

Riscos das reações químicas reações de “Runaway”



Riscos das reações químicas

reações de “Runaway”

INTRODUÇÃO

Atualmente um grande número de indústrias, principalmente as químicas, empregam reagentes que, sob certas condições, podem levar a um total descontrole do processo gerando riscos de explosão e emissão de gases tóxicos. Neste informativo abordamos alguns aspectos relacionados às reações sujeitas a descontrole térmico ou “runaway”, incluindo algumas metodologias para auxiliar o gerenciamento e a mitigação deste tipo de risco. Possíveis reações de “runaway” em tanques de estocagem não foram incluídas no escopo deste informativo.

CONCEITOS

A maioria das reações químicas envolve transferência de energia, que pode ser absorvida ou transferida para as vizinhanças.

Embora existam diversas formas de energia associadas às reações químicas (energia elétrica na eletrólise, energia luminosa na fotossíntese, etc.), a principal delas é a térmica ou calórica.

O calor, como uma forma de energia em trânsito, é um dos responsáveis pelo aumento ou redução de temperatura dos reagentes, influenciando diretamente nas taxas de reação química.

Essa influência torna-se ainda mais relevante, uma vez que as taxas de reação química variam exponencialmente com a temperatura (equação de Arrhenius).

Quando o calor é absorvido, a reação química é chamada endotérmica. Se o calor é liberado, então a reação é exotérmica. Na prática, as reações exotérmicas são muito mais frequentes que as reações endotérmicas.

REAÇÕES DE “RUNAWAY”

As reações sujeitas a descontrole térmico são mais conhecidas pelos termos ingleses de “runaway”, “runaway reactions” ou “thermal explosions”.

Em linhas gerais, as reações de “runaway” ocorrem em processos exotérmicos onde o calor gerado excede o que dele pode ser removido.

O calor excedente aumenta a temperatura dos reagentes e dos produtos, aumentando as taxas de reação, as quais seguem um comportamento exponencial. O acréscimo da taxa de reação proporcionará também a elevação da taxa de produção de calor.

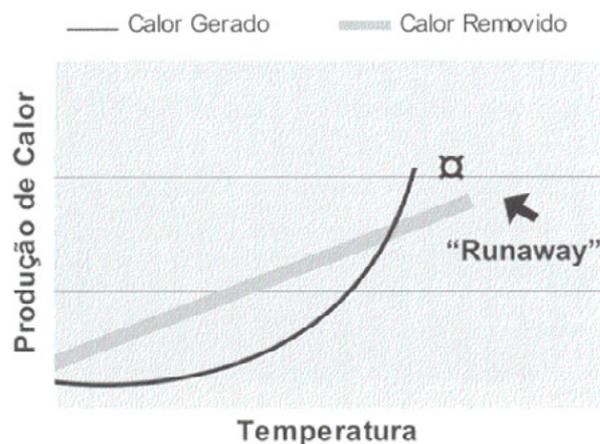
Como ordem de grandeza pode-se considerar que a taxa de reação e de produção de calor duplica a cada 10°C de aumento de temperatura.

Com o aumento de temperatura, a taxa de remoção de calor, que segue um comportamento linear, pode ser superada pelas taxas de reação e de produção de calor, que apresentam um comportamento exponencial conduzindo a uma perda de controle da reação. Uma vez perdido o controle, a temperatura da reação aumenta rapidamente, permitindo pouco tempo para eventuais manobras ou ações.

As elevadas taxas de reação podem conduzir a uma evaporação violenta ou a uma rápida liberação de gases da massa reacional, gerando sobre pressão e riscos de explosão física do vaso ou reator.

Reações de “runaway” estão normalmente associadas às reações de nitratação, polimerização, processos envolvendo ligações insaturadas (duplas ou triplas) e compostos envolvendo ligações: N-N; N-O; Cl-O; O-O e N-Cl.

Essas reações podem ocorrer tanto em reatores quanto em tanques de estocagem, estando também associadas à decomposição de produtos químicos.



EFEITOS DAS REAÇÕES DE “RUNAWAY”

Uma reação de “runaway” pode causar uma série de efeitos, desde o transbordamento da massa reacional à ruptura do vaso ou reator. As ondas de choque e o efeito míssil resultantes da explosão poderiam causar sérios danos materiais.

Se materiais inflamáveis participam ou são produtos da reação, a ruptura do vaso poderia causar uma segunda explosão mais catastrófica, inclusive com a geração de nuvem de gás tóxica.

Em alguns casos a mudança dos mecanismos reacionais pode resultar diretamente numa detonação interna com efeitos desastrosos.

CAUSAS GERAIS DOS ACIDENTES

- Dentre as causas comuns que levam a ocorrência de reações de “runaway”, podemos citar as seguintes:
- Conhecimento insuficiente do processo químico e termoquímico.
- Projeto de troca térmica (remoção de calor) inadequado.
- Sistema de controle insatisfatório.
- Sistemas de segurança impróprios.
- Procedimentos operacionais inadequados e treinamento insuficiente.

IDENTIFICANDO RISCOS

O conhecimento do processo se constitui no primeiro passo para se traçar um plano de identificação e mitigação dos riscos relacionados a “runaway reaction”. Nesse contexto, destacamos alguns aspectos que podem facilitar essa análise:

- Reúna toda a documentação pertinente ao processo: planta de “P&I”, balanços de massa e energia, etc.
- Elabore um fluxograma, inclua as informações básicas (tais como volume do reator, etc.) e estabeleça as condições normais de operação; verifique quais os controles existentes (manuais e automáticos).
- Observe se existem redundâncias no controle do processo e na instrumentação.
- Informe-se sobre a cinética das reações envolvidas no processo bem como o seu comportamento termoquímico, ou seja, a taxa de calor produzida.
- Verifique a possibilidade de decomposição térmica de algum produto ou material prima envolvida na reação bem como a produção de gases pela reação.
- Identifique os vents e as válvulas de alívio existentes nos equipamentos, suas condições de trabalho, especificações e seu direcionamento em caso de abertura.
- Algumas informações necessárias podem ser obtidas na literatura (datasheets, calores de reação, etc.). No entanto, dependendo da complexidade do sistema, as reações deverão ser testadas e analisadas em equipamentos específicos, como calorímetros adiabáticos ou isotérmicos, necessitando-se de laboratórios especializados.

REDUZINDO OS RISCOS

Devido às características peculiares de cada processo, não existe uma solução única aplicável. No entanto, para facilitar a abordagem do problema, alguns autores agrupam os métodos de mitigação em 3 grupos:

- Métodos inerentemente seguros, os quais interferem na concepção do projeto e operação.
- Métodos baseados em controle de processo, o qual tenta prevenir a ocorrência de uma reação de “runaway”.

Métodos baseados em medidas de proteção que limitam as consequências de um “runaway”.

MÉTODOS INERENTEMENTE SEGUROS

Sempre que possível, deve-se eliminar ou reduzir os riscos na etapa de projeto, escolhendo processos inerentemente mais seguros. Nessa etapa, uma análise preliminar do risco, usando por exemplo Hazop ou ZHA (Zurich Hazard Analysis), é de fundamental importância.

Para os processos existentes, a aplicação deste tipo dos materiais perigosos por outros inertes, até a completa substituição de um reator a batelada por um outro contínuo, de menor volume reacional.

O uso de algumas técnicas, como o aumento do tempo de reação através da diminuição da temperatura do reator, são formas de alargar a faixa de segurança operacional e mitigar os riscos. A adaptação de processos e batelada para semi-batelada, nos quais os produtos seriam adicionados ao longo do tempo de reação também é aplicável para a mitigação do risco de “runaway”.

Embora preferível, esse método esbarra, na maioria das vezes, não só em problemas técnicos (impossibilidade de substituição dos reagentes) como também em problemas econômicos (aumento do tempo de reação reduzindo produtividade e aumentando os custos).

MÉTODOS BASEADOS EM CONTROLE DE PROCESSO

O objetivo dessa metodologia é reduzir os riscos de ocorrência de reações de “runaway” através da utilização de instrumentos e equipamentos que permitam um melhor controle das condições de reação. O emprego dessa metodologia requer um maior conhecimento do processo químico envolvido, especialmente limites seguros de operação. Os sistemas de controle e intertravamento empregados também deverão ser bem projetados e avaliados criticamente através de uma análise preliminar de riscos (p. ex. Hazop, ZHA), uma vez que malhas de controle mal projetadas podem tornar instáveis os processos químicos. O emprego de sensores, malhas de controle, alarmes, intertravamentos e outros tipos de sistemas automáticos de controle visam prevenir o descontrole da reação.

Essa metodologia deve ser abordada de forma ampla. Além do controle de processo propriamente dito, ela engloba a ergonomia, disposição dos painéis de instrumentos e alarmes, redundâncias de controle e equipamentos, fontes de energia alternativas para os equipamentos críticos, adição de inibidores para bloquear a reação química, etc.

MÉTODOS MEDIDAS DE PROTEÇÃO QUE LIMITAM AS CONSEQUÊNCIAS

Diferente das duas anteriores, o objetivo dessa metodologia não é prevenir uma reação de “runaway”, mas sim reduzir suas consequências caso isso ocorra. Essa metodologia tem mais aplicabilidade na fase de projeto da planta onde os equipamentos (por ex. Reatores) poderiam ser instalados distante das demais instalações industriais ou instalados em abrigos de concreto (“bunker”).

Os reatores e as válvulas de segurança também poderiam ser superdimensionados de forma a suportar a máxima pressão durante uma situação de descontrole. O projeto também deveria garantir que o produto expelido pelas válvulas de segurança seja direcionado para um local seguro.

CONCLUSÃO

Na prática, emprega-se a combinação dos diferentes métodos na mitigação dos riscos de “runaway”. A eliminação completa desse tipo de risco não é uma tarefa fácil na maioria dos processos químicos. No entanto, a minimização do risco é um objetivo que deve ser procurado quando se trata de reações com potencial de “runaway”, pois, além de danos materiais, estes tipos de reações poderiam afetar pessoas e o meio ambiente (geração de nuvem de gás tóxica),

A segurança do processo também deve estar suportada por um apropriado sistema de gerenciamento de risco que envolva procedimentos operacionais e de emergência formais: pela orientação, treinamento e supervisão de operadores; pela manutenção de equipamentos e controle de modificações, dentre outros.

REFERÊNCIAS

Cruice, Williann J., “Explosions”, section 1/Chapter 5, *Fire Protection Handbook*, 17th edition, 1991, pp 1-56, 1+71

OSHA, "Final Rule on Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals": Explosives and Blasting Agents 57:6356, 1992

Schneider, Alfred, "The Neglected hazard of Fine Chemical Production" The Link Between nr. 19, July 1995

"Chemical Reaction Hazards and The Risk of Thermal Runaway", Health & Safety Executive, October, 1997

"Part 6: It can happen here", *The Making an Meaning of Catastrophic Technological Failures*,
<http://home.earthlink.net/~wroush/disaster/bhopall6.html>

"Prevention of Reactive Chemical Explosions", Case Study: waste fuel/oxidizer reaction hazars, EPA 550-F00+001, April 2000

Zurich Brasil Seguros

Av. Jornalista Roberto Marinho, 85 - 23º andar
Brooklin Novo – 04576-010
São Paulo, SP – Brasil

Publicação do Departamento de Risk Engineering da Zurich Brasil Seguros S.A.
Edição Digital nº 01 - Atualizada em Dezembro/2020

Para receber outros informativos ou obter maiores informações, contatar o
Departamento de Risk Engineering da Zurich.

E-mail: engenharia.riscos@br.zurich.com

A informação contida nesta publicação foi compilada pela Zurich a partir de fontes consideradas confiáveis em caráter puramente informativo. Todas as políticas e procedimentos aqui contidos devem servir como guia para a criação de políticas e procedimentos próprios, através da adaptação destes para a adequação às vossas operações. Toda e qualquer informação aqui contida não constitui aconselhamento legal, logo, vosso departamento legal deve ser consultado no desenvolvimento de políticas e procedimentos próprios. Não garantimos a precisão da informação aqui contida nem quaisquer resultados e não assumimos responsabilidade em relação à aplicação das políticas e procedimentos, incluindo informação, métodos e recomendações de segurança aqui contidos. Não é o propósito deste documento conter todo procedimento de segurança ou requerimento legal necessário. Esta publicação não está atrelada a nenhum produto em específico, e tampouco a adoção destas políticas e procedimentos garante a aceitação do seguro ou a cobertura sob qualquer apólice de seguro.

