

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

O INDICADOR MAIS ADEQUADO PARA A VALORAÇÃO DO GÁS NATURAL: BASE ENERGÉTICA OU EXERGÉTICA

AUTORES:

Renzo S. Ferrarini, Daniel C. Colombo, Letícia C. Ribeiro, Roger S. Rodrigues, José J. C. S. Santos.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

O INDICADOR MAIS ADEQUADO PARA A VALORAÇÃO DO GÁS NATURAL: BASE ENERGÉTICA OU EXERGÉTICA

Abstract

This paper aims at open and start an interesting discussion concerning the best way to value the fuels in general, the natural gas in particular. In the industries, there is a tendency to adopt the heating value (HV). In some situations it is used the Lower Heating Value (LHV) and in other situations it is used the Higher Heating Value (HHV). According to thermodynamic definition of HV, LHV is an underestimation of fuel HV, while HHV is a fuel HV overestimation. At this point, an important question: why not to use the HV? Of course, HV is between value in relation to LHV and HHV. On the other hand, in academy, there is a tendency to defend the use of exergy for valuating of fuels, since this magnitude reflects fuel thermodynamic potential, in other words, its maximum capacity to be converted in power. Coincidentally, as the HV, the exergy of a fuel generally is between the LHV and HHV. Therefore, in that paper, the HV of natural gas is calculated based on its definition, and the value is compared with LHV, HHV and exergy. The case studies take into account chemical compositions of different natural gas produced in some Brazilian States and Regions (Rio de Janeiro, Bahia, Espírito Santo, Ceará and Northeast region). The discussion about obtained results are not resumed in a simple analysis and quantitative evaluation, but a conceptual and qualitative discussion.

Keywords: *natural gas, heating value, lower heating value (LHV), higher heating value (HHV), exergy, underestimation, overestimation.*

Introdução

Segundo GASNET (2000), o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos com baixos pesos moleculares e, quando é submetido às condições ambientes (25°C e 1 atm), encontra-se em estado gasoso. Basicamente, o gás natural é encontrado na natureza em acumulações de rochas porosas, podendo estar acompanhado de petróleo (gás associado, sendo o gás considerado um co-produto) ou não (gás não associado). No Brasil, a considerável participação do gás natural na matriz elétrica é evidenciada pelos Balanços Energéticos Nacionais de 2011, 2012 e 2013, elaborados pela EPE. Enquanto em 2011 o gás natural representava 4,4% da matriz elétrica, em 2012 esse percentual de contribuição aumentou para 7,9% e em 2013 atingiu 11,3% (EPE, 2011, 2012, 2013).

Importante salientar que uma série de fatores influenciam na composição do gás natural, dentre os quais cabe ressaltar, o campo do qual o gás foi extraído, a classe de material orgânico fossilizado que lhe originou, alguns processos naturais aos quais o gás pode ter sido submetido quando formado e o processamento em unidades industriais. Todavia, algumas características são peculiares a todo e qualquer gás natural, como a predominância de metano na composição, em relação aos demais hidrocarbonetos de maior peso molecular. Além dos componentes supracitados, também são encontrados no gás natural baixas quantidades de nitrogênio, dióxido de carbono, água e, raramente, traços de enxofre.

O **poder calorífico** de um combustível é a quantidade de calor liberada pela combustão completa da unidade de massa (ou volume) do combustível, sendo os produtos da combustão resfriados até a temperatura do combustível. Entende-se por combustão completa quando todo o carbono presente no combustível é oxidado para formar dióxido de carbono, todo o hidrogênio é oxidado e forma água, todo

enxofre é oxidado e forma dióxido de enxofre e todos os elementos combustíveis são completamente oxidados (Moran e Shapiro, 2014).

O **poder calorífico inferior (PCI)** representa a mínima energia liberada na combustão quando os produtos são resfriados à temperatura ambiente. Neste caso a água presente nos produtos de combustão, ao ser resfriada até a temperatura do ambiente, permanece no estado gasoso retendo energia (calor de condensação).

Por outro lado, o **poder calorífico superior (PCS)** representa a máxima energia liberada na combustão nas condições mencionadas. Este caso ocorre quando a água contida nos produtos de combustão se condensa ao ser resfriada até atingir a temperatura do ambiente, liberando energia.

Entretanto, os casos em que se atingem o PCI ou o PCS são difíceis de acontecer. Ao se resfriar os produtos de combustão até os mesmos atingirem a temperatura do ambiente, parte do vapor de água se condensa e a outra parte se mantém na forma de vapor. Assim, a parcela da água que condensa libera energia, fazendo com que energia total liberada na combustão seja um valor intermediário entre o PCI e o PCS, o qual é chamado de **poder calorífico (PC)** do combustível representando uma medida mais fidedigna do calor liberado na combustão.

Pelo exposto, é possível afirmar que o PCI é uma medida que subvaloriza o poder calorífico de um combustível, uma vez que não é contabilizada a energia retida no vapor d'água, enquanto o PCS é uma medida que supervaloriza o poder calorífico, pois nem todo o vapor é condensado de modo que a energia nele presente seja aproveitada.

Há uma tendência cada vez maior de trabalhar determinadas grandezas em base exergética, ao invés do uso da base entálpica. Moran e Shapiro (2014) definem **exergia** como sendo o trabalho máximo teórico possível de ser obtido ao alterar o estado do sistema de interesse até que atinja o equilíbrio com o ambiente de referência. Segundo Lozano e Valero (1986), a exergia de uma substância pode ser dividida em três parcelas, uma térmica, uma mecânica e uma química. As duas primeiras parcelas existem quando a substância se encontra em temperatura e/ou pressão diferentes das do ambiente de referência, enquanto que a parcela química representa a capacidade da substância de produzir trabalho por esta se encontrar em desequilíbrio químico com o ambiente.

Metodologia

A energia liberada em uma reação de combustão pode ser quantificada por meio do balanço de energia entre os produtos e os reagentes. Esta quantificação pode ser feita utilizando a *entalpia de formação*, já que esta é a energia liberada ou absorvida quando o composto é formado a partir de seus elementos, estando os compostos e todos os elementos à temperatura e pressão de referência (Moran e Shapiro, 2014).

O objetivo da presente obra é a comparação das formas pelas quais a capacidade de produção de calor dos gases naturais oriundos de diferentes locais pode ser avaliada. Para tanto, é necessário saber a composição desses gases. Lora e Nascimento (2004) especificam tais composições, as quais podem ser verificadas na Tabela 1. Pode-se observar que, para cada elemento formador do gás natural, são especificados seus percentuais em volume e, para a realização dos balanços estequiométricos em base molar, são feitas as devidas conversões, considerando que o gás natural esteja na condição de referência (25°C e 1atm), ocupando assim um volume de 24,45 litros. Já a Tabela 2 traz os valores de propriedades termoquímicas dos elementos utilizados neste trabalho a 298K e 1atm.

Tabela 1 - Composição do gás natural no Brasil.

Fonte: Lora e Nascimento (2004)

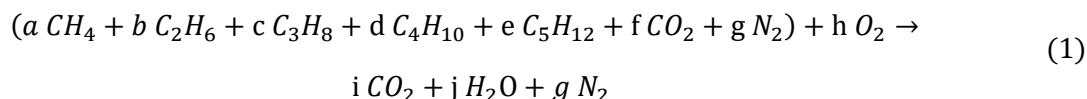
Substância	Fórmula	% Volumétrica				
		RJ	BA	NE	ES	CE
Metano	CH ₄	86,40	88,36	87,13	85,24	77,60
Etano	C ₂ H ₆	9,60	8,68	9,20	8,95	8,16
Propano	C ₃ H ₈	1,90	0,31	0,50	3,02	7,14
Butano	C ₄ H ₁₀	0,25	0,00	0,00	0,90	2,55
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,22	0,00	0,00	0,00	1,84
Dióxido de carbono	CO ₂	0,49	0,72	1,15	0,30	1,10
Nitrogênio	N ₂	1,14	1,92	2,02	1,59	1,56

Tabela 2 - Propriedades termoquímicas a 298K e 1atm

Fonte: Moran e Shapiro (2014)

Substância	Fórmula	Massa Molar (kg/kmol)	Entalpia de Formação (kJ/kmol)	Entropia absoluta (kJ/kmol.K)	Poderes caloríficos		Exergia Química Padrão Molar (KJ/Kmol)	Função de Gibbs (KJ/Kmol)
					Superior, PCS (kJ/kg)	Inferior, PCI (kJ/kg)		
Metano	CH ₄ (g)	16,04	-74.850	186,16	55.510	50.020	831.650	-50.790
Etano	C ₂ H ₆ (g)	30,07	-84.680	229,49	51.870	47.480	1.495.840	-32.890
Propano	C ₃ H ₈ (g)	44,09	-103.850	269,91	50.350	46.360	2.154.000	-23.490
Butano	C ₄ H ₁₀ (g)	58,12	-126.150	310,03	49.500	45.720	2.805.800	-15.710
Pentano	C ₅ H ₁₂ (g)	72,15	-146.440	348,4	49.010	45.350	3.463.300	-8.200
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	44,01	-393.520	213,69	—	—	19.870	-394.380
Água	H ₂ O(g)	18,02	-241.820	188,72	—	—	9.500	-228.590
Água	H ₂ O(l)	18,02	-285.830	69,95	—	—	900	-237.180
Nitrogênio	N ₂ (g)	28,01	0	191,5	—	—	720	0
Oxigênio	O ₂ (g)	32,00	0	205,03	—	—	3.970	0

De posse das frações molares de cada elemento formador do gás natural, o próximo passo é a montagem da reação química de combustão para cada caso analisado, sempre considerando a queima completa de um quilomol de combustível. Desta forma, os coeficientes estequiométricos de cada elemento do combustível são iguais às próprias frações molares encontradas após a conversão das frações volumétricas. Do lado dos reagentes, além do gás natural, tem-se gás oxigênio (O₂) como elemento comburente. Como produtos, têm-se dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e água. Desta maneira, a reação de combustão toma a forma exposta pela equação (1):

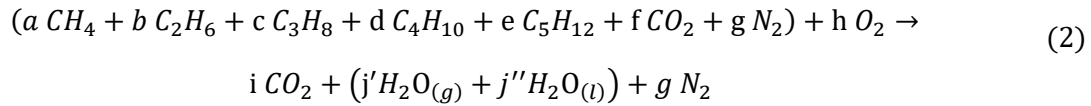


Para todas as maneira de cálculo proposta neste trabalho , são utilizados os valores contidos na

, fornecida por Moran e Shapiro (2014), que contém as propriedades termoquímicas de determinadas substâncias nas condições de referência (298K e 1atm).

Poder calorífico

Para o cálculo do poder calorífico, parte-se do princípio da condensação parcial da água, quando do resfriamento dos produtos de combustão. Com os coeficientes estequiométricos determinados, é necessário, portanto, o desmembramento da água em duas parcelas: a parcela líquida (condensada) e a parcela mantida como vapor, e determinar a quantidade em quilomol de cada uma dessas parcelas. A reação química, após as observações realizadas, toma a seguinte forma:



onde os subscritos g e l ao lado das moléculas de água no produto indicam, respectivamente, gás (vapor) e líquido, e j, que é o coeficiente estequiométrico de toda água formada, como indicado em (1), é desmembrado em j' e j'', de modo que

$$j = j' + j'' \quad (3)$$

Considerando p_{SAT} como a pressão de saturação da água no estado de referência, o coeficiente j' é dado por

$$j' = (g + i) \frac{p_{SAT}}{p_0 - p_{SAT}} \quad (4)$$

Dadas as entalpias de formação de cada composto presente dentre os reagentes e dentre os produtos, é possível determinar a entalpia de combustão do gás natural, de modo a descobrir a energia liberada por quilomol de combustível. Feito isso, divide-se o módulo da entalpia de combustão pela massa molar do gás natural. O procedimento descrito é exposto na equação (5):

$$PCI = \frac{|\sum_{prod} n_i \bar{h}_i - \sum_{reag} n_i \bar{h}_i|}{M_{GN}} \quad (5)$$

Para a determinação do PCI e do PCS, são propostas duas maneiras distintas de cálculo. A primeira delas baseia-se na utilização das entalpias de formação, assim como descrito para o PC, sabendo-se que, no produto da equação (1), a água formada encontra-se na forma de vapor (caso do PCI) ou em estado líquido (caso do PCS), modificando, desta forma, o valor da parcela da equação (5) que corresponde aos produtos. Os reagentes, por sua vez, mantêm-se inalterados.

Por vezes, os valores de PCI e PCS de determinados gases são fornecidos em algumas tabelas, o que fornece uma segunda alternativa para o cálculo de PCI e PCS de uma mistura de gases. Assim, essa segunda forma de cálculo reside na ideia de usar os valores de PCI e PCS de cada elemento do combustível: pondera-se o PCI ou PCS de acordo com os percentuais molares de cada elemento presente no gás natural:

$$PCI = (y_{CH_4} PCI_{CH_4} + y_{C_2H_6} PCI_{C_2H_6} + y_{C_3H_8} PCI_{C_3H_8} + y_{C_4H_{10}} PCI_{C_4H_{10}} + y_{C_5H_{12}} PCI_{C_5H_{12}}) \quad (6)$$

$$PCS = (y_{CH_4} PCS_{CH_4} + y_{C_2H_6} PCS_{C_2H_6} + y_{C_3H_8} PCS_{C_3H_8} + y_{C_4H_{10}} PCS_{C_4H_{10}} + y_{C_5H_{12}} PCS_{C_5H_{12}}) \quad (7)$$

Exergia química

Para determinar a exergia química de um combustível é preciso realizar uma reação entre o combustível e o oxigênio em temperatura T_0 e pressão p_0 transformando-o em elementos encontrados no ambiente de referência, que também se encontra à temperatura T_0 e pressão p_0 (Moran e Shapiro, 2014). Uma vez que o combustível está em equilíbrio térmico e mecânico com o meio ambiente, o valor de exergia termomecânica do mesmo é zero, de modo que a exergia total do combustível se resume à exergia química. Moran e Shapiro (2014) fornecem a composição química do ambiente de referência,

considerando que tal ambiente esteja a temperatura de 298 K e pressão de 1 atm: 75,67% de N₂, 20,35% de O₂, 3,12% de vapor d'água, 0,03% de CO₂ e 0,83% de outros gases.

Uma das formas de calcular a exergia química de um combustível é por meio dos valores de energia livre de Gibbs, grandeza esta que sempre é disponibilizada pelas literaturas, nas tabelas termodinâmicas:

$$e^{qui} = \frac{\left((\sum_{reag} \bar{g}_i - \sum_{prod} \bar{g}_i) + \bar{R} * T_0 * \ln \left(\frac{\prod_{reag} y_i^{e_a}}{\prod_{prod} y_i^{e_a}} \right) \right)}{M_{GN}} \quad (8)$$

Da mesma forma que os poderes caloríficos inferior e superior, também há uma segunda forma de cálculo da exergia química do combustível, que consiste no uso das exergias químicas padrão ($\bar{e}_i^{qui}$) de cada elemento i formador do gás natural, onde esses valores, algumas vezes, são fornecidos pelas tabelas termodinâmicas.

$$e^{qui} = \frac{(\sum_{i=1} y_i \bar{e}_i^{qui} + \bar{R} T_0 \sum_{i=1} y_i \ln y_i)}{M_{GN}} \quad (9)$$

onde:

y_i - fração molar do componente i da mistura gasosa;

$\bar{e}_i^{qui}$ - exergia química padrão em base molar do componente i (kJ/kmol);

M_{GN} - massa molecular do gás natural (kg/kmol);

$\bar{R}$ - constante universal dos gases (kJ/kmol K);

T_0 = temperatura de referência;

y_i^e = fração molar do elemento i presente no ambiente;

a - coeficiente molar da substância na reação de combustão.

$\bar{g}_i$ - função de Gibbs em base molar do componente i (kJ/kmol)

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados foram obtidos com aplicação do procedimento descrito na metodologia, para cada caso específico, utilizando o Microsoft Excel 2013.

Na composição química do gás natural, quanto maiores são os teores de nitrogênio e dióxido de carbono, menores são os poderes caloríficos, pois esses elementos não contribuem para o aumento da energia liberada na combustão. Em outras palavras, na queima de um determinado volume de gás natural, esses elementos estariam ocupando uma fração do volume que poderia ser preenchido por um hidrocarboneto. Em contrapartida, quanto maior a presença de metano e etano, maior é os valores dos poderes caloríficos.

O Espírito Santo é o Estado que apresenta o gás natural com os melhores resultados, em todos os casos analisados, enquanto o Ceará obteve os piores resultados devido à grande quantidade de nitrogênio e dióxido de carbono presentes na composição e, principalmente, ao baixo teor de metano. A Tabela 3 visa elencar de maneira decrescente os gases naturais que apresentaram os valores mais altos de PCI, PCS, PC e exergias, em KJ/kg de combustível.

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Tabela 3 - Estados listados em ordem decrescente de resultados para PC, PCI, PCS e exergias em KJ/kg de combustível.

ESTADO	PCI - Entalpias de Formação	PCI - Média da Tabela	Exergia Química - Padrão	Exergia Química - Gibbs	PCS - Entalpias de Formação	PCS - Média da Tabela	PC
ES	47734	47735	50502	50515	52738	52740	52649
BA	47206	47206	50242	49910	52254	52256	52167
NE	46611	46611	49952	49291	51583	51585	51497
RJ	46277	46276	49791	49350	50439	50439	50344
CE	45436	45436	48337	48646	49172	49171	49074

Com base na Figura 1, verifica-se que os valores de PC de todos os gases naturais analisados encontram-se sempre próximos do PCS e relativamente afastados dos valores de PCI, devido a quantidade de água formada: a fração de vapor d'água é muito pequena, quando comparada à fração de líquido.

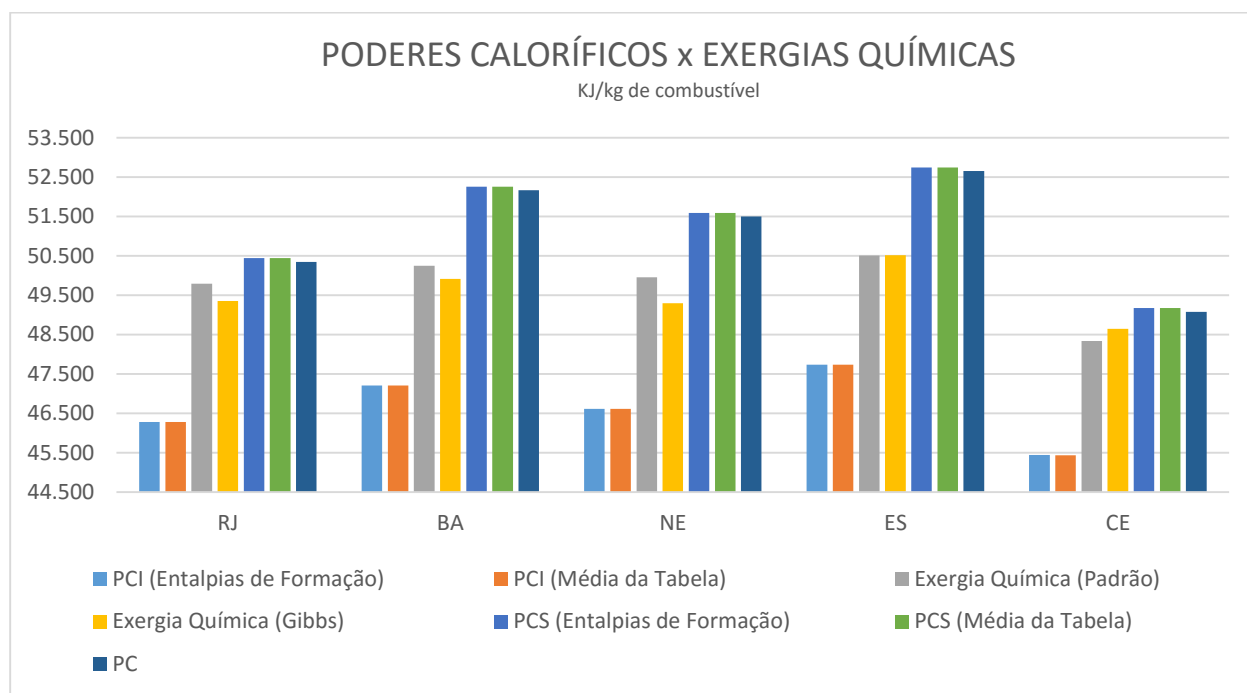


Figura 1 – Comparação dos poderes caloríficos e exergias químicas

Dos valores expostos na Tabela 4, percebe-se uma diferença entre os resultados referentes às exergias. Em outras palavras, há pequenas diferenças percentuais entre os valores de exergia calculados em (8) (utilizando a função de Gibbs) e (9) (utilizando a exergia química padrão). Essas diferenças podem estar relacionadas ao ambiente químico de referência selecionado, pois os valores de exergia química padrão de cada elemento formador do gás, usados para o cálculo da exergia química em (9), foram obtidos de uma tabela cujo ambiente químico de referência adotado não é conhecido. Quanto às diferenças entre os valores de PCI, percebe-se que a variação é irrisória, e acontece devido a erros de arredondamento. O mesmo pode ser dito para o PCS.

Tabela 4- Variação percentual entre valores de exergia, PCI e PCS quando calculada de maneiras distintas.

ESTADO	EXERGIA	PCI	PCS
ES	-0,03	0,00	0,00
BA	0,66	0,00	0,00
NE	1,32	0,00	0,00
RJ	0,88	0,00	0,00
CE	-0,64	0,00	0,00

Conclusões

O fato de o PC possuir valores sempre maiores que a exergia química mostra que também o uso dessa propriedade é uma supervalorização da capacidade do combustível, uma vez que a exergia é o trabalho máximo teórico possível de ser obtido ao alterar o estado do sistema de interesse até que esse atinja o equilíbrio com o ambiente de referência.

Os valores de PC e exergia química encontrados são diferentes devido à maneira pela qual são obtidos: enquanto que para determinar o PC os cálculos são realizados em base energética (1ª Lei da Termodinâmica), os cálculos de exergia são feitos em base exergética (1ª e 2ª Leis da Termodinâmica), que considera as irreversibilidades presentes no processo.

Na indústria, por exemplo, usa-se normalmente o PCI como forma de avaliar a capacidade de geração de potência do combustível, visto que devido às limitações tecnológicas e/ou ambientais, os produtos de combustão são rejeitados a uma elevada temperatura, e portanto a água encontra-se completamente no estado gasoso. Porém, seria essa a maneira mais correta de avaliá-lo?, Porque não utilizar o PCS, haja vista que ele é a grandeza que mais se aproxima, de acordo com os resultados obtidos, do PC? Neste sentido, por que não utilizar o valor do PC, uma vez que este, em teoria, fornece o valor exato da energia liberada na combustão? Por fim, por que utilizar o PC, PCS ou PCI, se a Termodinâmica afirma que a exergia é a magnitude termodinâmica mais adequada para avaliar o potencial de um combustível?

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), pelo apoio financeiro através das bolsas de estudos e da bolsa de formação de recursos humanos, respectivamente.

Referências Bibliográficas

Brasil. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2012 – Ano base 2011: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2012. 53 p.

Brasil. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2013. 55 p.

Brasil. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2014 – Ano base 2013: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2014. 56 p.

Gas Net Ltda. O que é gás natural (GASNET). Disponível em < <http://www.gasnet.com.br/index.htm> >

Lora, E. E. S.; Nascimento, M. A. R. Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação. Rio de Janeiro: Interciência, v. 1, 2004.

Lora, E. E. S.; Nascimento, M. A. R. Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação. Rio de Janeiro: Interciência, v. 2, 2004.

Lozano, M. A.; Valero, A. Determinacion de la exergia para sustancias de interes industrial. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, p. 1-2, mar. 1986

Moran, M. J.; Shapiro, H. N.. Princípios de Termodinâmica para Engenharia. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.