oxigênio de diversos combustíveis foi publicado na literatura científica por Coward *et al.* (1952). Os dados individuais de cada combustível presente no reator foram baseados nesses estudos, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11 – Limites de inflamabilidade dos gases no ar e no oxigênio presentes no reator.

Compostos	Limites de Inflamabilidade			
	No O ₂		No Ar	
	% LII	% LSI	% LII	% LSI
DCE	5,7	68,5	6,2	16
Etileno	3	80	3,1	32
Hidrogênio	4	94	4	75
Metano	5,1	61	5,3	14
Etano	3	66	3	12,5
Propileno	2,1	53	2,4	10,3
Cloreto de etila	4	67	3,8	15,4

Fonte: Coward *et al.*, 1952.

4.3.1 Avaliação das condições de explosividade no topo dos reatores e a jusante do *vent-condenser*

Durante a produção do 1,2-DCE é formada uma massa gasosa no topo do reator em razão da vaporização *flash*, fenômeno que ocorre devido à redução de pressão pela passagem entre o reator e o trocador de calor. Além disso, o oxigênio presente na corrente de cloro pode provocar a formação de mistura explosiva nesses gases. Portanto, ao avaliar os perigos resultantes das misturas inflamáveis, esses pontos não devem ser negligenciados.

Desta forma, há misturas diferentes no topo do reator e à jusante do *vent-condenser*, pois após o condensador, há uma perda de massa do fluxo gasoso, ficando uma maior quantidade de oxigênio, inertes e outros gases não condensados. A fim de avaliar as condições de explosividade nesses dois pontos, foram identificadas a composição da mistura, o total de combustível nessas condições e os limites inferiores e superiores de inflamabilidade em uma típica indústria, utilizando como temperatura e pressão de liquefação 1,7 kgf/cm² e -25°C

Adicionalmente, foi avaliado os pontos do processo variando a carga de inertização e de operação do sistema. Esta análise buscou verificar a possibilidade de redução do consumo de nitrogênio, mantendo a concentração de oxigênio limitada e um ambiente seguro, sem incêndios e explosões, mitigando a formação de misturas inflamáveis. Essa avaliação foi realizada a partir do diagrama de inflamabilidade, localizando o limite mínimo de adição de nitrogênio a partir da carga operacional.

4.3.2 Limite de inflamabilidade de misturas combustíveis

Os limites inferior e superior de inflamabilidade de gases e vapores combustíveis, no ar e no oxigênio em temperaturas e pressões normais, são obtidos experimentalmente a partir da determinação das composições ao serem submetidas a uma fonte de ignição, analisando a propagação da chama. Segundo *Bureau Of Mines*, esses métodos são avaliados de acordo com o critério visual, o aumento de pressão e a temperatura de autoignição, resultando nos limites, segundo a Tabela 11.

Os produtos inflamáveis, em sua maioria, consistem numa mistura de componentes inflamáveis, havendo a ausência dos dados experimentais de inflamabilidade. Nesse contexto, para determinar estes limites cruciais para a segurança, são adotadas metodologias específicas baseadas no conhecimento dos limites dos componentes puros. A regra de Le Chatelier, uma equação fundamentada em um modelo semi-empírico, é amplamente utilizada para prever o limite inflamável de misturas de ar-combustível. Esta abordagem depende do conhecimento detalhado das propriedades do combustível, bem como da fração volumétrica em uma mistura de proporções estequiométricas, assim como demonstram Mashuga *et al.* (1999).

Desta forma, os limites inflamáveis das misturas dos componentes foram calculados utilizando a lei de Le Chatelier, que prevê com precisão o LII e LSI para uma ampla variedade de misturas combustíveis, conforme as Equações (3) e (4):

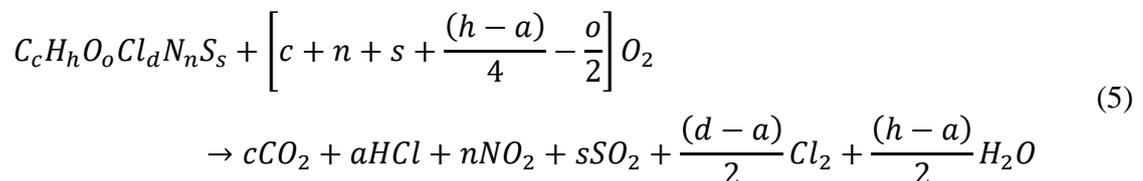
$$LII_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LII_i}} \quad (3)$$

$$LSI_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{LSI_i}} \quad (4)$$

em que y_i é a fração molar do componente i em uma base combustível, LSI_i é o limite inferior de inflamabilidade para o componente i (em % de volume), LSI_i é o limite superior de inflamabilidade para o componente i (em % de volume) e n é o número de espécies combustíveis (MASHUGA *et al.*, 1999).

O uso adequado da regra de Le Chatelier demanda dados de limites de inflamabilidade à mesma temperatura e pressão. Um outro parâmetro utilizado juntamente com os limites de inflamabilidade foi a concentração limite de oxigênio (LOC), fundamental para a segurança e na área de proteção primária contra explosão. Assim, abaixo da LOC a reação não gera oxigênio suficiente a partir da inertização da área a ser protegida. O LOC depende do material combustível e do tipo de gás inerte usado; salienta-se que uma mistura pode tornar-se inflamável caso seja adicionado um volume suficiente de oxidante (PERRY *et al.*, 1999). A determinação do LOC ocorreram em três etapas individuais.

A princípio, fez-se uma estimativa utilizando a estequiometria da ação de combustão para hidrocarbonetos a partir de uma correlação generalizada, como apresenta a Equação (5) (ALAIMO, 2001).



onde o número estequiométrico de mols de oxigênio necessários por mol de gás combustível é:

$$O_s = c + n + s + \frac{(h-a)}{4} - \frac{o}{2} \quad (6)$$

O coeficiente a é determinado a partir do número de átomos de cloro em relação ao número de átomos de hidrogênio ($a = f(d, h)$). Se ($h < d$) e nenhum H_2O é formado, então ($a = h$). Caso ($h \geq d$) e nenhum Cl_2 é formado, ou apenas HCl e nem Cl_2 e H_2O sejam formados, ($a = d$).

A segunda etapa se baseou no método de Subramanian e Cangelosi (1989), que envolve o cálculo a partir de um incremento atribuído ao valor numérico, para determinar o nitrogênio total necessário por mol de gás de combustível por meio de grupos listados no Quadro 2. Desta forma, foram realizados os cálculos envolvendo o número total de moles de nitrogênio necessários para reduzir os moles estequiométricos de oxigênio ao LOC, consoante a Equação (7).

Quadro 2 – Valores de contribuição de determinados grupos por Subramanian e Cangelosi (1989).

Grupo	Incremento
CH ₂ -	11,1453
CH ₃ -	13,1169
CH ₄	13,67
CH-	6,31407
Cl-	6,1377 (por grupo de cloreto) -19,181 (número de átomos de cloro/moles estequiométricos de O ₂) ^{0,0715}
CH ₂ =	13

Fonte: Alaimo, 2001.

$$N_T = \sum (n_i G_i) - 19,181 \left(\frac{d}{O_s} \right)^{0,0715} \quad (7)$$

em que n é o número de determinado grupo e G é o incremento do grupo

Por fim, o LOC foi calculado com a Equação (8), da mesma forma que o nitrogênio (9), para estabelecer o limite de inflamabilidade na análise do diagrama ternário combustível-oxidante-inerte. Esse ponto crítico, conhecido como o ponto G, indica que, caso a concentração de oxigênio ultrapasse esse limite, a mistura estará na região de explosividade.

$$O_{m\acute{a}x\%} = \frac{100 O_s}{1 + O_s + N_T} \quad (8)$$

$$N_{m\acute{a}x\%} = \frac{100 N_T}{1 + O_s + N_T} \quad (9)$$

A avaliação das condições de explosividade consiste em analisar os pontos de presença de gases no topo do reator, no qual pode provocar uma mistura explosiva,

4.3.3 Construção do diagrama de inflamabilidade

O diagrama de inflamabilidade é importante para determinar se uma mistura inflamável existe e para fornecer concentrações alvo para procedimentos de inertização e purga (MASHUGA *et al.*, 1999). No que diz respeito ao processo químico construído através da simulação, com base nos parâmetros da composição de alimentação de cloro e eteno no reator, foram utilizados para a análise os parâmetros dos limites inferior e superior de inflamabilidade, concentração de oxigênio, obtidos a partir do estudo de Coward (1952).

Para a construção do gráfico, foi necessária a execução de algumas etapas, a fim de mostrar o controle de misturas inflamáveis. A primeira etapa foi baseada na composição

experimental, determinadas pela simulação do sistema no Aspen Plus, nas linhas TOPO-R e VENT-CON para topo do reator e a jusante do *vent-condenser*, respectivamente. Assim foi identificado o ponto de composição da mistura gasosa em concentrações de oxigênio, material inerte e combustíveis (em % volumétrica).

A seguinte fase consiste em determinar o ponto do limite inferior de inflamabilidade da mistura combustível na atmosfera de oxigênio, calculada a partir da Equação (3). A terceira etapa revela o limite inferior de inflamabilidade no ar, determinado através da lei de Le Chatelier, da mistura combustível-oxidante-inerte, também alcançada com a Equação (3). Este é o ponto de intersecção da *air line* que representa todas as combinações possíveis de combustível-ar. Estende-se do ponto onde o combustível é 0%, o oxigênio é 21% e o nitrogênio é 79%, até o ponto em que o combustível é 100%, oxigênio é 0%, bem como o nitrogênio.

A próxima etapa é a identificação do LOC, estimado lendo a concentração de oxigênio. No gráfico, a concentração limite de oxigênio é determinada a partir da linha tangente à curva limite da faixa de explosão, que é paralela ao eixo inerte. O ponto G é calculado com as Equações (8) e (9). Em seguida, o limite superior de inflamabilidade no ar é obtido com a Equação (4), que se assemelha com a terceira etapa.

Similarmente à segunda fase, a última etapa do processo de construção do gráfico foi aplicada para encontrar a concentração máxima de combustível em uma mistura com oxigênio, utilizando a Equação (4) para calcular o limite superior em oxigênio puro. Com a finalidade de averiguar a zona de inflamabilidade e o comportamento da mistura gasosa ao diminuir a vazão de gás inerte no sistema, objetivando a redução do limite mínimo de adição de nitrogênio, foi plotado o gráfico ternário.

O esquema simplificado da estratégia de cálculo e construção do diagrama implementado neste trabalho é apresentado no Quadro 3, demonstrando a análise desenvolvida.

Quadro 3 – Etapas de construção do diagrama ternário de inflamabilidade.

Etapa 1: Ponto de composição da mistura	Para traçar o ponto da composição: $\text{oxigênio} = \% \text{vol de } O_2 \text{ na mistura}$ $\text{inertes} = \% \text{vol de inertes } (N_2, CO_2 \text{ e } Cl_2) \text{ na mistura}$ $\text{combustível} = 100 - \text{oxigênio} - \text{inertes}$
Etapa 2: Ponto do limite inferior em oxigênio puro	Para traçar o ponto de inflamabilidade inferior em O_2 : $\text{oxigênio} = 100 - LII_{mix(O_2)}$ $\text{inertes} = 0$

	$combustível = 100 - oxigênio - inertes$
Etapa 3: Ponto do limite inferior de inflamabilidade no ar	Para traçar o ponto de inflamabilidade inferior no ar: $oxigênio = (100 - LII_{mix(ar)}) \cdot 0,21$ $inertes = (100 - LII_{mix(ar)}) \cdot 0,79$ $combustível = 100 - oxigênio - inertes$
Etapa 4: Ponto de concentração limite de oxigênio (ponto G)	Para traçar o ponto G: $oxigênio = O_{máx\%}$ $inertes = N_{máx\%}$ $combustível = 100 - oxigênio - inertes$
Etapa 5: Ponto do limite superior de inflamabilidade no ar	Para traçar o ponto de inflamabilidade superior no ar: $oxigênio = (100 - LSI_{mix(ar)}) \cdot 0,21$ $inertes = (100 - LSI_{mix(ar)}) \cdot 0,79$ $combustível = 100 - oxigênio - inertes$
Etapa 6: Ponto do limite superior em oxigênio puro	Para traçar o ponto de inflamabilidade superior em O ₂ : $oxigênio = 100 - LSI_{mix(O_2)}$ $inertes = 0$ $combustível = 100 - oxigênio - inertes$

em todas as etapas, para a normalização do ponto, $y = combustível$ e $x = 0,5 \cdot combustível + inertes$

Fonte: autora, 2024.

4.4 Auditoria da análise HAZOP/LOPA

Para realizar uma auditoria de análise de risco do desenvolvimento do processo a partir da visão geral de operação, procedimentos seguidos e a segurança empregada, foi feita uma abordagem em camadas, no qual avaliou-se as informações de projeto, os riscos presentes no processo, suas possíveis causas e consequências para um desenvolvimento de atmosfera explosiva mediante a concentração de oxigênio no topo do reator.

A fim de gerenciar o cenário de risco de processo durante o modo de operação, foram conduzidos estudos pelo método de análise HAZOP. Essa análise foi baseada nas etapas descritas por Wang (2022), referenciada na seção 3.3.1 deste documento. Foram selecionados os nós do processo em relação ao risco de explosividade do reator, seguido da identificação

das falhas e desvios do processo, consequências e, por fim, a avaliação da frequência, severidade e riscos para minimizar seus efeitos.

Em conjunto, foi realizado como um estudo complementar, uma auditoria da análise LOPA existente na indústria, de modo a avaliar cenários classificados como risco alto, médio ou baixo a partir da matriz de aceitabilidade. Este estudo visou identificar lacunas e deficiências na análise LOPA existente, seguindo a metodologia descrita por Iddir (2023), como explicado no tópico 3.3.2.

A frequência do evento com base na LOPA foi calculada utilizando a Equação (10).

$$Frequência\ do\ evento = PFD \cdot Frequência\ da\ barreira \cdot Fator\ modificador \quad (10)$$

onde PFD é a probabilidade de falha sob demanda; frequência da barreira corresponde a possibilidade de a barreira falhar em proteger o evento iniciador; e o fator modificador leva em consideração a presença de pessoas na área afetada.

Realizada as análises HAZOP e LOPA, avaliou-se o valor ideal de set point para o *interlock* do reator de DCE por oxigênio alto. Essa avaliação foi realizada com base no controle em cascata de analisador de O₂, assegurando que os gases do topo do reator e a jusante do *vent-condenser* não entrem nos limites de explosividade, que foram avaliados através do gráfico de inflamabilidade.

4.5 Avaliação do potencial ganho econômico

Em uma indústria de produção de 1,2-dicloroetano, o limite mínimo de adição de N₂ corresponde a 120 Nm³/h, que é 150 kg/h de injeção de nitrogênio no topo do reator. Diante da possibilidade de redução do nível mínimo de adição de N₂, será realizada uma avaliação ao longo de um período de um ano, monitorando o tempo médio de operação em vazão mínima. Durante este período, foi verificada a variação de redução de N₂ (base hora) e os dados foram extrapolados. O valor resultante da redução do volume de N₂ consumido em um ano, foi convertido em ganho financeiro a partir do custo para adquirir uma unidade de volume, conforme mostra a Equação 11.

$$\begin{aligned} \text{Ganho financeiro} & \quad (11) \\ & = (\text{vazão mínima de } N_2 - \text{vazão atual de } N_2) \\ & \cdot \text{custo por unidade de volume} \end{aligned}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo em vista que o objetivo do estudo é analisar a viabilidade de reduzir o limite mínimo de adição de nitrogênio no reator, por meio da reavaliação do limite de inflamabilidade da mistura gasosa de combustível-oxigênio-nitrogênio, os resultados foram divididos em quatro etapas conforme a ordem metodológica de execução desse trabalho, sendo estas seções: determinação de composição da mistura gasosa, geração do diagrama de inflamabilidade, identificação e análise das condições de explosividade e avaliação e discussão da redução de N₂. Por fim, a análise HAZOP e LOPA foram discutidas e comparadas.

5.1 Composição da mistura gasosa inflamável

Com base nas simulações realizadas utilizando o *software Aspen Plus*, foram identificadas as composições de mistura (Tabela 12-14) presentes no topo do reator e à jusante do *vent-condenser* em diversos cenários, a fim de identificar o comportamento real do reator com carga máxima e mínima seguras, mediante oscilações na carga operacional, variando a vazão de alimentação (C₂H₄, Cl₂ e N₂). Além disso, foi feita uma variação na corrente mássica de nitrogênio, mantendo a carga de cloro e eteno constantes, o que permite visualizar a diluição da massa gasosa por meio da redução de inertes.

Tabela 12 – Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 467 kg/h.

Componente	Fórmula	Vazão molar (kmol/h)		%vol	
		TOPO-R	VENT-COND	TOPO-R	VENT-COND
DCE	C ₂ H ₄ Cl ₂ -2	4,8557	0,0381	20,9326	0,2090
Etileno	C ₂ H ₄	0,0548	0,0525	0,2361	0,2879
Hidrogênio	H ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Metano	CH ₄	0,0025	0,0024	0,0106	0,0133
Etano	C ₂ H ₆	0,0308	0,0288	0,1329	0,1580
Nitrogênio	N ₂	16,4573	16,3781	70,9470	89,8807
Cloro	Cl ₂	0,0238	0,0159	0,1026	0,0875
Oxigênio	O ₂	1,0160	1,0054	4,3801	5,5176
Dióxido de carbono	CO ₂	0,4757	0,4526	2,0506	2,4840
Água	H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propileno	C ₃ H ₆ -2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cloreto de hidrogênio	HCl	0,2684	0,2461	1,1571	1,3505
Cloreto de etila	C ₂ H ₅ Cl	0,0096	0,0021	0,0414	0,0114
1,1,2-tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	0,0020	0,0000	0,0085	0,0000

Fonte: autora, 2024.

Tabela 12 – (continuação) Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do vent-condenser para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 467 kg/h.

Componente	Fórmula	Vazão molar (kmol/h)		%vol	
		TOPO-R	VENT-COND	TOPO-R	VENT-COND
1,1,2,2-tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄ -D2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	0,0001	0,0000	0,0006	0,0000
	TOTAL	23,1966	18,2220	100	100

Fonte: autora, 2024.

Tabela 13 – Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 300 kg/h.

Componente	Fórmula	Vazão molar (kmol/h)		%vol	
		TOPO-R	VENT-COND	TOPO-R	VENT-COND
DCE	C ₂ H ₄ Cl ₂ -2	3,2323	0,0252	20,9758	0,2086
Etileno	C ₂ H ₄	0,0427	0,0409	0,2770	0,3382
Hidrogênio	H ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Metano	CH ₄	0,0022	0,0021	0,0141	0,0177
Etano	C ₂ H ₆	0,0247	0,0231	0,1604	0,1909
Nitrogênio	N ₂	10,4915	10,4407	68,0834	86,3669
Cloro	Cl ₂	0,0159	0,0107	0,1034	0,0882
Oxigênio	O ₂	0,9759	0,9656	6,3327	7,9876
Dióxido de carbono	CO ₂	0,3986	0,3791	2,5864	3,1364
Água	H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propileno	C ₃ H ₆ -2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cloreto de hidrogênio	HCl	0,2182	0,2000	1,4158	1,6540
Cloreto de etila	C ₂ H ₅ Cl	0,0064	0,0014	0,0418	0,0115
1,1,2-tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	0,0013	0,0000	0,0085	0,0000
1,1,2,2-tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄ -D2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	0,0001	0,0000	0,0006	0,0000
	TOTAL	15,4097	12,0887	100	100

Fonte: autora, 2024.

Tabela 14 – Composição da mistura presente no topo do reator e à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga operacional e alimentação de nitrogênio em 210 kg/h.

Componente	Fórmula	Vazão molar (kmol/h)		%vol	
		TOPO-R	VENT-COND	TOPO-R	VENT-COND
DCE	C ₂ H ₄ Cl ₂ -2	2,3415	0,0182	20,9981	0,2082
Etileno	C ₂ H ₄	0,0344	0,0329	0,3082	0,3765
Hidrogênio	H ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Metano	CH ₄	0,0019	0,0019	0,0172	0,0216
Etano	C ₂ H ₆	0,0201	0,0188	0,1804	0,2148
Nitrogênio	N ₂	7,2863	7,2508	65,3410	82,9645
Cloro	Cl ₂	0,0116	0,0077	0,1038	0,0885
Oxigênio	O ₂	0,9340	0,9241	8,3755	10,5737
Dióxido de carbono	CO ₂	0,3362	0,3198	3,0150	3,6588
Água	H ₂ O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propileno	C ₃ H ₆ -2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cloreto de hidrogênio	HCl	0,1795	0,1645	1,6096	1,8818
Cloreto de etila	C ₂ H ₅ Cl	0,0047	0,0010	0,0421	0,0115
1,1,2-tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	0,0009	0,0000	0,0085	0,0000
1,1,2,2-tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄ -D2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Tetracloroetileno	C ₂ Cl ₄	0,0001	0,0000	0,0006	0,0000
	TOTAL	11,151	8,740	100	100

Fonte: autora, 2024.

Conforme esperado, com base nos dados obtidos nas simulações, em condições normais de operação, utilizando a vazão de alimentação de cloro e eteno para 100% de carga operacional, foi verificado que quanto maior a vazão mássica de nitrogênio, mais DCE é arrastado para o topo do reator e menos oxigênio se tem na corrente (em termos de % volumétrica), sendo os seguintes parâmetros: 4,38% vol. de O₂ para vazão de alimentação da corrente de nitrogênio de 467 kg/h, e 8,38% vol. de O₂ para vazão de alimentação da corrente de nitrogênio de 210 kg/h.

Dessa forma, uma alta vazão de N₂ impacta em um maior arraste de DCE para a jusante do *vent-condenser*. Contudo, uma baixa alimentação de nitrogênio, aumenta a concentração de oxigênio presente, que por sua vez, pode provocar a formação de mistura explosiva nos gases de topo do reator. Para oscilações na carga operacional, aumentando para 150% e 170% as vazões de cloro, eteno e nitrogênio, o sistema apresentou o mesmo comportamento.

No que tange a diluição da massa gasosa combustível presente no reator a partir da introdução de inertes, verificamos que uma maneira simples de evitar misturas de gases explosivas em processos industriais químicos é monitorar o teor de oxigênio na respectiva mistura de gases a partir da vazão precisa de inertes. Neste caso, representa um menor arraste de DCE, uma economia financeira de custo de nitrogênio e uma concentração de oxigênio presente na corrente nos limites de inflamabilidade.

Após a análise do comportamento de composição da mistura, realizou-se uma avaliação de explosividade a partir do diagrama ternário com o objetivo de identificar os limites de inflamabilidade e uma redução da adição de nitrogênio no topo do reator de forma segura.

5.2 Diagrama de inflamabilidade

Coward *et al.* (1952) descreve que uma composição com a presença de combustíveis inflamáveis traz riscos de explosividade, no qual em uma análise a partir do diagrama, a composição da mistura deve estar fora dos limites de inflamabilidade inferior e superior para garantir um ambiente seguro. A avaliação do diagrama de inflamabilidade foi conduzida levando em consideração a composição da mistura a partir da variação de alimentação de nitrogênio no topo do reator.

Além do nitrogênio, o dióxido de carbono (CO₂) e o cloro (Cl₂) presentes no reator são gases inertes que exercem uma vantagem no melhor efeito inertizante. Estes gases contribuem de maneira considerável para a segurança do processo, o que resulta em áreas de explosão significativamente menores. A presença de CO₂ auxilia na diminuição do risco de inflamabilidade, uma vez que ele tem a capacidade de diluir a concentração dos gases combustíveis, absorver calor e reduzir assim a probabilidade de ocorrência de uma combustão indesejada (HU *et al.*, 2022).

A Figuras 10 e 11 ilustram as áreas de explosão de misturas DCE/inertes/oxigênio para uma carga operacional de 100%, calculadas conforme o Quadro 3. A Tabela 15 resume os limites de explosividade no ar e no O₂ para as condições dadas. Para a composição da corrente de topo no reator a uma pressão de 1,7 kgf/cm² e temperatura de 53°C, temos:

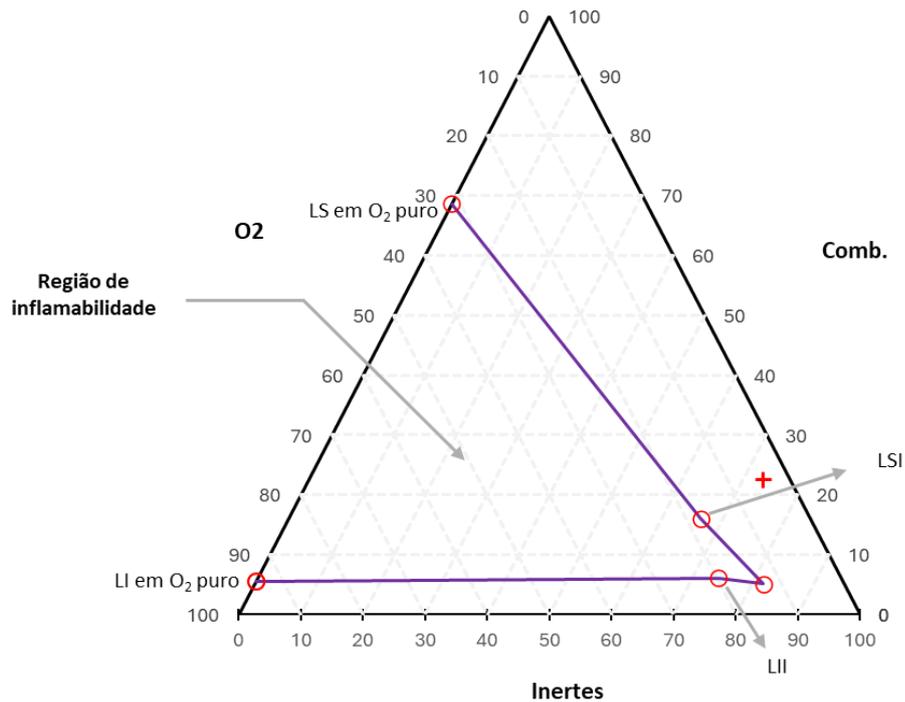
Tabela 15 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 467 kg/h.

	Topo do reator		À jusante do vent-condenser	
	No O ₂	No Ar	No O ₂	No Ar
Inferior	5,6101	6,0868	3,5628	3,6785
Superior	68,6129	16,0648	72,0544	18,6759
LOC	12,9674		11,1637	

Fonte: autora, 2024.

A Tabela 15 indica que, se a concentração do combustível for menor que o LII, a mistura será considerada pobre e não inflamará. Se a concentração for entre o LII e o LSI, a mistura estará dentro da faixa de inflamabilidade e poderá sustentar uma chama se houver uma fonte de ignição. Caso seja superior a LSI, a mistura será considerada rica e não inflamará devido à falta de oxigênio suficiente para a combustão.

Figura 10 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 467 kg/h.

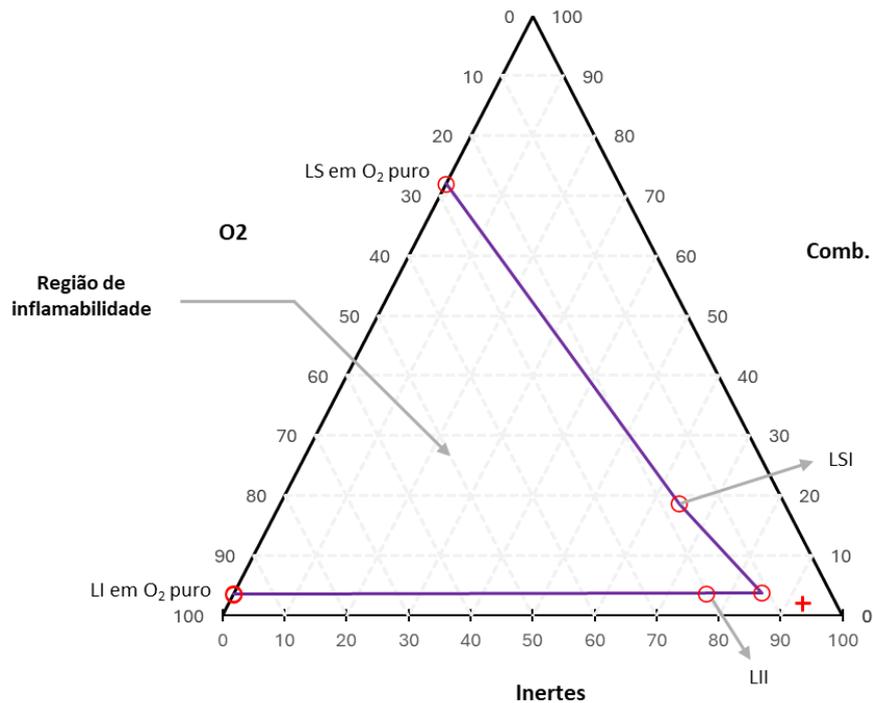


Topo do reator (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
22,5198	73,100	4,3801

Fonte: autora, 2024.

Pode-se notar pelo gráfico que a concentração dos gases combustíveis está fora da faixa de explosividade da mistura. Além disso, para estas condições de correntes de entrada no reator, qualquer mistura de gases no topo do reator que esteja abaixo de 12% v/v de O₂, como informa o LOC, estará fora dos limites de explosividade

Figura 11 – Diagrama de explosividade à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga e vazão de nitrogênio 467 kg/h.



À jusante do <i>vent-condenser</i> (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
2,0302	92,4522	5,5176

Fonte: autora, 2024.

Verifica-se que a mistura de gases, mesmo após a condensação do DCE, permanece fora da região de explosividade. O LOC indica que para misturas gasosas à jusante do *vent-condenser* que estão abaixo de 11% v/v de O₂ estará fora dos limites de inflamabilidade.

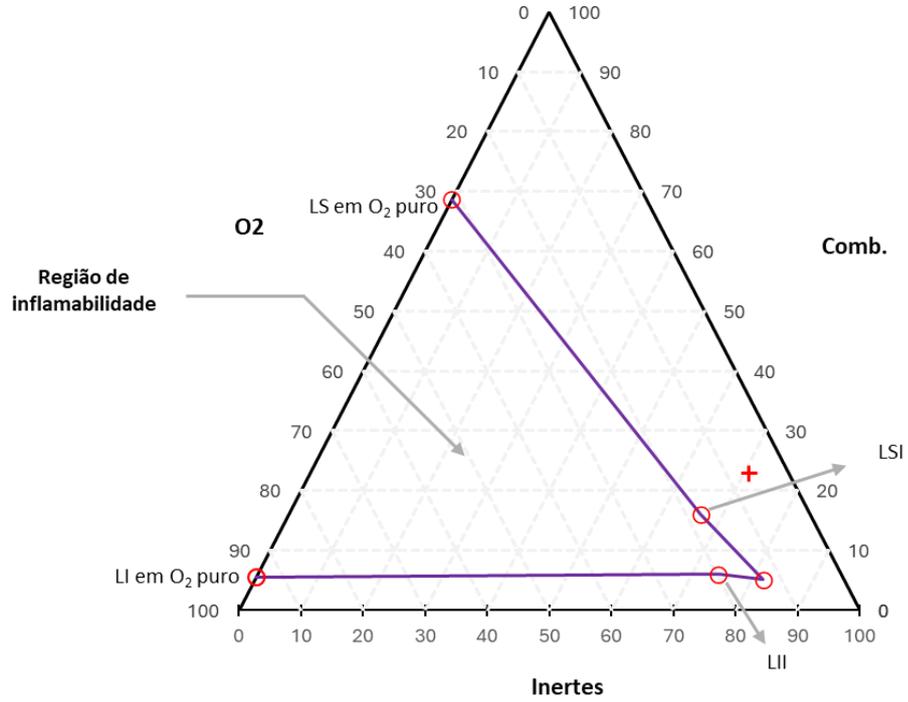
Para averiguar a influência do inerte na composição da mistura inflamável e nos limites inferiores e superiores de inflamabilidade, foi construído o gráfico de inflamabilidade para os dois pontos: topo do reator e jusante do *vent-condenser*. As Figuras 12-15 mostram os gráficos referentes a vazão de N₂ de 300 kg/h e 210 kg/h. A Tabelas 16 e 17 exibem a concentração dos limites calculados.

Tabela 16 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 300 kg/h.

	Topo do reator		À jusante do <i>vent-condenser</i>	
	Limites de Inflamabilidade (% vol)			
	No O ₂	No Ar	No O ₂	No Ar
Inferior	5,5946	6,0677	3,4969	3,6049
Superior	68,6264	16,0737	72,1668	18,7558
LOC	12,9555		11,0918	

Fonte: autora, 2024.

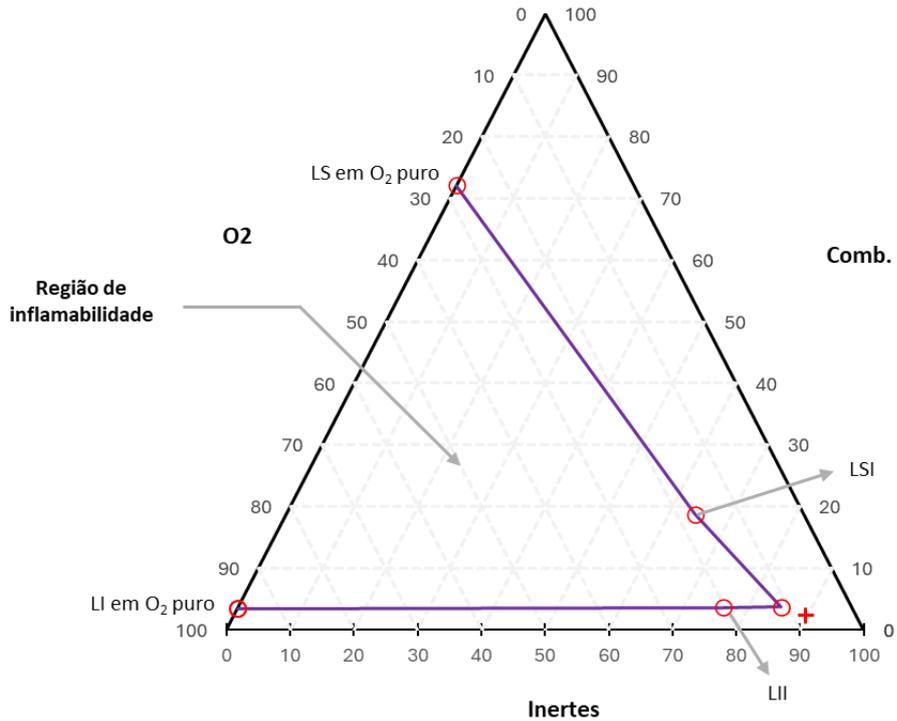
Figura 12 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 300 kg/h.



Topo do reator (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
22,8940	70,7732	6,3327

Fonte: autora, 2024.

Figura 13 – Diagrama de explosividade à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga e vazão de nitrogênio 300 kg/h.



À jusante do vent-condenser (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
2,4209	89,5914	7,9876

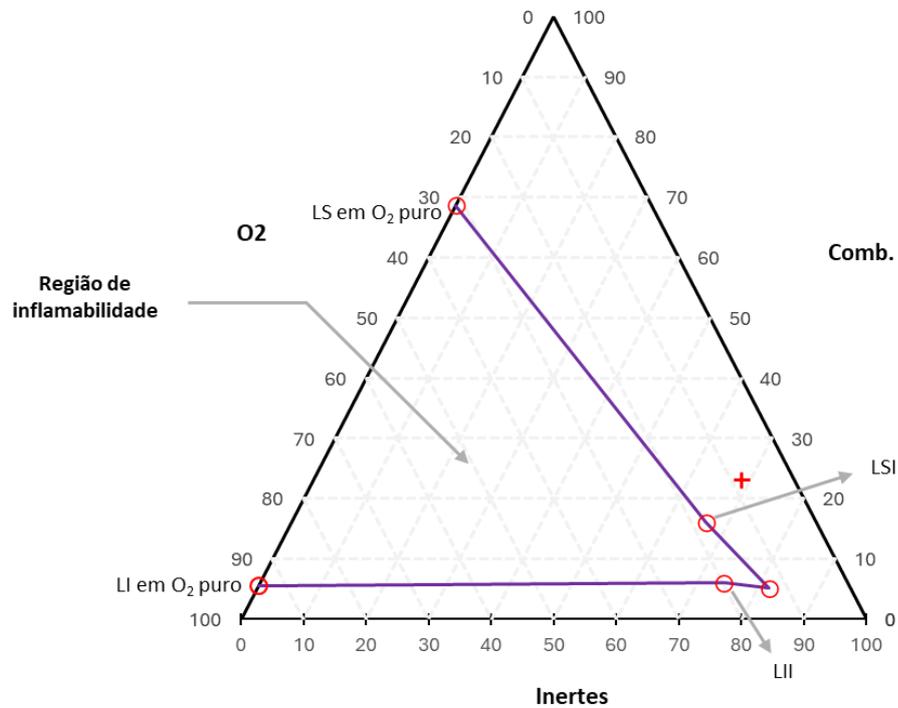
Fonte: autora, 2024.

Tabela 17 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 210 kg/h.

	Topo do reator		À jusante do vent-condenser	
	Limites de Inflamabilidade (% vol)			
	No O ₂	No Ar	No O ₂	No Ar
Inferior	5,5832	6,0535	3,4586	3,5622
Superior	68,6367	16,0806	72,2384	18,8152
LOC	12,9466		11,0478	

Fonte: autora, 2024.

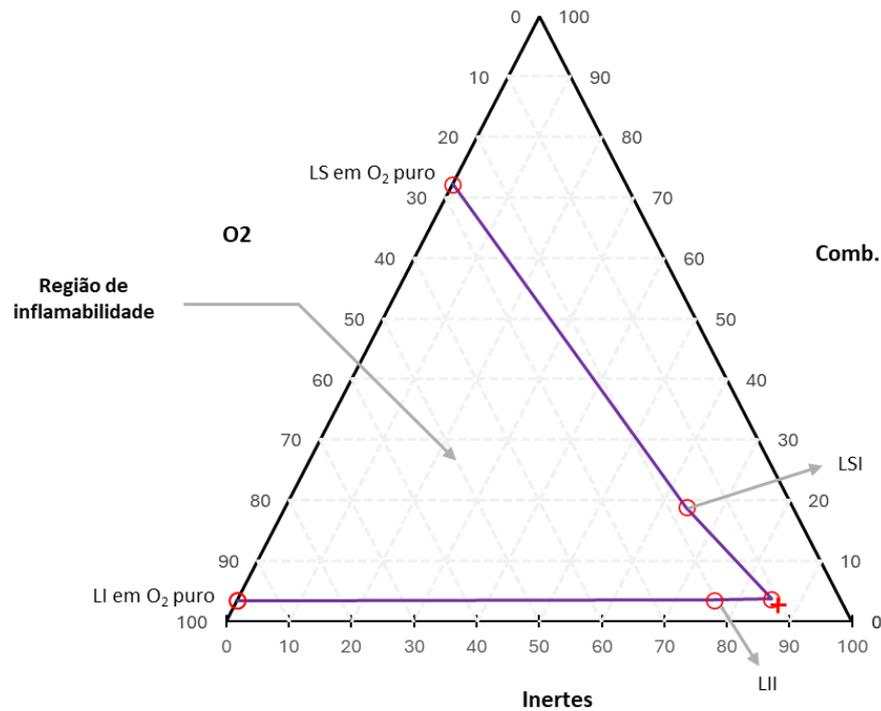
Figura 14 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 210 kg/h.



Topo do reator (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
23,1646	68,4598	8,3755

Fonte: autora, 2024.

Figura 15 – Diagrama de explosividade à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga e vazão de nitrogênio 210 kg/h



À jusante do *vent-condenser* (% vol)

Combustíveis	Inertes	Oxigênio
2,7144	86,7118	10,5737

Fonte: autora, 2024.

A área entre LII e LSI corresponde a faixa de concentração da mistura combustível inflamável. Analisando os gráficos, os resultados mostram que a redução de nitrogênio como diluente da massa gasosa combustível pouco afeta os limites de explosão da mistura, permanecendo quase inalterado. A faixa de variação do LII e do LSI é maior à jusante do *vent-condenser* (0,1 no LI e -0,1 LS) do que no topo do reator (0,03 no LI e -0,02 no LS), o que indica que os limites no *vent* é mais sensível ao N₂.

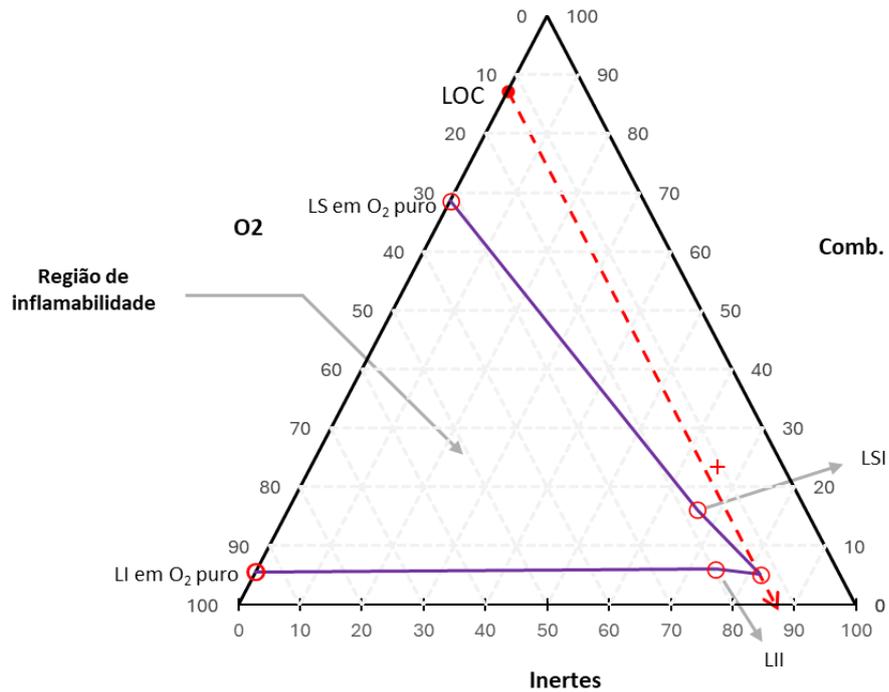
Para efeito de concentração de oxigênio no topo do reator e no *vent*, há um aumento significativo, mas não ultrapassa o limite de concentração de oxigênio. Nestas condições, a vazão de nitrogênio ainda assim proporciona uma mistura inertizada de DCE e oxigênio.

Como o limite mínimo de adição de nitrogênio adotado pela indústria é de 150 kg/h, foi feita uma análise do caráter explosivo da mistura combustível a partir do diagrama de inflamabilidade, como mostram as Figuras 16-17 e a Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados de limites de inflamabilidade para 100% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.

	Topo do reator		À jusante do vent-condenser	
	No O₂	No Ar	No O₂	No Ar
Inferior	5,5734	6,0415	3,4311	3,5317
Superior	68,6454	16,0866	72,2902	18,8625
LOC	12,9390		11,0152	

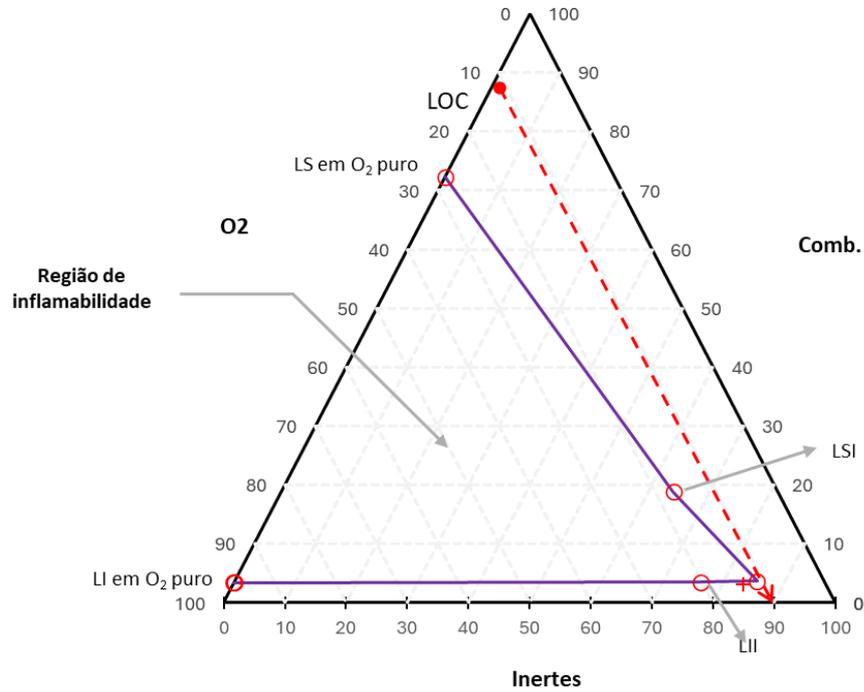
Fonte: autora, 2024.

Figura 16 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 100% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.

Topo do reator (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
23,3922	65,8925	10,7152

Fonte: autora, 2024.

Figura 17 – Diagrama de explosividade à jusante do *vent-condenser* para 100% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.



À jusante do *vent-condenser* (% vol)

Combustíveis	Inertes	Oxigênio
2,9672	83,4950	13,5378

Fonte: autora, 2024.

De acordo com o gráfico, a mistura combustível se apresenta fora da zona de inflamabilidade. Por outro lado, à jusante do *vent-condenser*, mostra-se uma maior aproximação da zona, com o ponto da mistura combustível situando-se sobre a linha de limite inferior e superior no gráfico. As análises dos diagramas mostram que à medida que a concentração de N₂ diminui, o ponto estequiométrico se aproxima significativamente da faixa de concentração inflamável, o que significa que a adição de N₂ reduz efetivamente a inflamabilidade do DCE, pois a concentração de O₂ é alterada. Há um aumento no LSI e uma diminuição do LII e no LOC em ambos os pontos de análise do sistema.

Diante dos resultados, baseando-se na operação que esteja fora dos limites inflamáveis nos pontos de análise do topo do reator e à jusante do *vent-condenser*, a indústria poderia operar com uma carga operacional de até 160% para o limite mínimo adotado. No entanto, de acordo com o padrão da NFPA 69 (*National Fire Protection Association*), para um sistema onde a concentração de oxigênio é monitorada continuamente e controlada com intertravamentos de segurança, quando o LOC for maior que 5%, uma margem de segurança de pelo menos 2% em volume abaixo do limite deve ser mantida para a operação do equipamento. Isto, considera os

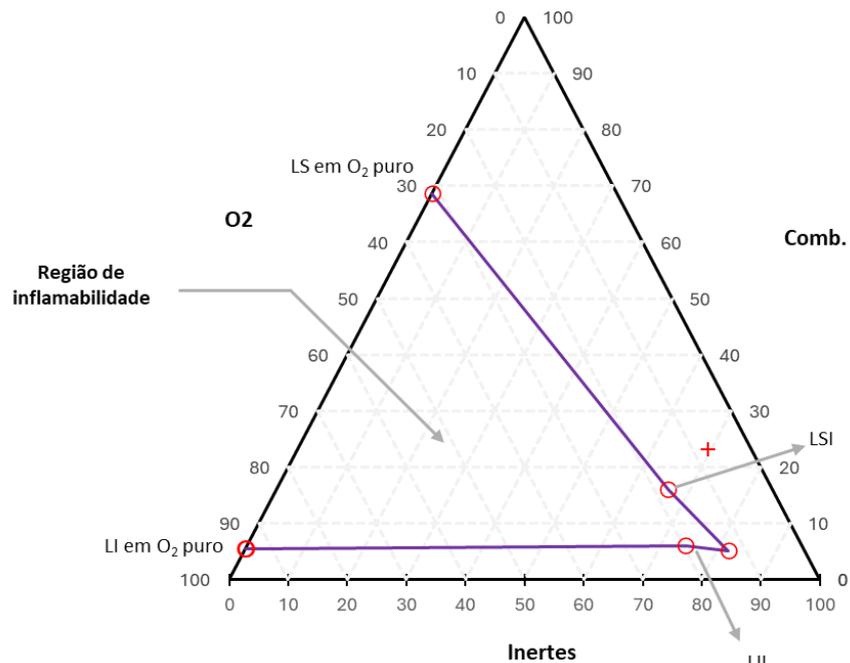
riscos existentes no processo, como estabilidade, condições operacionais e variações que podem aumentar a concentração de oxigênio.

Portanto, ao avaliar as possibilidades de redução no reator operando a 100% de carga reacional, o volume mínimo de adição de nitrogênio que atende as normas corresponde a 200 Nm³/h (equivalente a 250 kg/h).

Para a carga de operação à 160%, é possível observar que na composição do vent, a concentração de oxigênio no gás inflamável é de 13,5% e está superior do LOC calculado de 11%. Assim, a fim de verificar a carga de reação para o limite mínimo de adição de nitrogênio da indústria, que esteja nos padrões de segurança da NFPA, foram feitas análises através do gráfico de explosividade, atentando-se para o oxigênio na mistura. A carga mínima operacional encontrada foi de 60%, como mostra a Figura 18-19 e as Tabelas 19 e 20.

Figura 18 – Diagrama de explosividade do topo do reator para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.

Inflamabilidade no Topo do Reator (60% de carga e N₂ = 150 kg/h)



Fonte: autora, 2024.

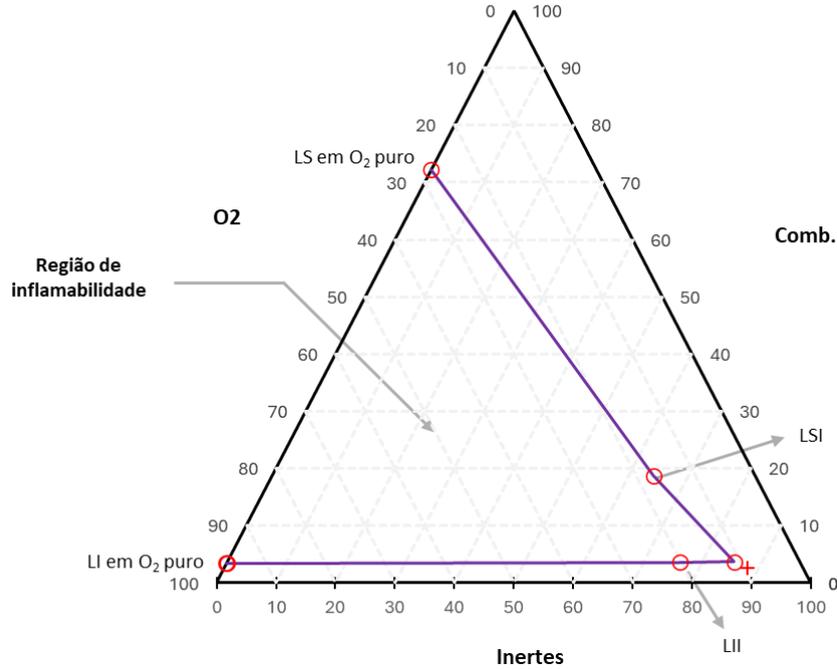
Tabela 19 – Composição estequiométrica da mistura para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.

Topo do reator (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
23,0355	69,6426	7,3219
LOC		12,9509

Fonte: autora, 2024.

Figura 19 – Diagrama de explosividade à jusante do *vent-condenser* para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.

Inflamabilidade Jusante Vent-Condenser (60% de carga e N₂ = 150 kg/h)



Fonte: autora, 2024.

Tabela 20 – Composição estequiométrica da mistura para 60% de carga e vazão de nitrogênio 150 kg/h.

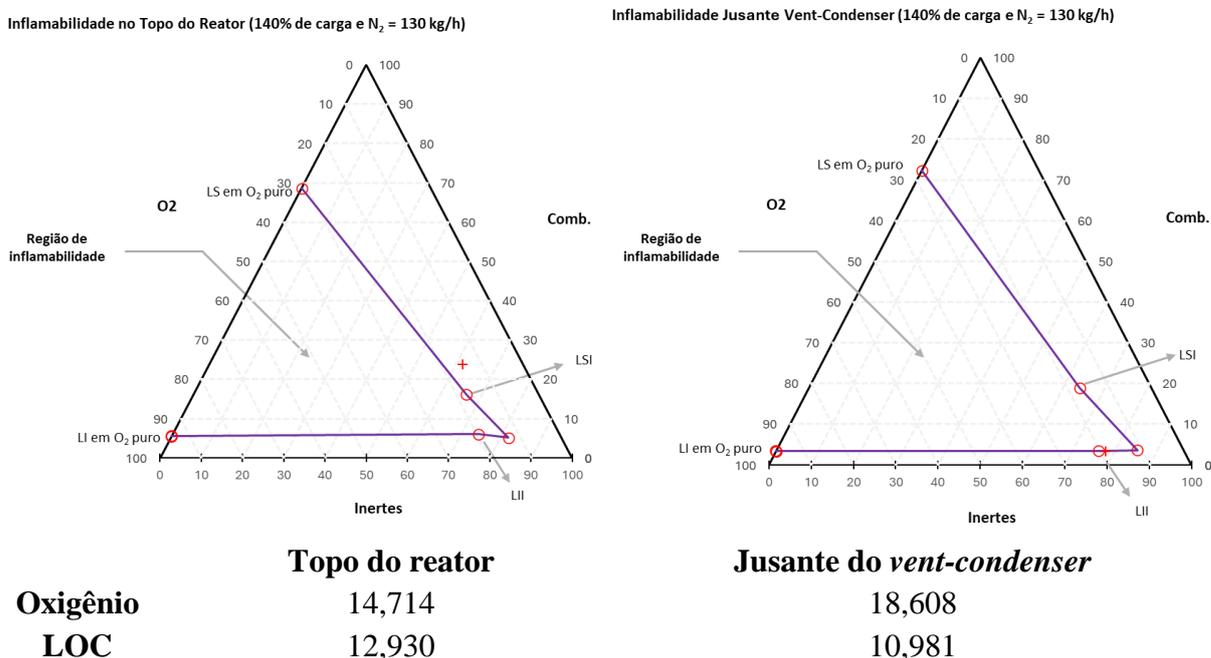
À jusante do <i>vent-condenser</i> (% vol)		
Combustíveis	Inertes	Oxigênio
2,5733	88,1871	9,2396
LOC	11,0681	

Fonte: autora, 2024.

A carga operacional em 60% apresenta uma faixa de concentração de oxigênio da mistura combustível em relação ao limite de concentração de oxigênio (LOC) do sistema em 2% no *vent*, como recomenda a NFPA, e no topo uma faixa de 5%. Então, teoricamente, essa diferença fornece uma segurança adicional de que nunca será colocado menos nitrogênio que o necessário para a carga mínima, mesmo que a concentração de oxigênio esteja menor por outros fatores, como a variação na composição da alimentação.

A Figura 20 mostra uma possível redução de nitrogênio no reator avaliada nas condições de zona de explosão.

Figura 20 – Diagrama de explosividade no topo do reator e à jusante do *vent-condenser* para 140% de carga e vazão de nitrogênio a 130 kg/h.



Fonte: autora, 2024.

Embora os resultados demonstrem que a redução do limite de adição de nitrogênio em até $16 \text{ Nm}^3/\text{h}$, estabelecendo-o em $104 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (equivalente a 130 kg/h), mantém o topo do reator e à jusante do *vent-condenser* fora da zona de explosão, e que a operação do reator pode ser executada com até 140% de carga sem ultrapassar os limites de inflamabilidade, é fundamental considerar as orientações normativas e os padrões de segurança estabelecidos.

À jusante do *vent*, a mistura combustível se aproxima perigosamente sobre a linha de limite inferior de inflamabilidade (LII), conforme evidenciado no gráfico. Além disso, a concentração de oxigênio ultrapassa o Limite Inferior de Oxigênio (LOC) em ambos os pontos, não atendendo às diretrizes de segurança estabelecidas.

Quanto à possibilidade de redução do limite mínimo de nitrogênio, de acordo com as normas de segurança, não se recomenda a implementação da alteração do limite mínimo de nitrogênio, visto que as normas regulam a segurança dos processos químicos, evitando operar em condições limítrofes que possam comprometer a integridade e a seguridade de um modo geral. A redução seria viável apenas se diminuir a carga de alimentação em conjunto, pois abaixo de $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (150 kg/h) de nitrogênio, não há carga operacional segura para essa composição analisada.

5.3 Análise HAZOP/LOPA

Conforme descrito na metodologia, foi realizada o estudo do HAZOP no topo do reator para a avaliação dos potenciais riscos que podem surgir com o excesso da concentração de oxigênio neste ponto, sendo o risco de explosão o fator mais crítico.

O sistema industrial de análise de oxigênio está localizado no topo do reator, com controle automático de injeção de nitrogênio, nele há intertravamento total da operação quando a análise chega a 6%. O controle do sistema é em cascata, no qual a vazão de nitrogênio é a variável manipulada a partir da concentração de oxigênio presente.

Para a análise qualitativa da frequência, o cenário iniciador seria a falha de um instrumento, uma barreira, associado ao intertravamento. Além disso, seria necessária uma fonte de ignição. Assim, três falhas ocasionam em uma falha múltipla. Diante disto, foram identificados os parâmetros de análise de operação do processo de produção de DCE que podem apresentar desvios e levar a um cenário de formação de atmosfera explosiva no reator, sendo eles: vazão e composição.

O nó de processo avaliado foi o topo interior do reator (nó 1). Com isso, foi adotada palavras-guias para identificação de desvios de processo e analisada as consequências e as medidas de proteção. A Tabela 21 ilustra a análise HAZOP do sistema.

Tabela 21 – Estudo HAZOP para o topo do reator de 1,2-dicloroetano para parâmetro de composição e vazão.

Nó 1: Topo interior do reator

Status: Temperatura normal de operação (53°C no topo), pressão de topo 1,7 kgf/cm²

Documento de referência: P&ID

Nº	Parâmetro	Palavra-guia	Desvio	Causa	Efeito	Sistemas de proteção	Ações
1	Composição	Maior	Excesso de oxigênio	<ul style="list-style-type: none"> Falha no analisador de oxigênio Indicação falsa da vazão de nitrogênio 	Formação de mistura combustível e explosiva no interior do reator	Dupla medição com <i>interlock</i> que aciona quando a concentração de O ₂ excede 6,0% v/v. Plano de inspeção e manutenção dos analisadores. Operação com fluxo de nitrogênio mínimo em 150 kg/h	Manutenção e calibração regular dos sistemas de controle de oxigênio e de adição de nitrogênio Auditorias frequentes para assegurar a integridade dos sistemas de controle

Fonte: autora, 2024.

Tabela 21 – (continuação) Estudo HAZOP para o topo do reator de 1,2-dicloroetano para parâmetro de composição e vazão.

Nó 1: Topo interior do reator							
Status: Temperatura normal de operação (53°C no topo), pressão de topo 1,7 kgf/cm ²							
Documento de referência: P&ID							
Nº	Parâmetro	Palavra-guia	Desvio	Causa	Efeito	Sistemas de proteção	Ações
2	Vazão	Menor	Excesso de oxigênio	<ul style="list-style-type: none"> Falha no fluxo de nitrogênio para o reator 	Incapacidade de diluição do oxigênio, resultando na formação de mistura explosiva	Dupla medição com <i>interlock</i> que aciona quando a concentração de O ₂ excede 6,0% v/v. Plano de inspeção e manutenção dos analisadores. Operação com fluxo de nitrogênio mínimo em 150 kg/h	Manutenção e calibração regular dos sistemas de controle de oxigênio e de adição de nitrogênio Auditorias frequentes para assegurar a integridade dos sistemas de controle

Fonte: autora, 2024.

Desse modo, de acordo com a análise HAZOP, como o sistema opera com dois analisadores de oxigênio, selecionando o valor alto entre os analisadores, para gerar uma explosão ao sistema, seria necessária a falha dos dois instrumentos indicando uma concentração de O₂ menor do que a realidade.

Para a análise semi-quantitativa (LOPA), foi considerada a probabilidade de falha sob demanda (PFD) fornecido pelo fabricante do analisador, que representa a probabilidade de que o sistema de proteção falhe para executar sua função de segurança quando solicitado. A barreira independente IPL é o segundo analisador associado ao intertravamento completo da reação quando atinge 6%, ele indica a frequência com que a barreira pode falhar em proteger contra o evento iniciador, com uma frequência de 10⁻¹ eventos/ano (CCPS, 2001).

Conforme o procedimento interno da indústria, o fator modificador para a probabilidade de presença de pessoas na área afetada é de 0,3. Logo, utilizando a Equação (10), determinou-se uma frequência de 4,86 · 10⁻⁵ eventos por ano.

Isto posto, a frequência com que o evento pode ocorrer com base nas proteções e fatores considerados é muito baixa. Ademais, conforme a auditoria de segurança realizada, as medidas de proteção adotadas na indústria são seguras e adequadas ao processo. A Tabela 22 mostra o risco potencial a partir da análise HAZOP realizada na Tabela 21.

Tabela 22 – Categoria de potencial de risco no topo interior do reator.**Nó 1:** Topo interior do reator**Status:** Temperatura normal de operação (53°C no topo), pressão de topo 1,7 kgf/cm²**Documento de referência:** P&ID

Nº	Parâmetro	Palavra-guia	Desvio	Potencial de Risco
1	Composição	Maior	Excesso de oxigênio	Baixo
2	Vazão	Menor	Excesso de oxigênio	Baixo

Fonte: autora, 2024.

A avaliação de severidade determina a gravidade das consequências de um evento indesejado. Para a análise, foi utilizado o Quadro 1 que ilustra a matriz de aceitabilidade em termos de probabilidade e classificação de frequência. Tendo obtido a frequência de $4,86 \cdot 10^{-5}$ de eventos/ano na indústria e avaliando a probabilidade de ignição, de presença de pessoas em áreas afetadas e na probabilidade de ocorrer um acidente fatal, de acordo com a matriz de análise de risco temos como resultado uma severidade de número 3, como mostra a seguir:

- Vítimas de pessoal: Primeiros socorros com afastamento;
- Propriedades de perda: Perda econômica direta de R\$ 700 mil a R\$ 2 milhões;
- Influência nos arredores: Influência local;
- Pausa no serviço: Menos de 3 semanas;
- Influências de reputação: Impacto sério.

5.4 Avaliação do potencial ganho econômico com a redução de nitrogênio

Após a avaliação dos dados e as condições operacionais com base na composição analisada, não foram identificadas oportunidades significativas de redução nos custos associados ao nitrogênio, sendo a abordagem atual a mais eficiente em termos de custo-benefício.

6. CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos nas simulações, os resultados mostram que o aumento da vazão mássica de nitrogênio resulta em um maior arraste de 1,2-dicloroetano para o topo do reator e uma redução na concentração de oxigênio na corrente gasosa. A produção de 1,2-dicloroetano performa da melhor forma em relação à atmosfera explosiva que pode ser formada pela mistura combustível, visto que os valores estequiométricos a uma carga reacional de 100% operam fora da faixa de inflamabilidade.

As análises do gráfico revelaram que a redução da quantidade de nitrogênio como diluente da massa gasosa combustível não tem um efeito relevante sobre os limites inferiores e superiores de inflamabilidade da mistura. Além disso, à medida que a concentração de nitrogênio diminui, o ponto estequiométrico se aproxima da faixa de concentração inflamável, resultando no aumento do LSI e uma diminuição do LII e do LOC.

Quanto à redução do consumo de nitrogênio no reator, o limite mínimo de operação de 120 Nm³/h é aceitável para uma carga operacional de 60%. No entanto, a redução adicional não é viável, pois a concentração de oxigênio à jusante do *vent* não atende as normas de segurança da NFPA, em relação à variação de 2% abaixo em relação ao LOC.

Por fim, a auditoria da análise HAZOP-LOPA revelou que o risco de explosão no topo do reator é baixo, considerando os pontos de vazão e composição dos gases envolvidos nos processos, estando mitigados e garantindo a integridade do sistema e a segurança das operações industriais. Vale ressaltar a importância de manutenção rigorosa dos equipamentos, especialmente aqueles que podem apresentar maior risco em caso de falha.

Para trabalhos futuros, recomenda-se avaliar a constante de Henry de solubilidade do nitrogênio no DCE para determinar uma eficácia da injeção de N₂ no reator, bem como o modelo termodinâmico adotado e sua influência para otimização do processo.

REFERÊNCIAS

- ALAIMO, R. J. **Handbook of Chemical Health and Safety**. Oxford University Press, Nova York, 2001.
- ALVES, C. L. **Uma aplicação da técnica de análise de camadas de proteção (LOPA) na avaliação de risco de incêndios nas rotas de cabos de desligamento de um reator nuclear**. 2007. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- BASU, S. **General discussions on control systems**. Plant Intelligent Automation and Digital Transformation, 2023, p. 1-56. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90246-5.00007-7>.
- BOLTON, W. **Control systems**. Instrumentation and Control Systems, 2021, v. 3, p. 297-328. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823471-6.00013-7>.
- BOLTON, W. **Controllers**. Instrumentation and Control Systems, 2004, p. 290-302. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-075066432-5/50013-9>.
- CCPS, Center for Chemical Process Safety. **Layer of protection analysis: simplified process risk assessment**. American Institute of Chemical Engineers. New York, 2001 .
- CORONADO, C. J. R., CARVALHO, J. A., ANDRADE, J. C., CORTEZ, E. V., CARVALHO, F. S., SANTOS, J. C., MENDIBURU, A. Z. **Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure**. Journal of Hazardous Materials, 2012, p. 32–54. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.035>.
- COWARD, H. F.; JONES, G. W. **Limits of flammability of gases and vapors**. Bureau of Mines. Bulletin 503, 1952, 155.
- CRAWLEY, F.; TYLER, B. **HAZOP: Guide to best practice**. Guidelines to Best Practice for the Process and Chemical Industries. 3^a ed., Elsevier. Amsterdam, 2015.
- DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. **Chapter 7 - Vinyl chloride monomer process**. Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies, 2008, p. 201-230. Doi: <https://doi.org/10.1002/9783527621583.ch7>.
- DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S.; KISS, A. A. **Integrated Design and Simulation of Chemical Processes**. Computer Aided Chemical Engineering, 2014, v. 35, p. 599-647. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62700-1.00015-2>.

DUNJÓ, J.; FTHENAKIS, V.; VÍLCHEZ, J. A.; ARNALDOS, J. **Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review.** Journal of Hazardous Materials, v. 173, n. 15, p. 19–32, 2010. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.076>.

FROSSARD, E. H. **Aplicação da técnica de análise de camadas de proteção (lopa) em um terminal de regaseificação de GNL.** 2013. Monografia (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

IDDIR, O. **Evolutions of the LOPA method to a fully quantified method.** Process Safety Progress, v. 42, p. 290-298. Doi: <https://doi.org/10.1002/prs.12446>.

MASHUGA, C. V.; CROWL, D. A. **Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures.** Process Safety Progress, v. 18, n. 3, p. 127-134, 1999. Doi: <https://doi.org/10.1002/prs.680180303>.

MORADI, Z.; FARSI, M. **Simulation of direct chlorination of ethylene in a two-phase reactor by coupling equilibrium, kinetic and population balance models.** Chemical Product and Process Modeling, 2021, v. 16, ed. 4, p. 331-343. Doi: <https://doi.org/10.1515/cppm-2020-0061>.

NFPA 69. Standard on explosion prevention systems. 2019. Disponível em: <<https://dl.imenada.com/nfpa69.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2024.

OREJAS, J. A. **Modelling and simulation of a bubble-column reactor with external loop: Application to the direct chlorination of ethylene.** Chemical Engineering Science, 1999, v. 54, p. 5299-5309. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00254-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00254-7).

PERRY, H. R.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineers' handbook.** 7th edition. New York: McGraw-Hill, 1999.

QI, C.; YU, X.; WANG, Y.; CHEN, L.; YAN, X.; LV, X.; LUANG, H.; YU, J. **Investigating the effect of temperature, pressure, and inert gas on the flammability range of ethane/oxygen mixtures.** Fuel, v. 354, n. 15, 2023. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129296>.

QU, J.; ZHANG, M.; ZHENG, D.; NING, S. **HAZOP_LOPA-based operation process risk analysis and management research.** Journal of Physics: Conference Series, 2020, v. 1570, p. 24-26. Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1570/1/012074>.

SINOPEC Qilu Petrochemical Company. **VCM Plant Model.** AspenTech Report, 2002.

SONG, D., HU, X. **Effects of CO₂ on the flammability limits of ethane in O₂/CO₂ atmosphere.** Fuel, v. 324, 2022. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124543>.

STAUFFER, E.; DOLAN, J. A.; NEWMAN, R. **Chapter 4 - Chemistry and physics of fire and liquid fuels**. Fire Debris Analysis, 2008, p. 85-129. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50008-7>.

SUMMERS, A.; VOGTMANN, W.; SMOLEN, S. **Improving PHA/LOPA by consistent consequence severity estimation**. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, v. 24, p. 879-885, 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.06.022>.

VALE, J. M. C. **Estratégias de controle no processamento de minério de ferro**. 2014. Monografia (Engenharia de Recursos Minerais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

VASIČKANINOVÁ, A.; BAKOŠOVÁ, M.; ORAVEC, J. **Fuzzy control of heat exchangers in series using complex control structures**. Advanced Analytic and Control Techniques for Thermal Systems with Heat Exchangers, 2020, p. 287-306. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819422-5.00013-X>.

WANG, J.; HY, D.; PENG, C.; ZHI, H.; WU, LI. **Safety assessment through HAZOP-LOPA-SIL analysis implementation in the DPA demulsifier production process**. Process Safety Progress, 2022, v. 42, p. 38-47. Doi: <https://doi.org/10.1002/prs.12414>.

WENKAI, L.; JUE, L.; CHUNG K., L. **On explosion limits of H₂/CO/O₂ mixtures**. Combustion and Flame, 2017, v. 179, p. 130-137. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.01.024>.

ZOHURI, B. **Chapter 6 - Thermosyphon and heat pipe applications**. Functionality, Advancements and Industrial Applications of Heat Pipes, 2020, p. 307-344. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819819-3.00006-7>.