

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE MODELOS PARA PREDIÇÃO DA DENSIDADE DA FASE LÍQUIDA EM EQUILÍBRIO EM MISTURAS DE GLP

AUTORES:

Hugo Villardi ^{1,2}
André Ferreira Young ²
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa ¹
Victor Rolando Ruiz Ahón ²
Ewerton Emmanuel da Silva Calixto ³

INSTITUIÇÃO:

¹ Departamento de Química, SENAI CIMATEC

² Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense

³ Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, SENAI CIMATEC

AVALIAÇÃO DE MODELOS PARA PREDIÇÃO DA DENSIDADE DA FASE LÍQUIDA EM EQUILÍBRIO EM MISTURAS DE GLP

Resumo

Modelos termodinâmicos foram criados, e ainda são, pensando em reduzir ao máximo os testes experimentais ou piloto de um processo quando existem informações disponíveis. A descrição do comportamento termodinâmico de sistemas físicos é de grande relevância para projeto e análise de processos industriais. O objetivo principal é permitir entender, desenvolver e alterar processos com custos reduzidos. Para tanto, diversos modelos termodinâmicos estão presentes na literatura, os quais podem ser classificados pela acurácia, capacidade preditiva, custo computacional e abrangência de sistemas físicos. Particularmente, a descrição da densidade do líquido em equilíbrio. Diversos modelos específicos para a previsão de densidade da fase líquida podem ser encontrados na literatura. Neste trabalho, foram avaliados três modelos para predição da densidade de líquidos: solução ideal (com dados do DIPPR), Peng-Robinson e COSTALD com parâmetros do NIST. A avaliação foi feita com dados experimentais obtidos da literatura para sistemas contendo hidrocarbonetos leves e componentes do ar, totalizando 6 componentes. Os resultados mostraram que, de forma geral, os modelos apresentam resultados satisfatórios, com erro abaixo de 10% em média. O modelo COSTALD foi o que apresentou melhores resultados, porém a modelagem de solução ideal com dados do DIPPR mostrou uma predição razoável, com desvios médios abaixo de 5%.

Palavras-chave: GLP, refino, modelos termodinâmicos, densidade fase líquida.

Abstract

Thermodynamic models were created with the aim of minimizing experimental or pilot testing of a process when information is available. The description of the thermodynamic behavior of physical systems is of great relevance for the design and analysis of industrial processes. The main objective is to allow understanding, developing and changing processes with reduced costs. Therefore, several thermodynamic models are present in the literature, which can be classified by accuracy, predictive capacity, computational cost and scope of physical systems. Particularly, the description of the density of the liquid at equilibrium. Several specific models for the prediction of liquid phase density can be found in the literature. In this work, four models for predicting the density of liquids were evaluated: ideal solution (with data from DIPPR), PR and COSTALD with NIST parameters. The evaluation was done with experimental data obtained from the literature for systems containing light hydrocarbons and air components, totaling 6 components. The results showed that, in general, the models present satisfactory results, below 10% on average. The COSTALD model presented the best results, but the ideal solution with DIPPR data showed reasonable prediction, with average deviations below 5%.

Keywords: LPG, refining, thermodynamic models, liquid phase density.

Introdução

O gás liquefeito de petróleo - também chamado “gás de cozinha” ou “gás de botijão” - é um combustível composto majoritariamente por propano e butano, com frações de outros hidrocarbonetos. Ele é assim chamado porque costuma ser armazenado pressurizado, na forma líquida (Fahim, Al-Sahhaf, Elkilani, 2010). O envase do GLP nos caminhões-tanque é feito nas refinarias mediante predição / medição de vazão. Em geral, deve-se encher o tanque até cerca de 85% de seu volume, deixando os restantes 15%

como volume útil à vaporização natural do gás, por questões de segurança. Para predição da densidade do gás, é utilizada uma tabela disponibilizada na Resolução nº 1-63 do extinto Conselho Nacional do Petróleo (CNP), que data de 12 de fevereiro de 1963, e que apresenta valores aproximados de densidade em função da composição do gás (proporção propano / butano) e da pressão. Posteriormente, a massa de gás é verificada mediante medição em balança.

Recentemente iniciou-se o envase de GLP proveniente de poços do Pré-Sal. Em alguns casos, o teor de etano no gás proveniente desta fonte excede de maneira considerável os valores observados em outras fontes. O etano é mais leve (apresenta maior pressão de vapor) que o propano e o butano, tendendo a permanecer, ao contrário dos outros dois gases - nas condições do envase - na fase vapor. Isso não é o suficiente para violar as especificações de qualidade do gás estabelecidas pela Agência Natural do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) quanto a composição, poder calorífico, etc. Porém, como as tabelas do CNP não antevêm a presença de etano no GLP, isso ocasiona erros relevantes de predição de densidade e massa total, podendo gerar discrepâncias nos valores de faturamento. Desse modo, entender o comportamento da densidade da mistura de GLP, sobretudo na fase líquida, é de extrema importância.

O objetivo do trabalho é a realização de cálculos de densidade absoluta da fase líquida para diferentes condições de temperatura, pressão e composição, visando avaliar o método que apresenta o menor desvio quando comparado a dados experimentais.

Metodologia

A metodologia consiste no cálculo da densidade absoluta da fase líquida de misturas de hidrocarbonetos leves a composição, temperatura e pressão variadas utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR) (1976), o modelo COSTALD com parâmetros do NIST, e solução ideal, utilizando dados dos componentes puros obtidos na base de dados DIPPR.

Uma das equações de estado mais populares para sistemas envolvendo misturas de hidrocarbonetos é a equação de Peng-Robinson (PR; Peng e Robinson, 1976) (Equação 1):

$$P = \frac{RT}{v-b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)+b_i(v-b_i)} \quad (1)$$

onde P = pressão; v = volume molar; T = temperatura; R = constante universal dos gases; a_i = parâmetro atrativo (ou energético); e b_i = parâmetro repulsivo (ou covolume).

Os parâmetros a_i e b_i são referentes às forças de atração e repulsão entre as moléculas. Estes são calculados pelas Equações 2 e 3, e são dependentes das propriedades críticas dos componentes (T_c e P_c), da constante universal dos gases (R) e da função alfa (α), que é função da temperatura.

$$a_i = 0,4572355229 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T) \quad (2)$$

$$b_i = 0,0777960739 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3)$$

A função $\alpha(T)$ (alfa) descreve a dependência do termo atrativo com a temperatura. Através de dados de pressão de vapor de compostos puros, os alfas são, geralmente, generalizados em função do fator acêntrico.

No presente trabalho foi escolhida a função alfa de Almeida-Aznar-Telles (Almeida et al., 1991), pois esta foi desenvolvida especificamente para uma equação de estado cúbica, como a equação de Peng-Robinson e, também, foi testada para um grande número de compostos, tornando seus resultados muito bons.

A equação de COSTALD apresenta bons resultados para predição da densidade absoluta de hidrocarbonetos e foi ajustada com dados do NIST. Seu cálculo é apresentado nas Equações 4, 5, e 6.

$$\rho_{liq} = \frac{0,001}{V_{0i}\vartheta_0(1-\Omega\vartheta_d)} \quad (4)$$

$$\vartheta_0 = \left(1 - 1,52816 \cdot \tau^{\frac{1}{3}} + 1,43907 \cdot \tau^{\frac{2}{3}} - 0,81446 \cdot \tau + 0,190454 \cdot \tau^{\frac{4}{3}}\right) \quad (5)$$

$$\vartheta_d = \frac{-0,296123 + 0,386914 \cdot T_r - 0,0427258 \cdot T_r^2 - 0,0480645 \cdot T_r^3}{T_r - 1,00001} \quad (6)$$

onde $\tau = 1 - T_r$; $T_r = T/T_{ci}$

Outra alternativa é assumir o GLP como solução ideal e determinar a densidade a partir do inverso da média ponderada dos inversos das densidades dos componentes puros, como pode ser visto na Equação 7.

$$\rho_{liq} = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (7)$$

Neste trabalho, as densidades dos componentes puros foram obtidas por meio de correlações disponíveis na base de dados DIPPR. Os resultados obtidos com cada metodologia e as discussões pertinentes serão apresentadas no próximo tópico. A importância de se avaliar este modelo está no fato de a hipótese de gás ideal ter sido assumida para geração da tabela usada para estimação de densidade do GLP na Resolução nº 1-63 do CNP. Assim, estaria se comparando duas alternativas de modelagem mais robustas frente ao que hoje é realizado na indústria.

Resultados e Discussão

Os dados de mistura e densidade utilizados para avaliação dos modelos no presente estudo foram obtidos dos trabalhos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 –Dados experimentais.

Referência	Sistema	Condições
Kahre, 1973	Propano e iso-butano	16-55 °C/ 3-17 bar
Kahre, 1973	Propano e n-butano	16-55 °C/ 3-7 bar

Haynes, McCarty e Hiza, 1983	Metano, etano, propano, n-butano e N ₂	-158 a -143°C/2-5 bar
Parrish, 1986	Propano e n-butano	10-49 °C/4-96 bar
Parrish, 1986	Etano, propano e n-butano	16-60 °C/8-96 bar

Os desvios percentuais de cada modelo frente aos valores experimentais são apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2 – Desvios relativos dos modelos para o sistema com metano, etano, propano, n-butano e N₂

Modelo	Desvio %				Referência
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	
Ideal	2,2124	4,9407	1,9738	2,6196	Haynes, McCarty e Hiza, 1983
COSTALD	0,3700	0,5317	0,3435	0,3854	
PR	10,7860	10,6760	10,1957	10,3116	

Tabela 3 – Desvios relativos dos modelos para o sistema com propano e iso-butano

Modelo	Desvio %				Referência
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	
Ideal	0,3274	0,0084	1,0064	0,2025	Kahre, 1973
COSTALD	0,2100	0,1933	0,3927	0,3793	
PR	5,2846	5,8427	1,4652	3,6711	

Tabela 4 – Desvios relativos dos modelos para o sistema com propano e n-butano

Modelo	Desvio %				Referência
	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	
Ideal	0,5337	0,1705	1,5651	0,7590	Kahre, 1973
COSTALD	0,3206	0,1228	0,6025	0,2353	
PR	5,2872	5,2782	1,7904	3,8799	

O modelo COSTALD apresentou os melhores resultados, no entanto a hipótese de solução ideal utilizando dados do DIPPR também resultou em bons resultados. A equação de PR teve o pior desempenho, o que indica a necessidade de calibração do modelo, mesmo para sistemas de hidrocarbonetos.

Os resultados obtidos com os dados experimentais apresentados por Parrish (1986) são apresentados nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 – Desvios relativos dos modelos estudados para o sistema propano e n-butano

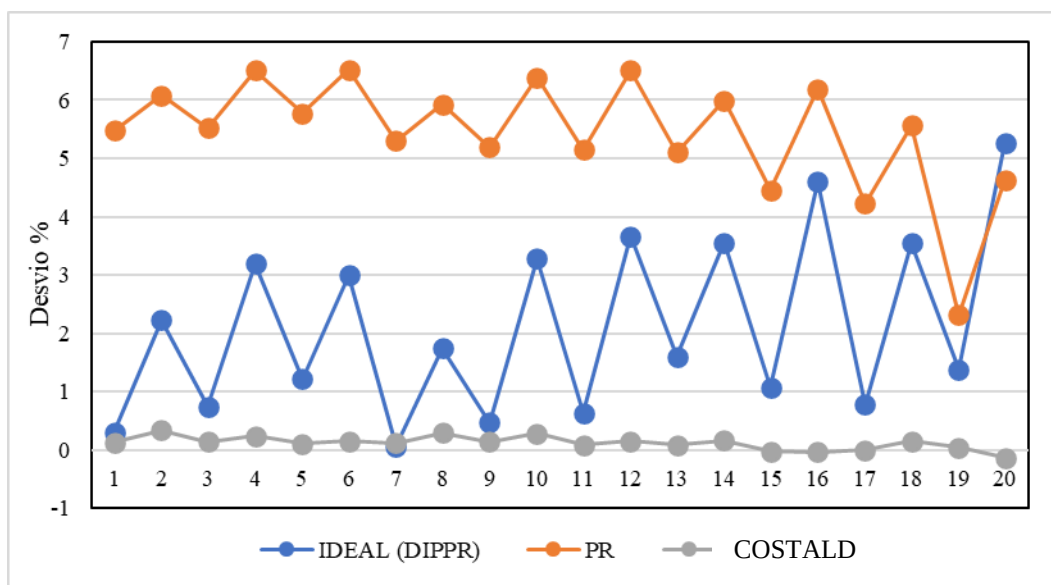
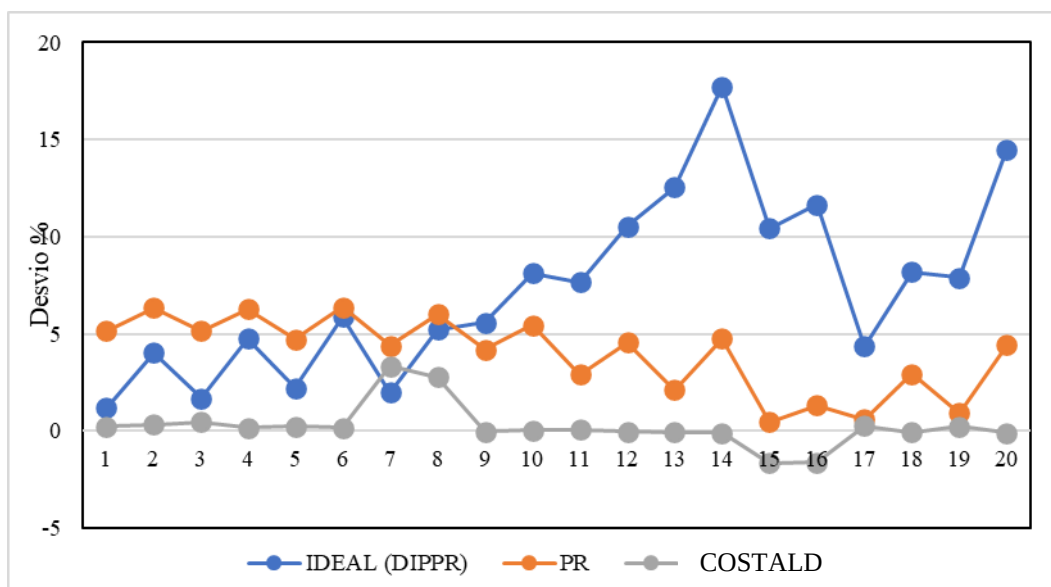


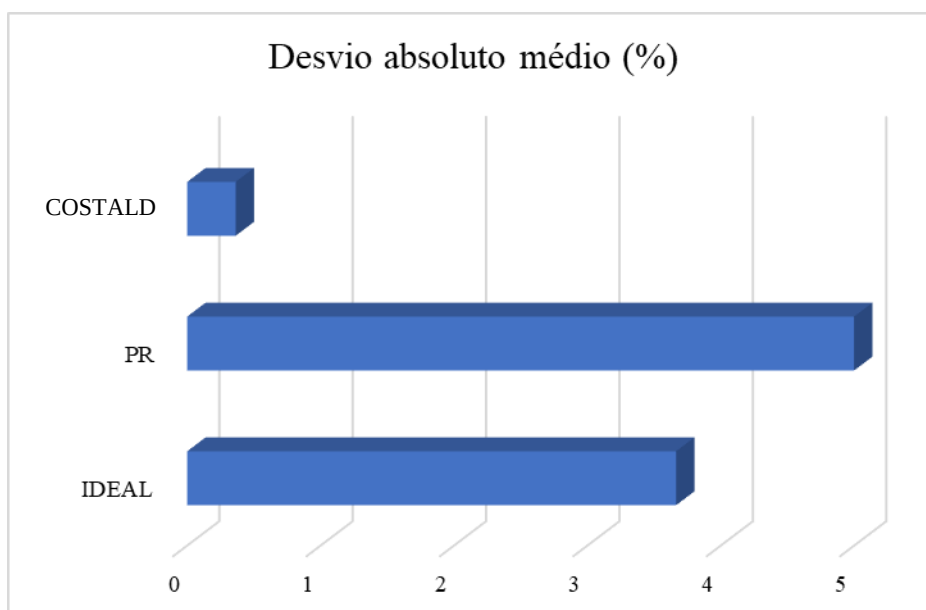
Figura 2 – Desvios relativos dos modelos estudados para o sistema etano, propano e n-butano



O eixo x representa aumento de temperatura dos testes, com variadas composições. Os resultados seguem mostrando COSTALD como melhor modelo. O modelo baseado em solução ideal vai mostrando desvios maiores nas temperaturas e pressões mais elevadas (49 e 60 °C), mostrando que, nessas condições, o aumento da energia cinética e, por consequência, o maior número de interações intermoleculares, dificulta a predição do modelo. Um fato interessante que pode ser observado é a redução do desvio da equação de Peng-Robinson em temperaturas e pressões maiores, mostrando que os termos atrativo e repulsivo do modelo são eficientes, principalmente quando se comparam a solução ideal. Além disso, PR supera solução ideal nos sistemas que envolvem etano, indicando uma maior dificuldade deste modelo neste novo cenário. Entretanto, cabe ressaltar que temperaturas de 49 e 60 °C não são observadas no cotidiano operacional das distribuidoras de GLP.

E por fim, na Figura 3 são apresentados os desvios absolutos médios dos modelos frente a todos dados experimentais utilizados.

Figura 3 – Desvio percentual absoluto médio (%) dos modelos avaliados



Os valores apenas corroboram que o modelo COSTALD foi o melhor para prever a densidade da fase líquida, no entanto o modelo baseado em solução ideal apresentou melhores resultados que PR. Isso mostra que para esses sistemas, nessas condições, um modelo mais simples pode ser suficiente para cálculos que demandam um menor rigor assertivo. Desvios de 5%, como observados para a equação PR, poderiam ser considerados aceitáveis em algumas circunstâncias, mas certamente não o são quando o assunto é a determinação do valor final do GLP adquirido para faturamento. Isso significa que a adoção desse modelo demandaria calibração, o que pode não se mostrar vantajoso do ponto de vista operacional.

Conclusões

Os resultados permitem concluir que o modelo COSTALD, para esse sistema e essas condições, consegue prever com maior precisão a densidade da fase líquida das misturas estudadas. A hipótese de solução ideal com dados do DIPPR apresentou bons resultados também, visto sua menor complexidade matemática frente aos demais. O modelo de PR não teve resultados tão bons, visto todos os termos que utiliza para corrigir a não idealidade das misturas, porém vale ressaltar que o mesmo pode ser ajustado através dos parâmetros de interação binária, o que não foi feito nesse trabalho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Supergasbras pelo apoio financeiro e à UFF pelo apoio institucional.

Referências Bibliográficas

Almeida, G. S.; Aznar, M.; Telles, A. S. Uma Nova Forma de Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo de Equações de Estado Cúbicas. RBE, Cad. Eng. Quim., v. 8, p. 95-123, 1991.

DIPPR. < <https://www.aiche.org/dippr/events-products/801-database>>. Acesso em 10.07.22 as 11:00H.

Fahim MA, Al-Sahhaf TA, Elkilani AS. Fundamentals of Petroleum Refining. Oxford, United Kingdom: Elsevier; 2010

Haynes, W. M., McCarty, R. D., Hiza, M. J., & United States. (1983). Liquefied natural gas densities: Summary of research program at the National Bureau of Standards. Washington, DC: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards. NISTCOSTALD

Kahre, L. C., Liquid Density of Light Hydrocarbon Mixtures, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 18, No. 3, 1973

Parrish, Wm.R.. “Calculation of compressed liquid ethane-propane mixture densities for custody transfer at pressures up to 14 MPa.” Fluid Phase Equilibria 23 (1985): 193-211.

Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.