**Sistemas de Segurança para Alívio de Pressão em Descontrole de Reação de Processos Exotérmicos na Fabricação de Resinas**

Deborah Vallim da Silva, Mariana Spina Ferrari

Sherwin Williams Company (The Valspar Corporation)

**RESUMO**

A Fábrica de Resinas da empresa Sherwin-Williams localizada na planta de São Bernardo do Campo (São Paulo) produz diferentes tipos de resinas, sendo elas resinas fenólicas, resinas epóxiacriladas e resinas acrílicas, obtidas através de reações exotérmicas, onde há grande liberação de energia em caso de descontrole de reação. As principais causas para o descontrole de reações são a perda da capacidade de resfriamento dos reatores, o carregamento indevido de materiais incompatíveis e o excesso de monômeros não reagidos na mistura monomérica em caso de falha do sistema de agitação.

Para que seja garantida a segurança no processo de produção, em eventuais casos de descontrole de reação para os tipos de resinas mencionados, é necessário que os dispositivos do sistema de alívio (discos de ruptura, válvulas de alívio ou de segurança e tanques de captura) tenham sido devidamente dimensionados, levando-se em consideração as características de liberação de energia térmica durante esses processos de fabricação.

Através de auditorias do sistema de gerenciamento de segurança dos processos (PSM) e análises de risco (HAZOP) dos processos da Fábrica de Resinas, realizadas em 2015, foi observado que os sistemas de segurança dos reatores e dos tanques intermediários não haviam sido devidamente dimensionados para garantir o alívio da pressão que poderia ser acumulada pela liberação descontrolada de energia térmica dentro dos equipamentos, de forma a evitar assim danos e impactos aos colaboradores e às instalações da planta. Desta forma, projetos de melhoria voltados à segurança de processo foram propostos para os equipamentos desse processo produtivo.

Para o desenvolvimento dos projetos foram realizados estudos de capacidade calorimétrica das resinas exotérmicas, com o objetivo de determinar as quantidades de energia (calor) que poderiam ser liberadas em caso de descontrole de reação. Para tal, considerou-se a análise das resinas que poderiam apresentar o pior cenário em relação às consequências de um eventual descontrole de reação, ou seja, as resinas que possuem a maior concentração de monômeros e iniciadores.

Com a obtenção dos dados calorimétricos necessários, foram realizados os devidos dimensionamentos para os sistemas de alívio de pressão (discos de ruptura) dos reatores, incluindo o tanque de captura, garantindo assim a vazão e a resistência requeridas nas tubulações de descarga, desde as unidades de processo (reatores) até o tanque de captura. Como resultado, em 2018 substituiu-se todo o antigo sistema de alívio de pressão, incluindo discos de ruptura, tubulações e tanque de captura, garantindo a segurança nas unidades de processo de fabricação de resinas na planta de São Bernardo do Campo.

1. **INTRODUÇÃO**

Atualmente as organizações estão em clima de crescente competitividade para se manterem em seus mercados de atuação. O aumento da produtividade e a eliminação dos desperdícios são necessidades constantes entre as organizações para se manterem competitivas. Neste cenário, a segurança dos processos produtivos vem sendo, cada vez mais, vista como de extrema importância para a sustentabilidade e o crescimento dos negócios.

Recentemente, os acidentes acontecidos nas indústrias químicas aumentaram drasticamente as preocupações da sociedade acerca do nível de segurança das atividades industriais. Um exemplo a ser citado é o incêndio acontecido em Santos, no bairro do Alemoa, que resultou em danos ambientais, riscos para as comunidades ao redor, paralisação das atividades da empresa e uma multa de R$ 22,5 milhões para o Terminal Químico de Aratu/Tequimar, do Grupo Ultracargo.

A segurança de processos faz parte da gestão de segurança da fábrica e é direcionada às preocupações com os riscos de incidentes envolvendo grandes impactos às pessoas, ao meio ambiente e ao patrimônio das empresas. Os incidentes de segurança de processo podem ter efeitos catastróficos, envolvendo a liberação de materiais com alto potencial de danos, incêndios e explosões, que podem resultar em múltiplas mortes e feridos, assim como danos à propriedade e ao meio ambiente, e, consequentemente, impactos negativos no resultado financeiro da empresa.

Com foco em segurança de processos, esse trabalho tem o objetivo de demonstrar a metodologia utilizada para dimensionar corretamente os sistemas de alívio dos reatores de uma fábrica de resinas, a fim de evitar efeitos catastróficos em caso de descontroles de reação durante o processo produtivo, reduzindo drasticamente os riscos de incêndios e explosões, danos à saúde dos colaboradores e da comunidade circunvizinha, ao meio ambiente, à propriedade e à economia da empresa.

1. **DESCRIÇÃO**

A Fábrica de Resinas da empresa Sherwin-Williams localizada na planta de São Bernardo do Campo (São Paulo) produz 7 (sete) diferentes tipos de resinas que são utilizadas como matérias-primas de base para a fabricação das tintas. O tipo de resina a ser utilizada depende das características desejadas para a tinta (resistência à abrasão, resistência mecânica, flexibilidade etc.). As resinas mais críticas, do ponto de vista da segurança de processos, são as resinas acrílicas, as resinas fenólicas e as resinas epóxi acriladas, obtidas através de reações exotérmicas, processos em que há grande liberação de energia, em caso de descontrole de reação.

Os reatores de produção de resinas são dedicados de acordo com a família e com as necessidades químicas/físicas de cada um dos processos de produção, colaborando para que não haja contaminação cruzada entre materiais e produtos químicos incompatíveis, garantindo a qualidade da produção e a segurança dos processos. O processo produtivo de resinas baseia-se nas seguintes etapas: carregamento de matérias-primas nos reatores de processo, fase de aquecimento e reação química, amostragem até atingir as especificações desejadas, diluição com solventes, resfriamento e filtração.

Do ponto de vista da análise de segurança dos processos, as fases mais críticas das etapas de produção são: carregamento das matérias-primas, onde pode haver contaminação e/ou carregamento errado de materiais, e aquecimento e reação, onde podem haver descontroles de reação e exotermia acima do esperado, sendo que os sistemas de resfriamento existentes podem não ser suficientes para controlar a temperatura do reator dentro dos limites esperados para o processo. As principais causas para o descontrole de reações são a perda da capacidade de resfriamento dos reatores, o carregamento indevido de materiais incompatíveis e o excesso de monômeros e/ou peróxidos não reagidos na mistura monomérica em caso de falha do sistema de agitação.

Para os casos de descontrole de reação exotérmica, existem dispositivos de segurança instalados nos reatores para garantir o correto alívio de pressão acumulada dentro dos vasos de processo, mantendo a integridade física dos equipamentos e a segurança dos colaboradores. O principal dispositivo de alívio de pressão instalado nos reatores é o disco de ruptura, um dispositivo que possui um ponto de abertura definido e que responde a uma pressão específica, sendo utilizado para proteger os reatores contra a sobrepressão que pode ser acumulada devido ao descontrole de reação exotérmica. Outros dispositivos de segurança instalados nos reatores e nos sistemas periféricos de segurança são as válvulas de segurança ou alívio de pressão positivae/ou negativa (vácuo) e o tanque de captura.

Para que seja garantida a segurança no processo de produção durante eventuais casos de descontrole de reação para os tipos críticos de resinas mencionados, é necessário que os dispositivos de alívio (discos de ruptura, válvulas de segurança ou alívio de pressão e tanques de captura) tenham sido devidamente dimensionados, levando-se em consideração as características de liberação de energia térmica durante os processos de fabricação das resinas produzidas em cada um dos reatores, uma vez que cada processo/produto tem suas particularidades.

Através de auditorias do sistema de gerenciamento de segurança dos processos (PSM) da planta de São Bernardo do Campo e análises de risco (HAZOP) dos processos de produção da Fábrica de Resinas, realizadas em 2015, foi observado que os sistemas de segurança (englobando os discos de ruptura, as válvulas de segurança ou alívio de pressão positiva e/ou negativa e o tanque de captura) dos reatores e dos tanques intermediários não haviam sido corretamente dimensionados para garantir o alívio da pressão que poderia ser acumulada pela liberação descontrolada de energia térmica dentro dos equipamentos, de forma a evitar danos e impactos aos colaboradores e às instalações da planta. Desta forma, projetos de melhoria voltados à segurança de processo foram propostos para os equipamentos desse processo produtivo.

O principal dado de processo necessário para o correto dimensionamento dos sistemas de alívio dos reatores é a quantidade de energia (calor) que pode ser liberada em caso de descontrole das reações químicas. Para a obtenção desse dado, foi realizado um levantamento de todas as resinas exotérmicas (resinas fenólicas, acrílicas e epóxi acriladas) produzidas em cada um dos reatores da fábrica para a avaliação das resinas mais críticas.

Entre os três grupos de resinas exotérmicas produzidas na planta de São Bernardo do Campo, sabe-se que a resina acrílica é a família de resina com maior potencial de liberação de calor em caso de reações descontroladas. Nas resinas acrílicas, a reação de polimerização (reação entre monômeros e iniciadores) equivale à formação de um centro ativo capaz de fixar moléculas de monômero até que moléculas de dimensões maiores de polímero sejam formadas. Nessas reações, a adição de monômeros e iniciadores deve possuir vazão e temperatura controladas para garantir a segurança da operação e a qualidade do produto final. Sabe-se que, durante a adição desses materiais, a temperatura do processo está intrinsecamente ligada à velocidade da reação química que está ocorrendo dentro do reator. Quanto maiorfor a temperatura de reação, maior será a velocidade de reação, que eleva-se exponencialmente com o incremento linear da temperatura.

Portanto, se houver um descontrole na vazão ou na temperatura da resina durante a adição de monômeros e iniciadores para os reatores, espera-se que ocorra um aumento de temperatura no reator devido à exotermia da reação. Conforme a temperatura de exotermiaaumenta, aumenta-se também a velocidade de reação, criando um ciclo onde os monômeros são consumidos cada vez mais rápido, aumentando a temperatura e a pressão dentro do reator. Se o sistema de alívio de pressão do reator não estiver devidamente dimensionado, a pressão acumulada (e não aliviada devido à rapidez do aumento de temperatura e pressão dentro do reator) dentro do equipamento pode ser suficiente para colapsar o reator.

O método para definição da resina acrílica crítica foi baseado na escolha das resinas que possuíam as maiores taxas de adição de monômeros e iniciadores carregados durante o processo, isto é, as maiores quantidades de adição nos menores tempos de processo. Após o levantamento da resina crítica produzida em casa um dos reatores, fez-se estudos de capacidade calorimétrica dessas resinas, com o objetivo de determinar as quantidades de energia (calor) que poderiam ser liberadas em caso de descontrole de reação. O estudo foi realizado pela empresa *Fauske& Associates*, nos Estados Unidos, baseado no método de análise criado peloDIERS (*Design Institute for EmergencyRelief Systems*).

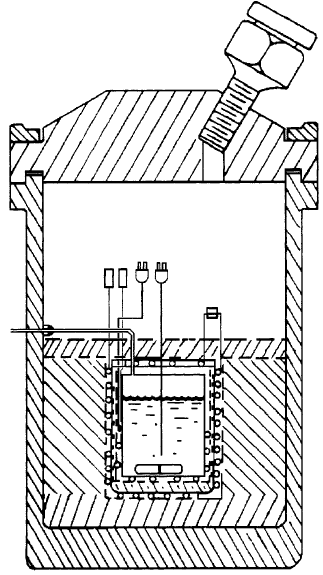
1. **DISCUSSÃO E RESULTADOS OBTIDOS**

No ano de 1976, vinte e nove empresas juntamente com o patrocínio do Instituto Americano de Engenheiros Químicos (*American InstituteofChemicalEngineers* – AIChE) fundaram o *Design Institute for EmergencyRelief Systems* (DIERS). O objetivo principal foi a criação de novas tecnologias relacionadas com análises e metodologias de projetos de alívio de pressão.

Para dimensionar um sistema de alívio é necessário conhecer as informações sobre o comportamento das pressões de vapor do sistema, e para sistemas reativos, o tempo e a temperatura durante uma reação descontrolada. As informações cinéticas dos sistemas reativos são difíceis de serem encontradas na literatura e por isso, deveriam ser obtidas de forma experimental. [1-2]

Como resultado, em 1985 o DIERS desenvolveu um dispositivo em escala laboratorial para obter os parâmetros, dados calorimétricos e as informações cinéticas de sistemas reativos durante os descontroles de reações. Esses dados obtidos podem ser utilizados e aplicados no dimensionamento de respiros e válvulas de alívio. O teste fornece dados para análise térmica de escoamentos líquido-vapor, como taxa adiabática de aumento de pressão e temperatura ao longo do experimento. [3]

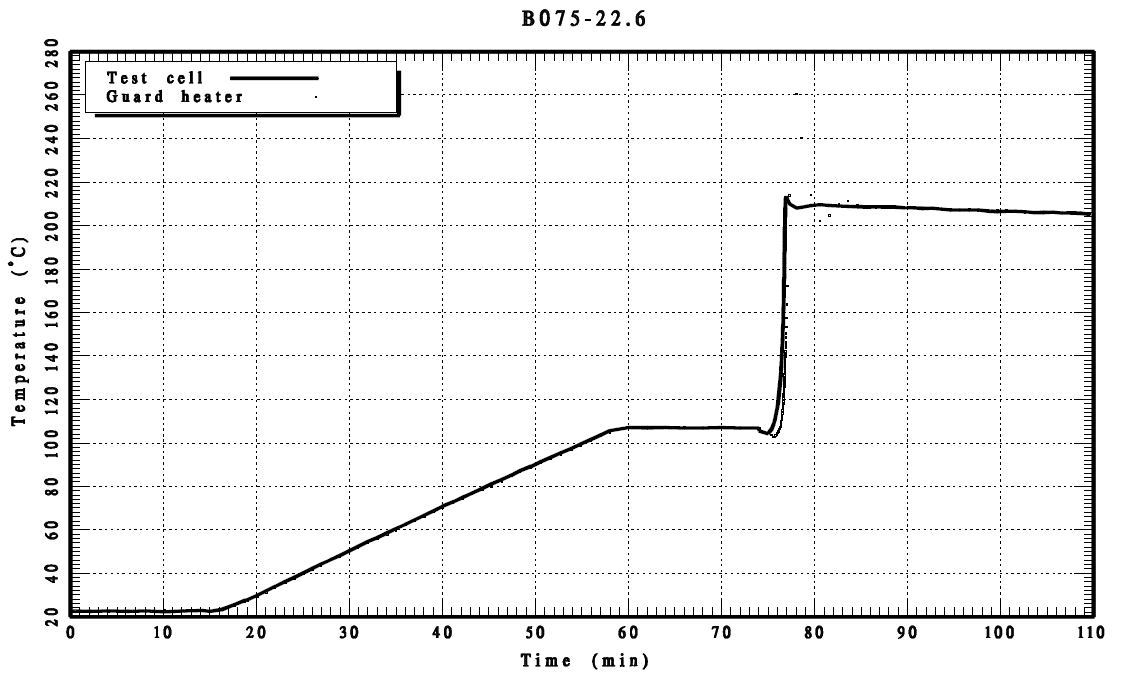
A figura 1 ilustra um modelo simplificado do dispositivo VSP2 utilizado para realizar as análises laboratoriais. O dispositivo é constituído por um recipiente aberto de 120 mL onde é realizada a mistura que será submetida aos testes, juntamente com um sistema de agitação e de aquecimento numa taxa de até 1ºC/min. Todo esse sistema, por sua vez, está inserido dentro de um recipiente de contenção capaz de suportar altas pressões e isolado termicamente do ambiente externo. Durante a análise é possível acompanhar a temperatura e a pressão da amostra e do sistema, mantendo-a totalmente em condições adiabáticas.



**Figura 1** – Desenho esquemático do VSP2

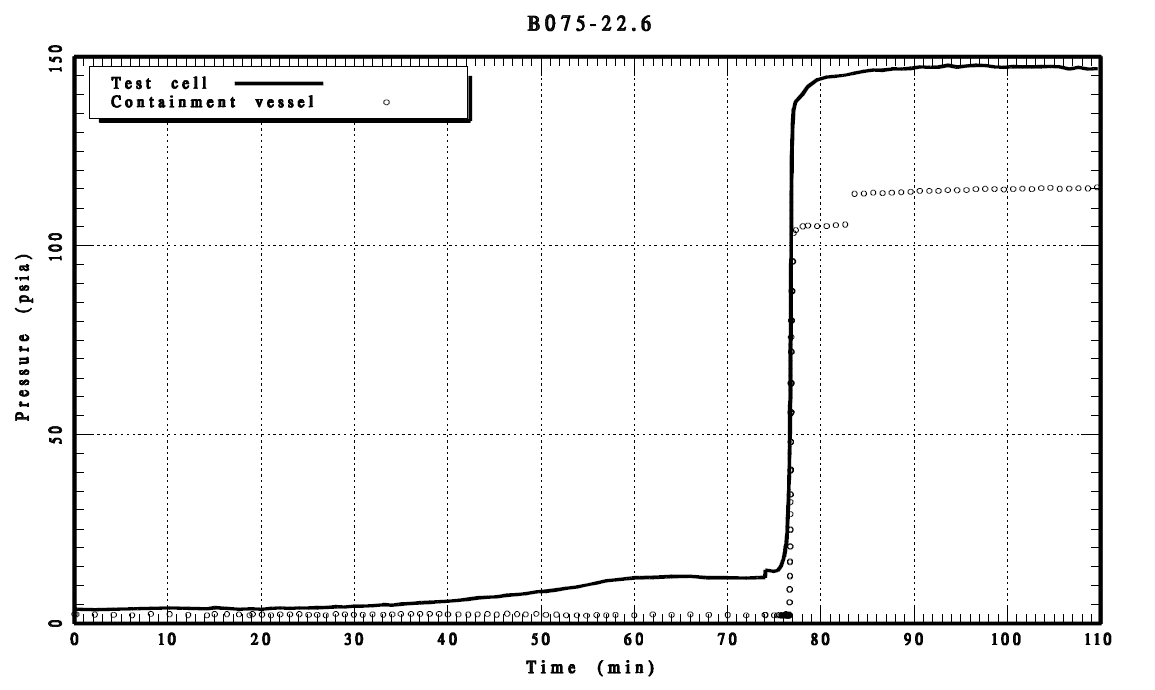
Para a realização do teste, a pressão do recipiente de contenção é igual à PMTA (Pressão Máxima de Trabalho Admissível) do vaso de processo, onde ocorre a produção, e o teste é realizado de forma que a reação ocorra até o seu término, sem nenhum tipo de interferência. Para o teste é importante considerar que o sistema é temperado, ou seja, é caracterizado pela presença de solventes ou outras substâncias voláteis na mistura. A abertura do sistema de alívio ocorrerá pela pressão de vapor, de acordo com o aumento de temperatura, que, por sua vez, é causado pela reação química entre os reagentes. [4]

Através do teste do VSP2 com a resina acrílica, os gráficos do aumento de temperatura e de pressão por tempo de reação e também das taxas de auto-aquecimento, características das reações de interesse, foram extraídos dos relatórios dos testes calorimétricos realizados pela empresa *Fauske& Associates* e podem ser observados abaixo:



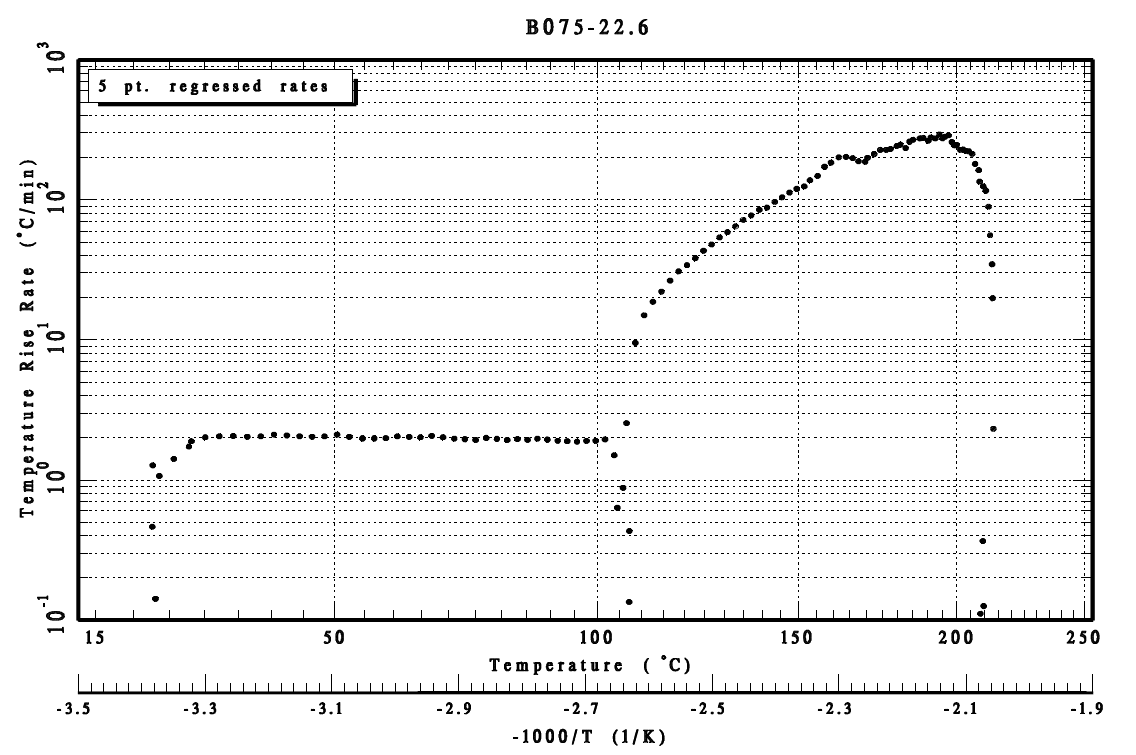
**Figura 2** – Gráfico de aumento de temperatura durante o tempo de reação para a resina acrílica

Através da Figura 2 é possível constatar que o início do aquecimento da mistura começou aproximadamente 17 minutos depois do início do teste sob uma taxa de aquecimento constante e inferior a 1ºC/min até aproximadamente 60 minutos. Após esse período, o aquecimento foi desligado e a temperatura do recipiente de teste foi mantida constante em torno de 110ºC, até aproximadamente 75 minutos de teste, onde houve uma leve diminuição da temperatura do recipiente seguida por um pico de aumento de temperatura, até atingir 210ºC e se manter constante até o final do experimento.



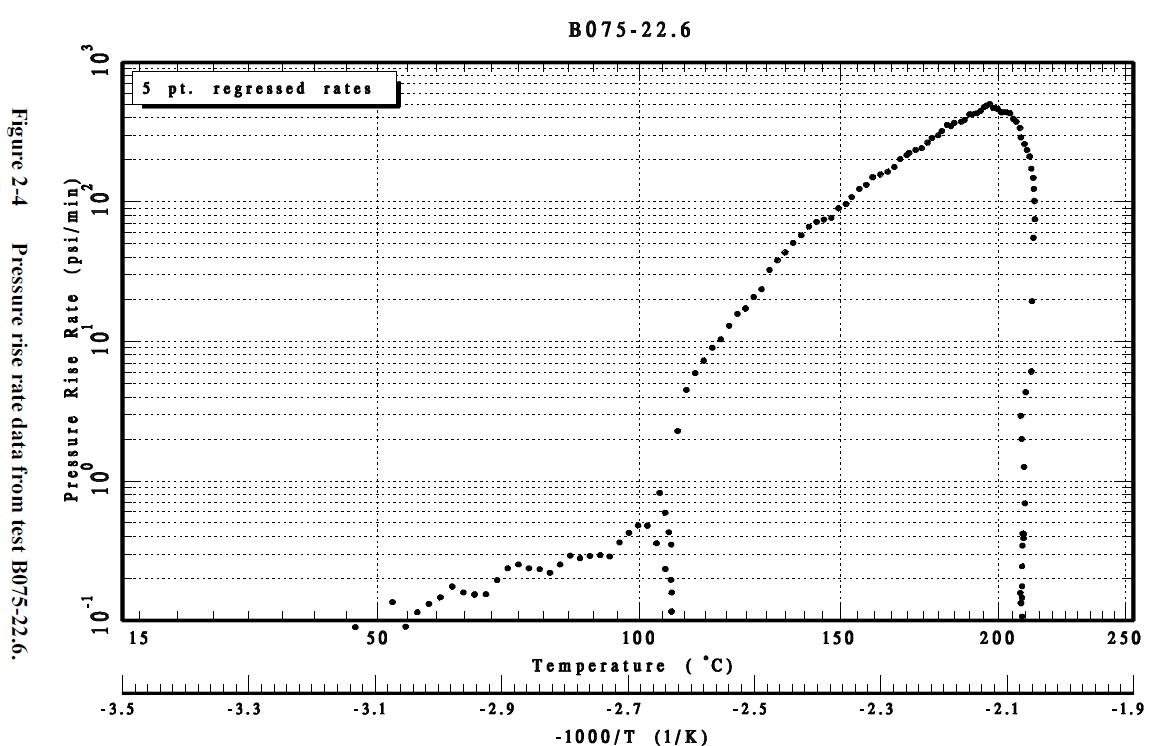
**Figura 3** – Gráfico de aumento de pressão durante o tempo de reação para a resina acrílica

Através da Figura 3 é possível constatar que o aumento de pressão dentro do sistema se iniciou com aproximadamente 35 minutos de teste e atingiu o pico de aumento de pressão em aproximadamente 75 minutos, com um valor aproximado de 150 psig, que se manteve até o final do experimento.



**Figura 4** – Gráfico de taxa de aumento de temperatura para a resina acrílica

Através da Figura 4 é possível visualizar a taxa de aquecimento da mistura de acordo com a temperatura em que ela se encontra. A taxa de aquecimento é constante durante o período em que a temperatura varia de 25ºC até 110ºC, período esse que corresponde ao tempo entre 17 e 60 minutos em que a mistura estava sendo aquecida com uma taxa constante e inferior a 1ºC/min, como mostrado na Figura 2. Após os 110ºC (tempo aproximado de 60 minutos de experimento), há um aumento brusco na taxa de aquecimento e na temperatura da mistura, atingindo uma taxa máxima de aquecimento de 292 ºC/min a uma temperatura de 190ºC.

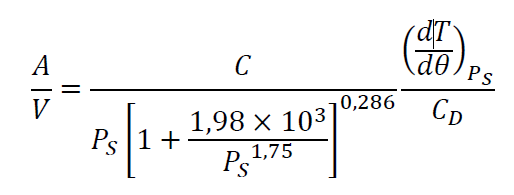


**Figura 5** – Gráfico de taxa de aumento de pressão para a resina acrílica

Através da Figura 5 é possível visualizar o aumento de pressão dentro do sistema juntamente com a variação de temperatura do experimento. O início do aumento da taxa de pressão se dá com a temperatura de aproximadamente 50ºC. Após os 110ºC (tempo aproximado de 60 minutos de experimento), há um aumento brusco na pressão da mistura, atingindo uma taxa máxima de aumento de pressão de 500 psi/min a uma temperatura de 190ºC.

Com a obtenção dos dados calorimétricos necessários, mostrados nas figuras 2, 3, 4 e 5, foram realizados os devidos dimensionamentos para os sistemas de alívio de pressão (discos de ruptura) dos reatores e o tanque de captura, garantindo assim a vazão e a resistência requeridas nas tubulações de descarga, desde as unidades de processo (reatores) até o tanque de captura. Os *set-points* de abertura e diâmetros dos discos de ruptura e as respectivas linhas de alívio dos vasos sujeitos às reações fora de controle (*runawayreactions*) foram calculados de acordo com a metodologia descrita a seguir.

Nos casos onde a cinética de reação e as propriedades físicas nas condições de alívio emergencial não são inteiramente conhecidas, o método simplificado desenvolvido pela*Fauske* é consistente com a metodologia original do DIERS para escoamento bifásico:

 (1)

Onde:

A (m²)......................................................................................................................... área de alívio

V (m³)............................................................................................................. volume de reagentes

PS (psig)............................................................................................................. *set-point* de alívio

(dT/dθ)Ps............................................................. taxa de auto-aquecimento no *set-point* de alívio

CD.............................................................................................................. coeficiente de descarga

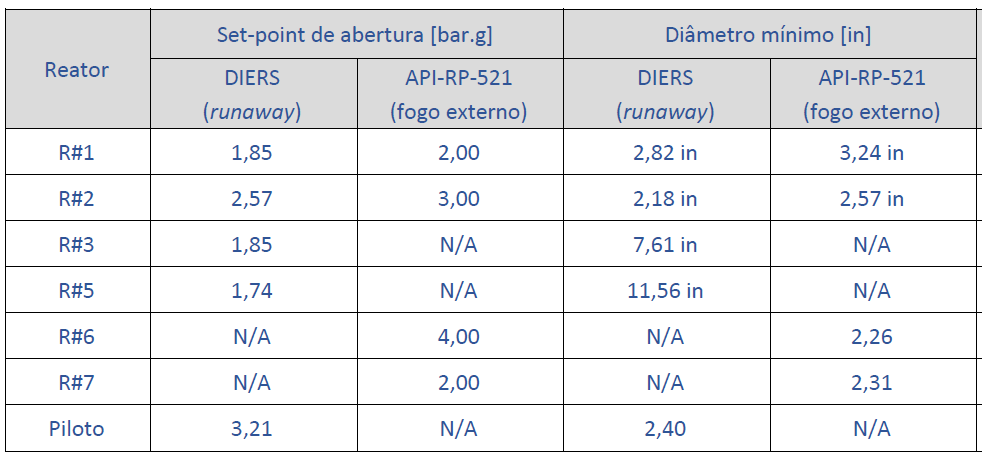
C=3,5x10-3............................................................... para sistemas turbulentos ou não espumantes

C=7,0x10-3............................................................... para sistemas turbulentos ou não espumantes

A metodologia descrita pela equação acima é aplicável para sobrepressões da ordem de 40%, o que garante que o escoamento bifásico resultante seja homogêneo. A sobrepressão é definida como a diferença entre a pressão máxima de trabalho admissível (PMTA) do vaso em questão e a pressão de abertura (*set-point*) do disco de ruptura. Ainda, o coeficiente de descarga (CD) é um fator de redução da vazão de alívio, o qual é função da relação entre o comprimento equivalente total (LEQ) e o diâmetro da tubulação de alívio (D).

A partir dos dados de processo, das características construtivas dos vasos de processos (como volume útil, pressão de projeto, PMTA, diâmetro e altura) e das metodologias explanadas acima, os *set-points* e os diâmetros mínimos das tomadas de alívio dos reatores foram dimensionados. Para elaboração dos cálculos foram utilizados softwares proprietários da ProTech Engenharia, empresa contratada para o projeto executivo supracitado. Em determinados pontos dos cálculos foi necessária a estimativa de temperaturas de saturação nas pressões de alívio de interesse. Estes dados foram calculados admitindo-se equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor, considerando-se ainda as soluções (misturas líquidas) como sendo ideais, o que permitiu a utilização de relações simples baseadas na Lei de Dalton e na Lei de Raoult. Além disso, as curvas das pressões de vapor dos componentes puros em função da temperatura foram estimadas através da Equação de Antoine, cujos parâmetros foram obtidos principalmente através do repositório de propriedades físicas do NIST (*NationalInstituteof Standards and Technology*).

A Figura 6 resume os *set-points* de abertura (bar.g) e os diâmetros mínimos (in) calculados para cada um dos reatores da Fábrica de Resinas. O foco deste trabalho foi apenas na segurança de processos de resinas exotérmicas (produzidas nos reatores R#1, R#2, R#3, R#5 e Reator Piloto), mas a fábrica também produz resinas endotérmicas (utilizando os reatores R#6 e R#7), e, neste caso, o cenário assumido para cálculo dos*set-points* de abertura dos discos e dos diâmetros mínimos foi o caso de fogo externo aos reatores e não foi considerado neste trabalho.



**Figura 6** – Tabela resumo com os set-points de abertura e os diâmetros dos discos de ruptura

Todas as tomadas de alívio dos reatores são direcionadas por tubulações para um vaso de coleta (o chamado *Catch Tank*ou tanque de captura), o qual possuidupla função: (i) promover a separação da mistura bifásica (líquido-vapor) aliviada no caso dos alívios de reatores sujeitos a reações fora de controle, e (ii) conter a fase líquida em seu interior.

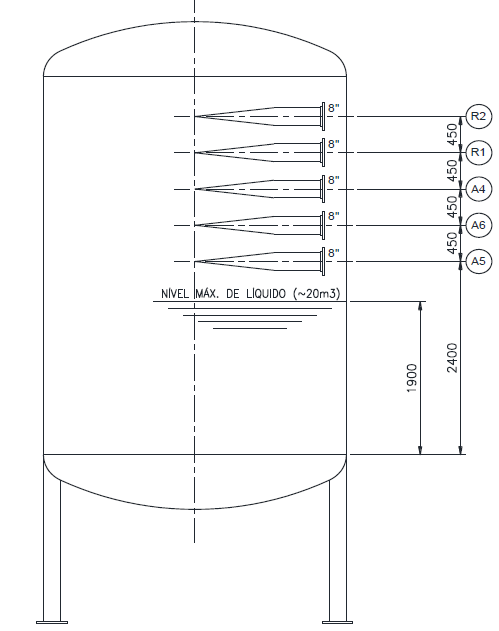
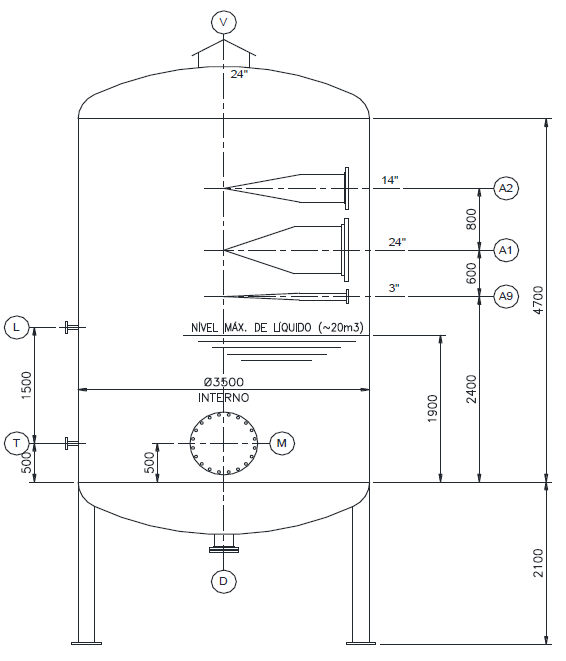
Para o dimensionamento do *Catch Tank*, foi considerado o caso mais crítico, ou seja, aquele que produz a maior vazão de alívio, considerando que não se espera simultaneidade de alívios para o mesmo. Para tal, foi considerado um separador vertical líquido-vapor que deve proporcionar à mistura a ser separada uma velocidade suficientemente reduzida e uma distância suficientemente grande para que as gotículas de líquido se separem do vapor, sendo a “força-motriz” do processo a diferença de densidades entre ambas as fases (separação gravitacional).

É importante levar em consideração que a taxa de geração de vapor se modifica de acordo com as condições de equilíbrio do sistema devido ao aumento de pressão dentro de tanque de processo (espaço confinado) e com a taxa de calor que continua a fluir dentro e fora do equipamento no momento do alívio de pressão e descarga do material de processo para o tanque de captura. [5]

Para o dimensionamento das tubulações de alívio dos reatores para o *Catch Tank*os seguintes aspectos foram levados em consideração: (i) correto comprimento e diâmetro das tubulações para suportar a liberação de energia; (ii) melhor arranjo e encaminhamento das tubulações dentro e fora da fábrica de modo a minimizar a perda de carga das tubulações; (iii) resistência mecânica e fixação das tubulações para suportar possíveis golpes devido à liberação de materiais e escoamento de fluidos nas tubulações de descarga. [5]

Além disso, as tubulações de descarga proveniente dos reatores foram instaladas na lateral do tanque de captura, ao invés de serem instaladas na parte superior. Essa instalação tem como objetivo a redução de velocidade de escoamento dos fluidos durante um evento de descontrole de reação, além de minimizar os impactos do recebimento desse material no *Catch Tank.*

A Figura 7 ilustra o modelo proposto para o Catch Tank com o dimensionamento dos bocais das tomadas dealívio provenientes dos reatores e tanques de processo da Fábrica de Resinas.



**Figura 7** – Modelo proposto para o *Catch Tank* com o correto dimensionamento das tubulações de alívio proveniente dos tanques de processos

1. **COMENTÁRIOS FINAIS**

Como resultado deste trabalho e estudo, em 2018 substituiu-se todo o antigo sistema de alívio de pressão, incluindo todos os discos de ruptura dos reatores, tubulaçõesde alívio dos tanques de processos e tanque de captura, garantindo a segurança nas unidades de processo de fabricação de resinas na planta de São Bernardo do Campo.

É importante ressaltar que para alguns reatores os diâmetros dos discos de ruptura e das tubulações de alívio antigos estavam corretos, mas mesmo assim os discos de ruptura foram substituídos devido ao cálculo de pressão e de temperatura de abertura dos discos. Em outros casos, como o do Reator R#5, o diâmetro calculado para o disco de ruptura era maior do que o diâmetro da tubulação de descarga existente no equipamento. Para esse caso em específico, para não alterar a configuração dos bocais do reator e do prontuário de NR-13 do vaso, foram instalados dois discos de ruptura com tubulações de descarga chegando separadamente ao *Catch Tank*. A soma das áreas de abertura dos dois discos de ruptura é superior à área calculada para a descarga do material em caso de descontrole de reação. A figura 8 ilustra a instalação do novo Catch Tank e dos discos de ruptura nos reatores da fábrica de resinas:



**Figura 8** – Fotos da instalação do novo tanque de captura (*Catch Tank*) e dos discos de ruptura

1. **REFERÊNCIAS:**

1 - FAUSKE, HANS K., Emergency Relief System Design for Reactive and Non-Reactive Systems: Extension of the DIERS Methodology (1988);

2 - FAUSKE, HANS K., Revisiting DIERS Two-Phase Methodology for Reactive Systems Twenty Years Later (2003);

3 - BOICOURT, GERALD W., Emergency Relief System (ERS) Design: An Integrated Approach Using DIERS Methodology (1995);

4 - ASKONAS, C.; BURELBACH, J.; LEUNG, J.,The Versatile VSP2: A Tool for Adiabatic Thermal Analysis and Vent Sizing Applications (2000);

5 - API Recommended Practice 521, Guide for Pressure-Relieving and Depressuring Systems, American Petroleum Institute (2014).