

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ROBERTO PAULO GOMES ANDRÉ

**AVALIAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DE UM PROJETO DE AMOSTRAGEM
CONTÍNUA EM UNIDADE DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL**

SANTOS/SP
2016

ROBERTO PAULO GOMES ANDRÉ

**AVALIAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DE UM PROJETO DE AMOSTRAGEM
CONTÍNUA EM UNIDADE DE PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada a Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação do Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior e coorientação da Profa. Dra. Marlene Silva de Moraes.

SANTOS/SP

2016

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

André, Roberto Paulo Gomes.

Titulo: Avaliação da consistência de um projeto de amostragem contínua em unidade de processamento de gás natural.

Roberto Paulo Gomes André. -- 2016

n.paginas

88 p.

Orientador: Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior.

Coorientadora: Profa. Dra. Marlene Silva de Moraes.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2016.

1. Amostragem. 2. Gás natural. 3. Analisadores de processos. 4. Cromatografia.

I. Júnior, Deovaldo de Moraes. II. Moraes, Marlene Silva. III. Avaliação de consistência de um projeto de amostragem contínua em unidade de processamento de gás natural.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – Unisanta

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha esposa Tânia
pelo incentivo, a compreensão e o apoio
incondicional neste e em todos os momentos
de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A Deus.

Aos Professores Doutores Deovaldo de Moraes Júnior, Marlene Silva de Moraes e Aldo Ramos Santos pelos conhecimentos transmitidos e as orientações que tornaram possível a realização deste trabalho.

À Sônia Maria Ares Costa Lobo, pelas orientações sempre equilibradas e pela motivação.

Às secretárias Sandra e Imaculada, pela maneira eficiente e amistosa de prestar apoio aos alunos, mesmo nas horas mais atarefadas.

RESUMO

Os analisadores de processos são ferramentas importantes para o acompanhamento analítico em diversas indústrias e são aplicáveis às Unidades de Processamento de Gás Natural para monitoração e controle do processo. Esses instrumentos captam amostras e as condicionam para analisá-las de forma contínua. A compatibilização entre as condições físicas da amostra de processo para o analisador é promovida por um sistema de amostragem cujo projeto engloba o dimensionamento de vários itens com diferentes funções. Tal volume de especificações exige a adoção de critérios bem definidos de projeto a fim de mitigar falhas de implantação desses sistemas. O presente trabalho visou consolidar os critérios para o dimensionamento de um sistema de amostragem e avaliar a consistência de um projeto em uma Unidade de Processamento de Gás Natural. Mediante o conhecimento do funcionamento de uma Unidade de Processamento de Gás Natural, da configuração de um sistema de amostragem para análise desse gás e da literatura técnica aplicável, foram elencados os itens de dimensionamento dos componentes para um sistema de amostragem, levando a elaboração de uma lista de verificação de projeto. A avaliação de consistência mostrou haver aspectos na literatura consultada com diferenças significativas de especificações técnicas que podem impactar as definições de projeto. A aplicação da lista de verificação se mostrou eficaz para identificar falhas no projeto estudado neste trabalho, em especial o regime de fluxo, tempo espacial e condicionamento de temperatura. Como resultados, foi possível corrigir o desempenho do sistema, adequando o tempo espacial de 89 min para 1,2 min, eliminar o risco de condensação da amostra no sistema e a redução do consumo de energia de aquecimento de 400 W para 50 W. As correções aplicadas ao sistema tornam viável a medição analítica proposta.

Palavras Chave: Amostragem. Gás natural. Analisadores de processos. Cromatografia.

ABSTRACT

Process analyzers are important tools for analytical attendance at several industries and are suitable to Natural Gas Processing Units monitoring and control. These instruments collect and condition the samples for continuous analysis. The physical conditioning of the process sample for the analyzer is promoted by a sampling system whose design includes the dimensioning of several items with different functions. Such a volume of specifications requires the adoption of well-defined design criteria in order to mitigate implementation failures of these systems. The present work aimed to consolidate the criteria for the design of a sampling system and to evaluate the consistency of a project in a Natural Gas Processing Unit. The knowledge of the operation of a Natural Gas Processing Unit, the configuration of a sampling system for gas analysis and the applicable technical literature led to the casting of component dimensioning items for a sampling system, taking to the elaboration of a project checklist. The consistency assessment demonstrated aspects in the consulted literature with significant differences in technical specifications that can impact the project definitions. The application of the checklist proved to be effective in identifying failures in the project studied in this work, especially the flow regime, spatial time and temperature conditioning. As a result, it was possible to correct the system performance by adjusting the spatial time from 89 min to 1,2 min, eliminating the risk of sample condensation in the system and reducing the heating energy consumption from 400 W to 50 W. Corrections applied to the system make the proposed analytical measurement viable.

Keywords: Sampling. Natural gas. Process analysers. Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Cromatógrafo de laboratório.	15
Figura 02 – Cromatógrafo de processo.....	15
Figura 03 - Fluxograma simplificado de uma UPGN (Petrobras, 2006).....	22
Figura 04 – Diagrama de um sistema de amostragem.....	23
Figura 05 – Diagrama de uma válvula reguladora de pressão com aquecimento elétrico. ...	29
Figura 06 – Válvula reguladora de pressão com aquecimento elétrico acondicionada em compartimento isolado termicamente	30
Figura 07 – Diagrama ilustrativo de uma válvula vaporizadora.	31
Figura 08 – Esquema construtivo de uma válvula vaporizadora.	32
Figura 09 – Válvula vaporizadora.....	32
Figura 10 – Resposta de um volume de mistura a um degrau de mudança.....	40
Figura 11 – Diagrama típico de um sistema de amostragem.	42
Figura 12 – Fluxograma de processo com detalhe do ponto de captação de amostra.	49
Figura 13 – Diagrama do sistema de amostragem proposto.....	49
Figura 14 – Diagrama de engenharia da captação de amostra.....	50
Figura 15 – Exemplo de Sonda Instalada no Processo.....	51
Figura 16 – Vista de uma bandeja de suportaçãõ de tubo de transporte de amostra.....	51
Figura 17 – Estrutura de um abrigo.....	52
Figura 18 – Cromatógrafo de processo para gás natural.	53
Figura 19 – Cromatograma de uma análise de gás natural.....	53
Figura 20 - Diagrama de engenharia do condicionamento de amostra.	54
Figura 21 - Gabinete típico de condicionamento de amostra.	55
Figura 22 - Detalhe de um aquecedor elétrico e do isolamento térmico em um gabinete de condicionamento de amostras.	55
Figura 23 – Desenho dimensional de instalação da sonda.	57
Figura 24 – Diagrama de fase do gás natural.	68
Figura 25 – Diagrama do sistema de amostragem revisado.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Composição típica do gás natural.	50
Tabela 02 – Critério I / D para determinação de volume de purga para tubulações..	41
Tabela 03 – Critério Re para determinação de volume de purga para tubulações....	41

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 - Especificação do Gás Natural.	19
Quadro 02 – Interfaces analíticas.	22
Quadro 03 – Funções das etapas de amostragem em linha.	24
Quadro 04 – Equipamentos para condicionamento de amostras.	34
Quadro 05 – Lista de verificação de sistemas de amostragem.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CO	–	Monóxido de carbono
F	–	Filtro
FI	–	Indicador de fluxo
H ₂ S	–	Gás sulfídrico, sulfeto de hidrogênio
He	–	Helio
Hysis	–	<i>Software</i> para modelagem de processos industriais desenvolvido pela <i>Aspen Technology</i>
PetroSim	–	<i>Software</i> para modelagem de processos desenvolvido pela <i>KBC / Yokogawa</i>
DWSIM	–	Software para modelagem de processos desenvolvido em plataforma aberta (http://dwsim.inforside.com.br)
IEC	–	<i>International Electrotechnical Commission</i>
MEG	–	Monoetileno glicol, álcool com dois grupos OH (um diol) cujo objetivo é retirar a água presente na fase vapor através de um processo de absorção
MPMS	–	<i>Manual of Petroleum Measurement Standards, American Petroleum Institute</i>
N ₂	–	Nitrogênio
OD	–	<i>Outside diameter</i>
PCV	–	Válvula controladora de pressão
PSV	–	Válvula de segurança ou de alívio de pressão
P _s	–	Pressão de saída
PV	–	Relação pressão versus temperatura
Q _m	–	Vazão mássica
Q _v	–	Vazão volumétrica
SCA	–	Sistema de condicionamento de amostras
SCH	–	<i>Schedule</i> , termo para espessura de parede de tubo
STD	–	<i>Standard</i> , termo para padrão de dimensão de tubo
t _s	–	Tempo espacial
UPGN	–	Unidade de processamento de gás natural

LISTA DE SÍMBOLOS

“	–	Polegada, unidade de medida de comprimento
°C	–	Grau Celsius
kcal/Nm ³	–	kilocaloria por normal metro cúbico, unidade de poder calorífico
D	–	Diâmetro interno em m.
D'	–	Diâmetro interno em mm.
kg/h	–	kilograma por hora, unidade de vazão mássica
kgf/cm ²	–	kilograma-força por centímetro quadrado, unidade de pressão absoluta.
kgf/cm ² g	–	kilograma-força por centímetro quadrado, unidade de pressão manométrica.
KPa	–	kilopascal, unidade de pressão
ℓ	–	Comprimento ou espessura
m	–	metro, unidade de comprimento
m/s	–	metro por segundo, unidade de velocidade
m ³ /h	–	metro cúbico por hora, unidade de vazão volumétrica
min	–	minuto, unidade de tempo
mL/min	–	mililitro por minuto, unidade de vazão volumétrica
mm	–	milímetro, unidade de comprimento
Nm ³	–	Normal metro cúbico, volume medido nas condições de 1,013 bar de pressão (1 atm), 0 graus Celsius de temperatura e 0% de umidade relativa
Pa	–	Pascal, unidade de pressão correspondente a N/m ²
Re	–	Número de Reynolds
s	–	segundo, unidade de tempo
W	–	Watt, unidade de potência
Δh	–	Diferença de altura
μm	–	micrometro, unidade de comprimento
Φ	–	Letra grega fi, designada para identificar cota diametral
ε	–	Rugosidade absoluta, a altura média das irregularidades presentes nas paredes internas de um tubo.
%mol	–	Porcentagem molar, unidade de concentração expressa em mol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Generalidades	15
1.2	Objetivo	18
1.2.1	Objetivo Geral.....	18
1.2.2	Objetivo Específico	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Unidade de Gás Natural	19
2.2	Sistema de Análise em Linha.....	23
2.3	Determinação dos Critérios de Avaliação do Sistema.....	25
2.3.1	Captação de Amostras	25
2.3.2	Pré-condicionamento	28
2.3.3	Transporte da Amostra	33
2.3.4	Condicionamento.....	33
2.3.5	Descarte	38
2.3.6	Determinação de tempos espaciais para os componentes do sistema	39
2.3.7	Determinação das perdas de carga	42
2.3.8	Resolução de Equações de Estado	45
2.3.9	Materiais – compatibilidade química	45
2.3.10	Fluxograma consolidado para verificação de etapas de projeto.....	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	48
3.1	O Sistema de Amostragem Proposto.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	Aplicação da lista de verificação	56
4.1.1	Captação e Pré-condicionamento.....	56
4.1.1.1	Captação em fluxo desenvolvido, pouco turbulento.	56
4.1.1.2	Extremidade da sonda na seção do terço central do tubo.	56
4.1.1.3	Amostragem com o fluido separado em duas fases deve ser evitada.	57
4.1.1.4	Posicionamento da tomada de amostra no tubo de processo em função da presença de elementos geradores de distúrbio de fluxo.	57
4.1.1.5	Captação sem sólidos ou arraste de líquidos.	57
4.1.1.6	Filtração parcial por velocidade terminal.	58
4.1.1.7	Filtração mecânica ou coalescimento.....	58

4.1.1.8.	Tempo espacial.....	58
4.1.1.9.	Vibrações induzidas por vórtices.....	58
4.1.1.10.	Redução de pressão; Efeito Joule-Thomson.....	59
4.1.2	Transporte	59
4.1.2.1.	Fluxo preferencialmente turbulento.....	59
4.1.2.2.	Perda de carga.....	60
4.1.2.3.	Tempo espacial.....	60
4.1.2.4.	Conservação de fase.	60
4.1.2.5.	Redução de pressão e volume, se possível (segurança).	61
4.1.3	Condicionamento.....	61
4.1.3.1.	Filtração final.....	61
4.1.3.2.	Ajuste final de pressão	61
4.1.3.3.	Tempo espacial dos componentes.....	61
4.1.3.4.	Conservação de fase.	64
4.1.4	Descarte	65
4.1.4.1.	Descarte de amostra de by-pass e de condicionamento: reaproveitamento para processo.....	65
4.1.4.2.	Descarte de amostra para atmosfera: limitada ao método do analisador.	65
4.1.4.3.	Perda de carga.....	65
4.1.4.4.	Conservação de fase.	65
4.1.5	Materiais.....	65
4.1.5.1.	Compatibilidade química dos materiais.....	65
4.1.5.2.	Classe de pressão dos equipamentos e materiais do sistema.	66
4.2	Discussão	66
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
	APÊNDICE	74
	ANEXOS.....	82
	Anexo A - Tabela de propriedades termodinâmicas do ar (Bergman, 2012).	82
	Anexo B - Equações empregadas pelo DWSIM.....	83
	Anexo C - Especificações de tubos de aço	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

A utilização de instrumentos analíticos na indústria petroquímica permite otimizar o funcionamento das plantas de processos. As áreas de processos, utilidades, tratamento de efluentes, segurança operacional (COHN, 2006) e monitoração de emissões atmosféricas (DE BLAS, 2011) são exemplos de plantas onde os instrumentos analíticos possuem aplicabilidade.

Analísadores em linha ou de processo são instrumentos automáticos desenvolvidos inicialmente para substituir ou complementar as análises de laboratório. As Figuras 01 e 02 apresentam respectivamente um cromatógrafo de laboratório e um cromatógrafo de processo.



**Figura 01 – Cromatógrafo de laboratório.
(Petrobras, 2016)**



**Figura 02 – Cromatógrafo de processo.
(Petrobras, 2016)**

Quando os instrumentos são instalados nas unidades de processo, com funcionamento autônomo e fornecendo resultados continuamente, são chamados analisadores de processos ou analisadores em linha. Aplicações incluem as indústrias de alimentos e bebidas, eletrônica, cimento, mineração, tintas, farmacêutica, siderurgia, papel e celulose, química, petroquímica e refino de petróleo (Sherman, 1996). Nesta última, destacam-se as determinações de composições de gás natural, gases de reciclo e combustíveis de refinarias, pureza de hidrogênio em unidades de geração, concentração de oxigênio em fornos e caldeiras, umidade em gases de reforma e teores de enxofre em unidades de hidrotreatamento de naftas e diesel.

Analisadores de processos funcionam sob condições específicas de pressão, temperatura, teores de particulados, umidade e corrosividade, usualmente em ordens de grandeza muito menores que as condições de processo. Para compatibilizar as condições físicas da amostra de processo com as especificações de funcionamento dos analisadores é necessário projetar sistemas de amostragem os quais devem manter a representatividade das amostras. As variáveis físicas que caracterizam a amostra precisam ser identificadas e avaliadas a cada etapa do sistema, de forma que as propriedades analíticas sejam preservadas. A grande quantidade de especificações a serem definidas nos projetos imprime uma significativa margem para falhas que comprometem o desempenho do sistema. Tais falhas exigem revisão dos projetos aumentando custos e o tempo de operacionalização dos sistemas.

Os principais reflexos de um projeto de instrumentação inconsistente são a perda do acompanhamento analítico em linha do processo e o risco de inviabilização devido a custos adicionais de revisão de projeto. Alguns exemplos são as tomadas de amostras em locais inadequados, sistemas de amostragem sem avaliação de tempo espacial, tempo para a amostra chegar por dutos ao analisador e falhas de condicionamento.

A área de refino e gás natural conta com literatura relacionada a sistemas de amostragem as quais citam especificações e recomendações para a execução de instalações, com destaque para as entidades técnicas tais como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO), *International Electrotechnical Commission* (IEC) e *American Petroleum Institute* (API). Fabricantes tradicionais de analisadores em linha fornecem boletins

orientativos com exemplos típicos de configurações para sistemas de amostragem, com diagramas e equipamentos para condicionamento de amostras. Há poucas publicações acadêmicas com detalhamento e dimensionamento de equipamentos para sistemas de amostragem, incluindo-se livros. WATERS, 2013; CLEVETT, 1986; SHERMAN, 1996 e SHERMAN, 2002, são as principais referências conhecidas.

As principais publicações sobre sistemas de amostragem observam que a grande parte dos problemas de desempenho com analisadores em linha está diretamente relacionada a falhas de concepção dos sistemas de amostragem (CLEVETT, 1986; COHN, 2006; SHERMAN, 1996 e SHERMAN, 2002; WATERS, 2013). Tais observações são válidas para sistemas de análise em linha de gás natural.

A literatura citada cobre grande parte dos aspectos a serem observados em um projeto de sistema de amostragem para análise em linha de gás natural. No entanto, há a necessidade de concatenar as informações, as quais se encontram dispersas entre as publicações, além de presumir que os cálculos para dimensionamento do sistema são de conhecimento comum. A recomendação técnica ISA RP76.0.01 de 1998 é uma referência para inspeção e aceitação de sistemas de analisadores. Esta publicação apresenta uma lista de verificação abrangendo as construções mecânica, elétrica, de tubulação, de segurança, especificações instrumentais e documentos para analisadores, sistemas de amostragem e sistemas integrados. No entanto, não há referências sobre quais parâmetros devem ser inspecionados para avaliar a consistência dos projetos de sistemas de amostragem.

Não raramente, projetos no padrão FEED (Front End Engineering Design) delegam a especificação de sistemas de amostragem aos fornecedores dos analisadores como parte de um pacote de aquisição conhecido como “Turn-key”, cujo conceito é a definição do sistema pelo fabricante para pronta instalação e operação na planta. Nestes casos, a integração dos sistemas “Turn-key” com a planta de processo é realizada por empresas montadoras, as chamadas “EPCistas” (Engineering, Procurement, Construction), aumentando a importância da certificação da consistência dos fornecimentos “Turn-key”, uma vez que os contratos com EPC creditam aditivos de grande valor monetário a atrasos de integração e montagem de equipamentos.

1.2 Objetivo

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho visou avaliar a consistência de um projeto de amostragem contínua em unidade de processamento de gás natural, através da consolidação dos critérios de projeto existentes na literatura técnica.

1.2.2. Objetivo Específico

Teve-se como objetivo específico quantificar e reduzir o tempo espacial, verificar a possibilidade de condensação da amostra, além de calcular e diminuir a potência elétrica consumida no sistema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Unidade de Gás Natural

A planta de tratamento de gás natural ou Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) tem a função de melhorar a qualidade do gás, especificando-o para venda conforme estabelecido na Portaria 16/2008 da ANP. O Quadro 01 apresenta as especificações.

Quadro 01 - Especificação do Gás Natural (ANP, 2008).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTM D	ISO
Poder calorífico superior	kJ/ m ³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
	kWh/m ³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94				
Índice de Wobbe	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500		15213	--	6976
Número de metano, mín.		anotar	65		--	--	15403
Metano, min.	% mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0			14903	1945	6974
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70			--	5504	6326-3
							6326-5
							19739
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13	10	--	5504	6326-3
						6228	

continua

Quadro 01 - Tabela de especificação do Gás Natural (continuação).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO		
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45	--	5454	6327
							10101-2
							10101-3
							11541
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	°C	15	15	0	--	--	6570
Mercurio, máx.	µg/m ³	anotar			--	--	6978-1
							6978-2

Dentre os principais itens de controle, destacam-se o poder calorífico superior (PCS), o índice de Wobbe, o número de metano e os pontos de orvalho de água (POA) e de hidrocarbonetos (POH) (ANP, 2016).

Além dessas características, a composição do gás também é monitorada para os teores de metano e etano, mínimo e máximo respectivamente. Entre os contaminantes, é fundamental que se controle os inertes, no caso nitrogênio (N₂) e gás carbônico (CO₂) assim como o comburente oxigênio (O₂). Há limites máximos para inertes (N₂ + CO₂), dióxido de carbono e oxigênio (ANP, 2016).

Os pontos de orvalho da água e dos hidrocarbonetos são importantes fatores para a compressão e transporte do gás. O teor de enxofre tem influência nos aspectos econômicos e ambientais (PINOTTI, 2014). Os teores de gás sulfídrico (H₂S) e mercaptanas são limitados para evitar a formação de hidratos e para a redução da poluição ambiental. A formação de hidratos ocorre quando há a geração de água livre devido à alta pressão e/ou baixa temperatura.

O gás natural pode ser classificado em duas categorias: associado e não associado. O gás associado é aquele que, no reservatório geológico, se encontra dissolvido no petróleo ou sob a forma de uma capa de gás. Neste caso, normalmente privilegia-se a produção inicial do óleo, utilizando-se o gás para manter a pressão do reservatório. O gás não associado é aquele que está livre do óleo e da água no reservatório; sua concentração é predominante na camada rochosa, permitindo a produção basicamente de gás natural (ANP, 2016).

O gás natural produzido no Brasil é predominantemente de origem associada ao petróleo e se destina a diversos mercados de consumo, sendo os

principais, a geração de energia termelétrica e os segmentos industriais. Além disso, uma vez produzido, o gás natural se distribui entre diversos setores de consumo, com fins energéticos e não energéticos: utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (ureia, amônia e seus derivados), veicular, comércio, serviços, domicílios dentre outros (ANP, 2016).

O processo de tratamento possui duas seções principais: a primeira é o Sistema de Refrigeração a Propano, o qual tem por objetivo atingir temperaturas negativas no vaso de separação de gás de venda promovendo a condensação das frações mais pesadas de hidrocarbonetos, de modo a se enquadrar a especificação deste gás. Contudo, os requisitos de teor de água para a operação em níveis de temperaturas negativas são mais exigentes no sentido de se evitar a formação de hidratos. Para isso, uma segunda seção, o Sistema de Glicol viabiliza a operação da Unidade nestas condições, possibilitando assim atingir o objetivo de se especificar o gás de venda (PETROBRAS, 2006).

O produto final é essencialmente composto pelos hidrocarbonetos metano (CH_4), com teores acima de 70%, seguida de etano (C_2H_6) e, em menores proporções, o propano (C_3H_8), usualmente com teores abaixo de 2% (ANP, 2016).

A Figura 03 é uma representação simplificada do fluxograma de processo da unidade de gás natural.

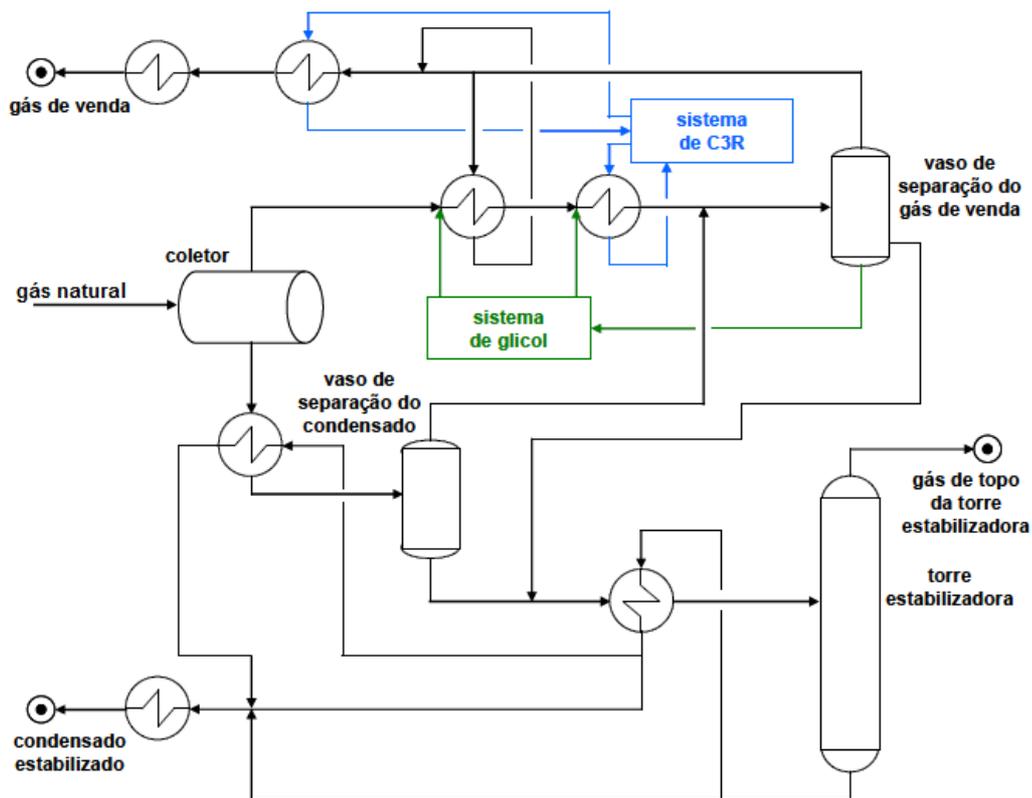


Figura 03 - Fluxograma simplificado de uma UPGN (Petrobras, 2006).

As interfaces analíticas da Unidade de Processamento de Gás Natural podem ser definidas conforme a Quadro 02.

Quadro 02 – Interfaces analíticas (Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2006).

Interface analítica	Aplicação
Composição do gás natural na entrada da planta.	Importante para ajustar a unidade para o processamento da carga.
Composição do condensado estabilizado.	Acompanhamento da eficiência da separação das frações pesadas de hidrocarbonetos e para envio como carga das unidades de destilação da refinaria.
Pureza do propano de refrigeração.	Monitorar a capacidade de refrigeração necessária ao processo.
Composição do gás natural tratado.	Garantia de que a unidade está especificando a produção.

2.2 Sistema de Análise em Linha

Um sistema de análise em linha compreende um instrumento analítico (analisador) para quantificação das propriedades analíticas do produto de processo e equipamentos para a inserção da amostra.

Os analisadores podem ser classificados entre instrumentos de análise contínua ou semicontínua. Um instrumento contínuo opera com o sensor imerso no processo ou com uma vazão constante da amostra da ordem de litros por minuto passando pelo analisador. Nos instrumentos semicontínuos as análises são realizadas em ciclos ou bateladas, embora a coleta e introdução de amostras nos mesmos sejam automáticas (COHN, 2006).

Os equipamentos que introduzem a amostra de processo no analisador formam o Sistema de Amostragem em Linha e tem por finalidade compatibilizar as condições físicas da amostra de processo com as especificações de funcionamento do analisador. São formados por equipamentos, geralmente simples tais como válvulas, rotâmetros e trocadores de calor, especificados de forma a manter a representatividade das amostras e atender os requisitos para o acompanhamento analítico de um processo ou unidade industrial, tais como frequência de análises, tempo de resposta e precisão das medidas. A arquitetura típica empregada para análises de composição de gases nas unidades de gás natural é constituída pelas etapas distintas conforme ilustra a Figura 04.

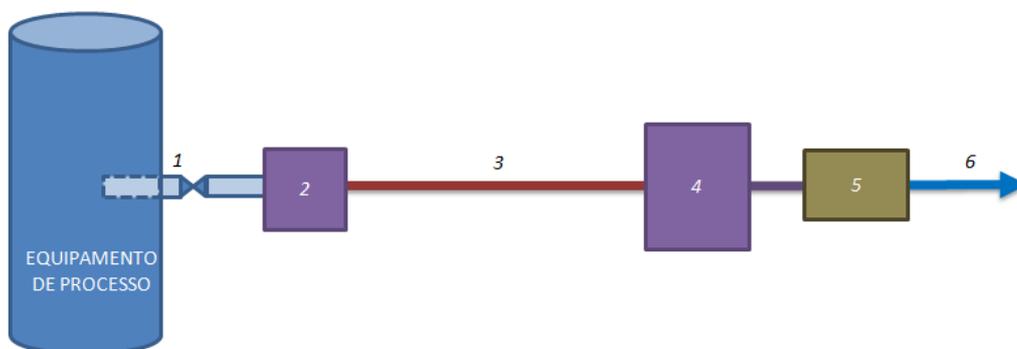


Figura 04 – Diagrama de um sistema de amostragem.
Adaptado pelo autor a partir de CLEVETT, 1986 e API, 2013.

As etapas identificadas na Figura 07 são identificadas no Quadro 03.

Quadro 03 – Funções das etapas de amostragem em linha. Adaptado pelo autor a partir de CLEVETT, 1986 e API, 2013.

Item	Etapa	Função
1	Captação de amostra.	Extrair continuamente alíquotas representativas de amostras do fluido a ser analisado.
2	Pré-condicionamento.	Adequar as grandezas físicas a fim de facilitar o transporte da amostra e reduzir condições de risco.
3	Transporte.	Conduzir a amostra até o analisador dentro dos critérios de projeto com o cuidado de minimizar o consumo de amostra.
4	Condicionamento.	Ajustar as condições físicas da amostra para introdução no instrumento analítico. As principais variáveis a serem condicionadas são pressão, temperatura, fluxo, quantidade de materiais particulados e corrosividade.
5	Análise.	Processar a análise e emitir os resultados para utilização na monitoração ou controle do processo.
6	Descarte	Encaminhar a amostra, após passagem pelo analisador, para reutilização ou descarte.

Projetos de sistemas de amostragem exigem a adoção de cuidados essenciais para garantir a representatividade das medições e as especificações de engenharia da aplicação.

Para amostras compostas de hidrocarbonetos, o condicionamento de pressão e temperatura pode eventualmente provocar a mudança de estado físico (ASTM D 5503, 2003). Se isto ocorrer, a amostra não terá mais representatividade para fins analíticos (ISO 10715, 1997).

Materiais reativos ou adsorptivos podem descaracterizar a composição da amostra, especificamente para baixas concentrações do (s) analito (s) (WATERS, 2013).

Regimes de escoamento laminares em tubulações de amostragem longas podem aumentar em até três vezes o tempo espacial em relação a escoamentos

turbulentos (ASTM D 7278).

Um projeto de sistema de amostragem para gás natural deve evitar fluxo laminar. Em geral, fluxo turbulento cria uma boa mistura do fluido gasoso no tubo de amostragem (ISO 10715, 1997).

Sistemas com by-pass, também conhecidos como malhas de circulação rápida, concebidos para reduzir o tempo de transporte de amostras podem, quando mal dimensionados, representar desvios excessivos do fluido de processo para a amostragem implicando em perda econômica e aumento considerável de riscos operacionais quando se manipula fluidos tóxicos e/ou inflamáveis.

2.3 Determinação dos Critérios de Avaliação do Sistema

O projeto de um sistema de amostragem deve atender a necessidade de controle ou acompanhamento do processo. Para isto deve cumprir as premissas essenciais (CLEVETT, 1986):

- a) Atender o tempo de resposta necessário para o acompanhamento analítico da unidade;
- b) Contemplar a precisão exigida para a aplicação;
- c) Minimizar perdas de produto e;
- d) Preservar a segurança da unidade e dos equipamentos.

O conhecimento do tempo espacial do sistema em conjunto com as variáveis físicas que caracterizam a composição da amostra permite avaliar sua eficiência.

A avaliação para sistemas de amostragem com configurações tais como o abordado neste estudo consiste em identificar os fenômenos determinantes de desempenho em cada etapa e concatená-los a fim de acompanhar a evolução das características físicas do fluido pelo sistema, atentando-se para que as condições limitantes que descaracterizam a amostra não sejam ultrapassadas.

2.3.1 Captação de Amostras

A captação deve ocorrer em um fluxo desenvolvido, pouco turbulento. Em seções com fluxos altamente turbulentos, os contaminantes que normalmente fluem

ao longo do fundo do tubo ou mesmo na parede podem formar aerossóis (ASTM D 5503, 2003). Em complemento, o fluxo laminar no ponto de amostragem deve ser evitado (ISO 10715, 1997).

O objetivo da sonda de captação é extrair uma amostra representativa próxima ao centro do tubo de processo, onde mudanças na composição podem ser rapidamente detectadas. A extremidade da sonda deve ser posicionada na seção do terço central do tubo, distante da parede onde pode ocorrer o acúmulo de materiais particulados (ASTM D 5503, 2003; ISO 10715, 1997).

Amostragem em com o fluido já separado em duas fases, como eventualmente ocorre em tubulações de gás, deve ser evitada, pois a presença de líquido pode modificar severamente a composição. A sonda de amostragem não coleta gotas arrastadas de líquidos ou filmes líquidos que possam estar presentes na parede do tubo. Caso alterações de temperatura sejam suficientes para vaporizar a fase líquida no processo, o analisador irá fornecer resultados que expressam alteração da composição do gás (WATERS, 2013).

A literatura consultada diverge quanto ao posicionamento da tomada de amostra no tubo de processo em função da presença de elementos geradores de distúrbio de fluxo. Segundo a ASTM, a tomada deve ser posicionada em um trecho reto mínimo com cinco diâmetros a jusante de qualquer dispositivo que possa produzir aerossóis ou quedas significativas de pressão (ASTM D 5503, 2003). A ISO, mais conservativa, determina que sejam observados vinte diâmetros (ISO 10715, 1997).

A sonda deve ser montada verticalmente no topo de tubulação horizontal. A amostragem em locais tais como “city gates” e pontos de recebimento, sujeitos a conter amostras com sólidos e arraste de líquidos, pode incluir filtração parcial por velocidade terminal. Esta filtração pode ser considerada para partículas com massa e densidade significativamente superiores à densidade da amostra. A Equação 01 determina o diâmetro limite de partículas (d_H) que fluirão verticalmente pela sonda. Partículas maiores não desenvolverão deslocamento ascendente pela sonda (WATERS, 2013).

$$d_H = \sqrt{\frac{18 \eta v}{(\rho_p - \rho_f)g}} \quad (01)$$

sendo

d_H o diâmetro da partícula em m.

η a viscosidade do fluido em Pa.s.

v a velocidade ascendente do fluido em m/s.

ρ_p a massa específica da partícula em kg/m^3 .

ρ_f a massa específica do fluido em kg/m^3 .

g a aceleração da gravidade, igual a $9,81 \text{ m/s}^2$.

O volume interno da sonda ou do tubo de tomada de amostra deve ser dimensionado de forma a não incluir um atraso importante no deslocamento do fluido. O tempo espacial deve ser avaliado em conjunto com os demais volumes do sistema e confrontado com a especificação de projeto (WATERS, 2013).

O impacto do fluido de processo sobre a sonda devido à velocidade no tubo pode provocar vibrações induzidas por vórtices. As dimensões da sonda devem ser calculadas para evitar estas oscilações ressonantes (IEC 61831, 2011; ISO 10715, 1997). O comprimento máximo de uma sonda cilíndrica (L) é calculado através da Equação 02 (WATERS, 2013).

$$L^2 = \frac{0,31 d_o}{v} \sqrt{\frac{E}{\rho} (d_o^2 - d_i^2)} \quad (02)$$

em que

L é o comprimento máximo da sonda em m.

E é o módulo de elasticidade do material em Pa.

d_o é o diâmetro externo da sonda em m.

d_i é o diâmetro interno da sonda em m.

v é a velocidade do fluido no tubo de processo em m/s.

ρ é a massa específica do material da sonda em kg/m^3 .

2.3.2 Pré-condicionamento

O pré-condicionamento possibilita ajustar pressão ou temperatura de forma a otimizar o volume transportado de amostra e garantir o estado físico adequado para manutenção da composição. Em algumas unidades de processamento, devido à natureza do processo, pode haver a liberação de contaminantes na forma de líquidos, aerossóis ou espumas (glicol, aminas, óleos, etc.). Nestes casos, a inclusão de filtração ou coalescimento no pré-condicionamento preserva o funcionamento de dispositivos tais como válvulas redutoras de pressão (ISO 10715, 1997). Deve-se avaliar a possibilidade de saturação em curto prazo do elemento filtrante, e por consequência, a interrupção do fluxo de amostra, bem como o impacto do acréscimo de volumes no sistema. Nos sistemas com by-pass de amostras, o filtro deve ser instalado, quando viável, na etapa final de condicionamento onde o fluxo por ele é apenas uma pequena fração do volume transportado.

Para o sistema de amostragem objeto deste estudo as principais funções de pré-condicionamento são a filtração e o ajuste de pressão e a conservação da composição da amostra. O pré-condicionamento de pressão assume três configurações distintas em função da forma de se manter a eficiência do sistema ou a representatividade da amostra.

a) Amostras gasosas sob alta pressão. A redução de pressão é a principal consideração para otimização do sistema, pois minimiza o volume de fluido no sistema e, por consequência, o tempo de transporte. Além disso, reduz os riscos inerentes ao deslocamento de produtos tóxicos e inflamáveis sobre alta pressão. Uma válvula reguladora permite ajustar e manter constante a pressão em valores baixos tais como 1 a 3 kgf/cm², suficiente para alimentar as etapas posteriores do sistema até o instrumento analítico. O abaixamento de temperatura pelo efeito Joule-Thomson deve ser quantificado para verificação da integridade da amostra, isto é, se a temperatura do fluido não atingiu o ponto de orvalho (WATERS, 2013).

A redução de temperatura na saída da válvula reguladora de pressão pode ser compensada empregando-se válvulas com aquecimento especialmente projetadas para transferir calor para a amostra gasosa (CLEVETT, 1986). A Figura 05 apresenta uma válvula reguladora de pressão com aquecimento elétrico na câmara de saída de baixa de pressão. Há também válvulas com aquecimento a vapor.

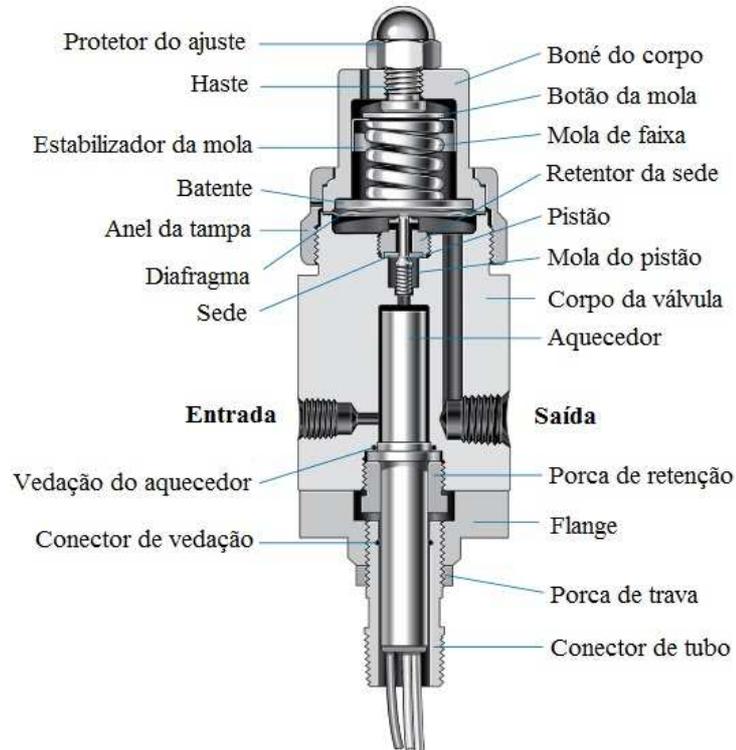


Figura 05 – Diagrama de uma válvula reguladora de pressão com aquecimento elétrico. (Swagelok, MS-02-230, R10, Pressure Regulators - K Series, 2016)

A determinação da variação de temperatura devida ao efeito Joule-Thomson em uma válvula redutora de pressão considera o processo de expansão isoentálpico. No caso de amostras de hidrocarbonetos que fazem parte deste estudo, são tipicamente utilizadas as equações de estado de Peng-Robinson (MPMS-14, 2006), (DUSTMAN, 2005). O efeito Joule-Thomson apresenta uma proporção de aproximadamente $5\text{ °C} / 1\text{ MPa}$ (ASTM D 5 503, 2003; ISO 10715, 1997).

Válvulas redutoras de pressão projetadas especialmente para amostragem de hidrocarbonetos incorporam um filtro de membrana para separação de aerossóis e gotículas líquidas, o dispositivo de aquecimento e um compartimento para isolamento térmico, conforme a Figura 06.

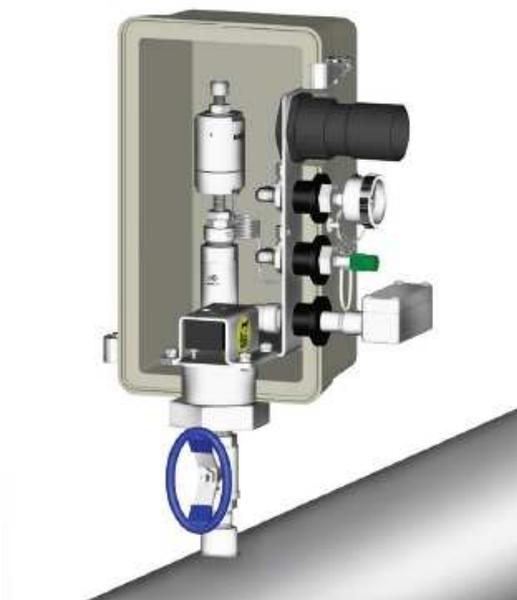


Figura 06 – Válvula reguladora de pressão com aquecimento elétrico acondicionada em compartimento isolado termicamente.
(A+ Corporation, catálogo técnico Analytically Correct Engineered Systems Model 530 Probe Regulator, 2016)

b) Amostras líquidas próximas do ponto de bolha. Estas amostras podem sofrer alterações graduais de pressão e temperatura no sistema de amostragem em especial na captação ou ao longo do tubo de transporte. O fracionamento ocorre porque os componentes leves entram em ebulição antes dos pesados. O sintoma usual para fracionamento de amostras no sistema de amostragem é medida analítica alternada ora com altas concentrações dos componentes leves, ora com altas concentrações dos componentes pesados, descaracterizando a representatividade das medições (WATERS, 2013).

O fracionamento da amostra devido à evaporação pode ser evitado pelo aumento da pressão ou a redução da temperatura no sistema. Estas soluções devem ser avaliadas quanto à viabilidade técnica e econômica. Nos casos onde tais soluções não sejam viáveis, há uma terceira possibilidade que é a vaporização flash da amostra, onde esta é vaporizada quase que instantaneamente em um dispositivo especial. Este dispositivo é chamado válvula vaporizadora de amostras (CLEVETT, 1986).

A válvula vaporizadora é um equipamento simples projetado para promover a vaporização instantânea de uma amostra líquida. É formada por duas seções principais:

A primeira secção é a “parte fria”, onde a amostra líquida, a uma pressão acima de sua pressão de vapor, é admitida e passa por um orifício calibrado o qual reduz repentinamente a pressão provocando a evaporação completa do fluido.

A segunda secção possui uma câmara de expansão para acomodar o volume vaporizado a uma pressão suficientemente baixa para evitar a condensação. Em adição à relação pressão – temperatura, o calor latente de vaporização do líquido é fornecido por uma resistência de aquecimento posicionada na região espacial do spray para proporcionar um bom fluxo de calor. Uma conexão de saída permite que o vapor seja encaminhado via tubo para o instrumento analítico. Para compensar o resfriamento devido ao efeito Joule Thomson, a válvula possui uma resistência elétrica incorporada a esta seção. A potência elétrica pode ser ajustada por um circuito de controle de temperatura possibilitando assim fornecer calor extra, se necessário, para evitar o ponto de orvalho da amostra. Assim, esta secção é a “parte quente” da válvula.

Uma gaxeta de material isolante térmico é inserida entre as duas seções para evitar que o calor gerado na secção quente possa ser transferido para a secção fria da válvula.

A válvula vaporizadora pode possuir uma válvula auxiliar de alívio de pressão para o caso de haver uma interrupção brusca da vazão de saída. A Figura 7 ilustra uma válvula vaporizadora de amostras. As Figuras 8 e 9 mostram uma válvula vaporizadora comercial com controle de temperatura.

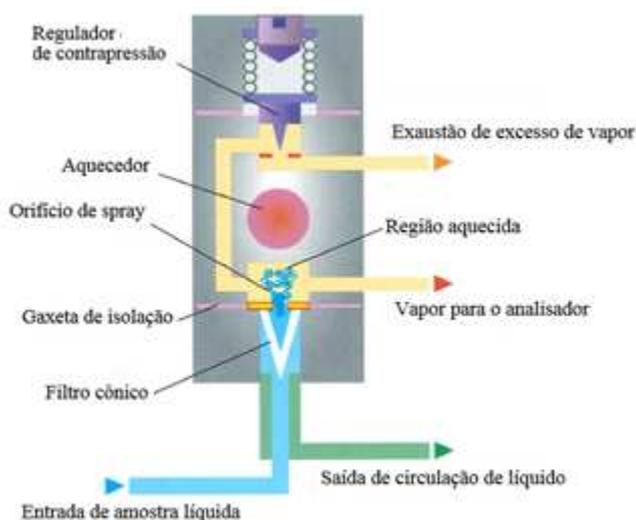


Figura 7 – Diagrama ilustrativo de uma válvula vaporizadora. (WATERS, 2013)

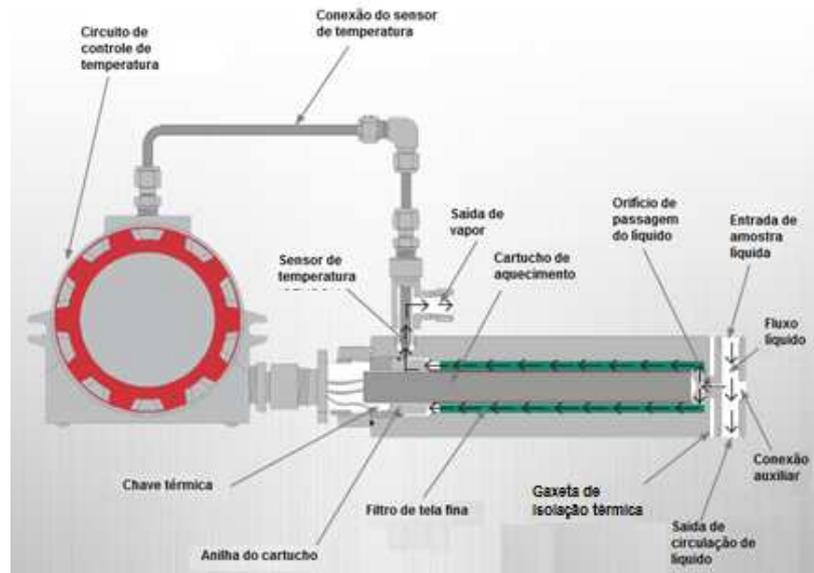


Figura 8 – Esquema construtivo de uma válvula vaporizadora.
(Catálogo técnico Genie GV Vaporizer, 2012)

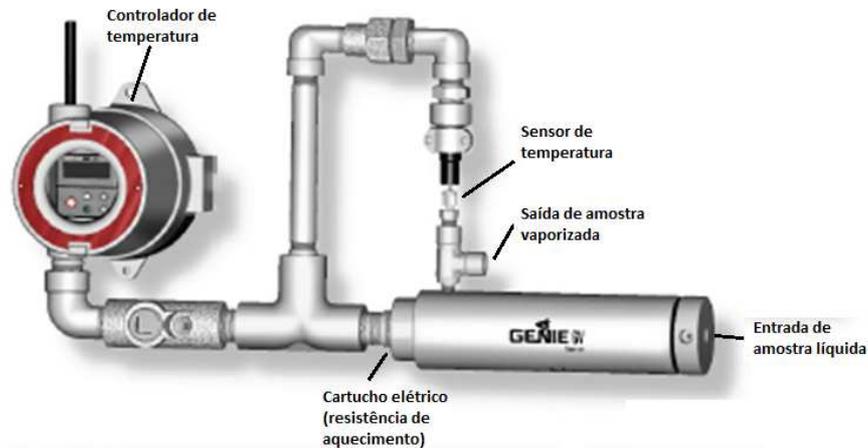


Figura 9 – Válvula vaporizadora.
(Catálogo técnico Genie GV Vaporizer, 2012)

A especificação da válvula vaporizadora compreende o dimensionamento do orifício de “quebra” de pressão e a potência de aquecimento necessário manter a amostra na fase vapor (WATERS, 2013).

c) Amostras líquidas sem risco de atingir o ponto de bolha. O pré-condicionamento não é imprescindível para amostras líquidas sem risco de

vaporização no sistema, exceto para os casos em que seja necessário filtrar a amostra. Usualmente o emprego de uma malha de circulação rápida ou “by-pass” ou “fast loop” é suficiente quando a amostra contém pequenas quantidades de sólidos em suspensão ou emulsões.

2.3.3 Transporte da Amostra

O transporte da amostra em regime turbulento é recomendável para obtenção de resposta mais rápida do sistema e minimizar a deposição de sedimentos no tubo, mas não é praticável para todas as aplicações. Regimes turbulentos em amostras gasosas são menos prováveis exceto em tubulações sob alta pressão. Um tubo de maior diâmetro resulta em regime com maior turbulência do que um tubo de menor diâmetro considerando a mesma velocidade em ambas, porém com vazão maior (WATERS, 2013).

As evoluções de pressão e temperatura no percurso de transporte devem ser avaliadas quanto à perda de carga e conservação de fase. A determinação da perda de carga no tubo, acessórios e equipamentos permite avaliar se a vazão resultante em função da pressão diferencial disponível no processo é suficiente para atender ao tempo espacial e se processa em regime turbulento. E, a partir dos valores de pressão e temperatura encontrados ao longo do transporte, é possível avaliar a conservação de fase, utilizando-se as equações de estado de Peng-Robinson.

O volume contido no tubo de transporte deve ser minimizado para adequar o tempo espacial. Amostras gasosas devem, sempre que possível, ser mantidas em pressões reduzidas para redução do volume deslocado.

2.3.4 Condicionamento

O condicionamento é a etapa final de tratamento da amostra para compatibilizar suas grandezas físicas, principalmente pressão e temperatura. Teores de umidade, componentes corrosivos e concentração de materiais particulados, se presentes, devem ser mantidos dentro dos limites operacionais do instrumento

analítico. Os equipamentos usuais para condicionamento das variáveis citadas são apresentados no Quadro 04.

Quadro 04 – Equipamentos para condicionamento de amostras. Adaptado pelo autor a partir de CLEVETT, 1986, SHERMAN, 2002 e WATERS, 2013.

Variável	Equipamento	Função
Pressão	Válvula reguladora de pressão	Reduzir e estabilizar a pressão em um valor ótimo para o funcionamento do instrumento analítico.
	Válvula reguladora de contra pressão “back pressure”	Estabilizar a pressão a jusante do instrumento analítico.
	Válvulas de segurança ou de alívio	Proteger o sistema contra sobre pressão.
	Manômetros	Indicar a pressão nas etapas do sistema. Devem ser preferencialmente instalados em pontos do sistema de forma a não aumentar o tempo espacial tais como em segmentos de by-pass ou a jusante dos instrumentos analíticos.
Temperatura	Resfriadores a água, tipo compressor, Peltier e Vortex	Reduzir a temperatura da amostra, para adequá-la ao instrumento e para evitar o ponto de orvalho.
	Aquecedores elétricos e a vapor.	Aquecer a amostra, principalmente para evitar o ponto de bolha da amostra.
Fluxo	Válvulas de agulha	Ajustar fluxos dentro da amplitude de operação dos instrumentos analíticos e dos sistemas de amostragem.
	Válvulas seletoras	Direcionar os fluxos de amostra, padrões de calibração e fluidos de limpeza pelos instrumentos analíticos e os sistemas de amostragem.
	Válvulas unidirecionais	Evitar o fluxo reverso de fluido pelo sistema.
Umidade	Secadores tipo compressor, Peltier e Vortex	Remover a umidade da amostra a fim de evitar problemas de corrosão, reatividade ou ajustar a referência desta variável para base seca.
Corrosividade	Neutralizadores físicos e químicos	Reduzir a corrosividade da amostra.
Materiais particulados	Filtros e separadores inerciais	Reduzir a carga de particulados da amostra seja em concentração ou granulometria, de forma a garantir o funcionamento do instrumento analítico e evitar alterações de fluxo (entupimentos).

Com relação ao condicionamento de pressão, os principais cuidados são mencionados no item de pré-condicionamento.

O condicionamento de temperatura para equipamentos tais como válvulas redutoras de pressão e gabinetes devem ser dimensionado para efetivamente manter a (s) temperatura (s) de controle.

Gabinetes para condicionamento térmico de componentes do sistema de amostragem são usualmente caixas com dimensões comprimento x largura x altura padronizadas para acomodar válvulas, manômetros, filtros, etc. Placas de materiais termicamente isolantes são anexadas às paredes internas da caixa e uma fonte de calor é instalada para fornecer o calor necessário. As estimativas de potências de aquecimento necessárias podem ser calculadas conforme descrito nos parágrafos a seguir. As equações foram formuladas baseadas em BERGMAN, 2012; ROSA, 2016 e WATERS, 2013.

No gabinete de condicionamento de amostras, o fluxo de calor pode ser determinado através da soma dos fluxos de calor pelas paredes planas da caixa que compõe o gabinete. O fluxo de calor por paredes planas pode ser calculado pela Equação 03.

$$\dot{q} = \frac{k A}{l} \Delta T \quad (03)$$

sendo

q o fluxo de calor em W.

k a condutividade térmica do material em W/mK.

A a área da superfície plana da parede em m.

l a espessura da parede em m.

ΔT a diferença de temperatura entre exterior e interior do gabinete em K.

O fluxo de calor convectivo no gabinete é calculado a partir da Equação 04.

$$\dot{q} = h A (T_e - T_\infty) \quad (04)$$

em que

q é o fluxo de calor em W .

h é o coeficiente de transferência de calor ou coeficiente de película em W/m^2K .

A é a área da superfície da parede em m .

T_e é a temperatura da superfície externa da parede em K .

T_∞ é a temperatura da camada limite (ar ambiente) K .

O coeficiente de transferência de calor é determinado conforme a Equação 05.

$$h = \frac{k N_u}{l} \quad (05)$$

sendo

h o coeficiente de transferência de calor ou coeficiente de película em W/m^2K .

k a condutividade térmica do material do material em W/mK .

N_u o número de Nusselt, adimensional.

l o comprimento da parede em m .

O número de Nusselt é função dos números de Reynolds e Prandtl para escoamentos forçados, podendo ser expresso conforme a Equação 06 para $Re < 5 \cdot 10^5$.

$$N_u = 0,664 Re_l^{1/2} Pr^{1/3} \quad (06)$$

Em que

N_u é o número de Nusselt, adimensional.

Re_l é o número de Reynolds laminar, adimensional.

Pr é o número de Prandtl, adimensional.

A tabela de propriedades físicas para o ar atmosférico apresentada no Anexo A contém os números de Prandtl.

O número de Reynolds em superfície plana é dado pela Equação 07.

$$Re = \frac{v l}{\vartheta} \quad (07)$$

sendo

Re o número de Reynolds, adimensional.

v a velocidade do ar em m/s.

l o comprimento da parede em m.

ϑ a viscosidade cinemática do ar em m^2/s .

Na válvula redutora de pressão, o fluxo de calor necessário para compensar a perda pelo efeito Joule-Thomson é apresentado na Equação 08.

$$\dot{q} = \dot{m} (C_{p_e} T_e - C_{p_s} T_s) \quad (08)$$

em que

q é o fluxo de calor em W.

m é a vazão mássica em kg/s.

C_{p_e} é o calor específico a pressão constante na pressão de entrada da válvula em kJ/kgK.

T_e é a temperatura na entrada da válvula em K.

C_{p_s} é o calor específico a pressão constante na pressão de saída da válvula em kJ/kgK.

T_s é a temperatura na saída da válvula em K.

O fluxo de calor convectivo através do corpo cilíndrico da válvula é determinado pela Equação 09.

$$\dot{q} = h A(T_s - T_{\infty}) \quad (09)$$

sendo

q o fluxo de calor em W.

- h o coeficiente de transferência de calor ou coeficiente de película em W/m^2K .
- A a área da superfície cilíndrica da válvula em m.
- T_s a temperatura da superfície da válvula em K.
- T_∞ a temperatura da camada limite (ar ambiente) K.

O fluxo de calor por condução através do corpo cilíndrico da válvula é determinado pela Equação 10.

$$\dot{q} = \frac{k 2 \pi l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} 1(T_e - T_i) \quad (10)$$

em que

- q é o fluxo de calor em W.
- k é a condutividade térmica do material da válvula em W/mK .
- π é a constante matemática “pi” e equivale a 3,14927.
- l é o comprimento do cilindro (corpo da válvula) em m.
- r_2 é raio externo do cilindro (corpo da válvula) em m.
- R_1 é raio interno do cilindro (corpo da válvula) em m.
- T_e é a temperatura externa da superfície da válvula em K.
- T_i é a temperatura interna da superfície da válvula em K.

2.3.5 Descarte

Projetos de sistemas devem cuidar do descarte dos fluxos de amostra encaminhado para o instrumento analítico e dos circuitos de by-pass, se houverem. Preferencialmente, as amostras devem retornar para o processo (COHN, 2006). Descartes para a atmosfera devem ser evitados (ISO 10715, 1997).

Geralmente os instrumentos analíticos funcionam com fluxos pequenos, da ordem de mL/min, e baixas pressões. O descarte da amostra poderá ser efetuado para um ponto do processo onde a pressão seja menor que a pressão na saída do instrumento, para tubo de tocha ou para a atmosfera, preferencialmente nesta

ordem. Descartes de amostras para a atmosfera devem ser evitados, ficando limitados somente aos casos onde a natureza do método analítico instrumental exija a exaustão em contrapressão. Ainda assim é necessário projetar o descarte para que não haja riscos de incêndio e intoxicação no local. Fatores como dificuldade de dispersão dos gases, explosividade e toxicidade podem até mesmo inviabilizar a aplicação analítica em linha (nota do autor).

Fluxos de amostras circulantes em sistemas de by-pass devem ser reencaminhados para o processo.

Os mesmos cuidados observados para o condicionamento no transporte de amostra devem ser adotados para o descarte da amostra, especialmente a fim de evitar condensação (ASTM D 5502, 2012; ISO 10715, 1997; WATERS, 2013).

2.3.6 Determinação de tempos espaciais para os componentes do sistema

Uma amostra em sistema de análise, mesmo perfeitamente representativa, irá apresentar um tempo de atraso entre a captação no processo e a admissão no analisador. Este tempo deve ser minimizado para aplicações analíticas em controle aberto ou fechado (CLEVETT, 1986).

Tempos de transporte compatíveis para aceite de desempenho do sistema devem ficar compreendidos entre um a dois minutos (ASTM D 7278, 2016).

O tempo transporte, ou tempo de espacial, é determinado pela razão entre o volume contido no componente do sistema e a vazão pelo componente conforme a Equação 11.

$$t = \frac{V}{Q_v} \quad (11)$$

sendo

t o tempo espacial em s.

V o volume contido no componente em L.

Q_v a vazão volumétrica em L/s.

Atrasos adicionais, conhecidos como atrasos de primeira ordem, ocorrem devido a mistura exponencial da amostra nos equipamentos de condicionamento e

no tubo (CLEVETT, 1986).

Componentes do sistema tais como filtros, válvulas, separadores e medidores possuem geometrias volumétricas com características de função de transferência de primeira ordem, tal como tanques (WATERS, 2013; CLEVETT, 1986), conforme ilustrado na Figura 10.

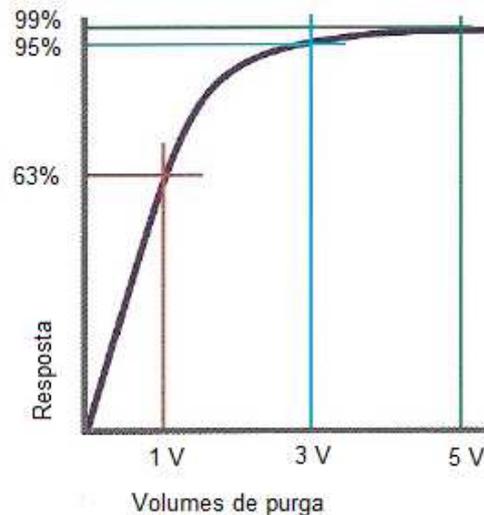


Figura 10 – Resposta de um volume de mistura a um degrau de mudança. (WATERS, 2013)

O tempo espacial para componentes com resposta de primeira ordem deve ser correspondente a três vezes seu volume a fim de obter-se uma resposta de 95% a um degrau de mudança de composição da amostra em sua entrada (ASTM D 7278, 2016; WATERS, 2013; CLEVETT, 1986), conforme a Equação 12.

$$t_m = 3 \frac{V}{Q_v} \quad (12)$$

em que

t_m é o tempo espacial do componente com volume de mistura em s.

V é o volume contido no componente em L.

Q_v é a vazão volumétrica em L/s.

WATERS, 2013 (apud SHERMAN, 2002) apresenta a definição do volume de purga em função da relação comprimento / diâmetro (l / D). Esta referência é

baseada em um volume de mistura não-ideal, cuja característica é uma rápida resposta inicial seguida por um longo tempo com desvio residual. A Tabela 02 apresenta o critério proposto.

Tabela 02 – Critério l/D para determinação de volume de purga para tubulações. WATERS, 2013.

Relação comprimento / diâmetro	Volume de purga
> 10	1 x Volume do tubo
7 - 10	2 x Volume do tubo
4 - 6	3 x Volume do tubo
2 - 3	4 x Volume do tubo

A ASTM D 7278 determina que o volume de purga é função do regime de fluxo pelo tubo. Regimes laminares ou de transição com $Re < 4000$, implicam em um volume de purga de três vezes o volume do tubo. Regimes turbulentos assumem volume de purga igual ao volume do tubo, conforme demonstrado na Tabela 03.

Tabela 03 – Critério Re para determinação de volume de purga para tubulações. ASTM D 7278, 2016.

Regime de fluxo no tubo	Volume de purga
Laminar	3 x Volume do tubo
Turbulento	1 x Volume do tubo

A validação de desempenho conforme o padrão ASTM, considera que o tempo de resposta do sistema completo de análise, formado pelo sistema de amostragem e o analisador, é determinado quando se observa uma mudança igual a 99,5 % no resultado do analisador (ASTM D 3764, 2015).

No caso de amostras gasosas, deve-se atentar para que a vazão expressa esteja corrigida para a condição de operação do componente, ou seja, que esteja referenciada às mesmas pressão e temperatura de operação. Diagramas de engenharia de sistemas de amostragem frequentemente indicam as vazões nos pontos próximos ao analisador, os quais podem não necessariamente estar nas

mesmas condições de operação do componente cujo tempo espacial se deseja determinar. A Figura 11 representa um diagrama de engenharia típico onde a vazão está referenciada ao rotâmetro localizado próximo ao analisador. A determinação do tempo espacial para o filtro é apresentada na Equação 13 (WATERS, 2013).

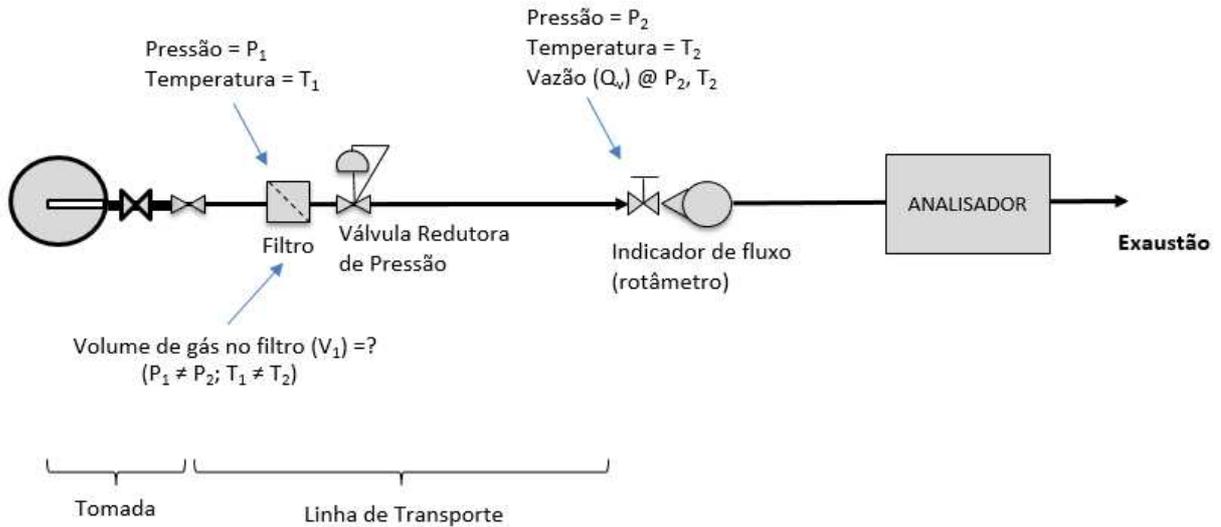


Figura 11 – Diagrama típico de um sistema de amostragem. (autor)

$$t_f = \frac{V}{Q_v} \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

em que

t_f é o tempo espacial do filtro em s.

V é o volume dimensional do filtro em L.

Q_v é a vazão volumétrica indicada no rotâmetro em L/s.

P_1 é a pressão no filtro em kgf/cm^2 .

P_2 é a pressão no rotâmetro em kgf/cm^2 .

T_1 é a temperatura no filtro em $^{\circ}\text{C}$.

T_2 é a temperatura no rotâmetro em $^{\circ}\text{C}$.

2.3.7 Determinação das perdas de carga

O conhecimento da perda de carga pelo sistema possibilita avaliar se o

dimensionamento dos componentes é adequado de forma a atender as premissas de projeto. É aplicável a todos os componentes que apresentam restrição ao fluxo.

A determinação da perda de carga é feita utilizando-se a Equação de Darcy-Weisbach, apresentada pela Equação 14 (MORAES Jr., 2011).

$$\Delta P = \frac{f l \rho v^2}{2D} \quad (14)$$

sendo

ΔP a queda de pressão em Pa.

f o fator de fricção de Moody, adimensional.

l o comprimento do tubo em m.

ρ a massa específica do fluido em kg/m^3 .

v a velocidade média do fluido em m/s.

D o diâmetro interno do tubo em m.

O fator de fricção para regimes laminares é dado pela Equação 15 (MORAES JR., 2011).

$$f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (15)$$

em que

f é o fator de fricção de Moody, adimensional.

Re é o número de Reynolds.

Em regimes turbulentos, o fator de fricção pode ser calculado a partir da Equação 16 desenvolvida por Jain (ANDRADE, 2001; WATERS, 2013).

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 1,14 - 2 \log_{10} \left(\frac{\epsilon}{D'} + \frac{21,25}{\text{Re}^{0,9}} \right) \quad (16)$$

sendo

f o fator de fricção de Moody, adimensional.

- ϵ a rugosidade absoluta em mm.
- D' o diâmetro interno do tubo em mm.
- Re o número de Reynolds, adimensional.

Valor médio de rugosidade absoluta de tubing de aço inox é de 0,0015 mm e para tubos “pipe” é de 0,05 mm (WATERS, 2013).

O número de Reynolds é determinado conforme a Equação 17 (MORAES JR., 2011).

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu} \quad (17)$$

em que

- Re é o número de Reynolds, adimensional.
- D é o diâmetro interno do tubo em m.
- v é a velocidade média do fluido em m/s.
- ρ é a massa específica em kg/m^3 .
- μ é a viscosidade dinâmica ou absoluta em $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$.

Em fluidos compressíveis (massa específica variável) o número de Mach (N_{Ma}), razão entre a velocidade do fluido (v) e a velocidade do som ($v_{sônica}$) nas mesmas condições determina se pode-se utilizar a Equação de Darcy-Weisbach. Se $v < v_{sônica}$ o escoamento é subsônico, se $v > v_{sônica}$ é supersônico e se $v \equiv v_{sônica}$ o escoamento é transônico ou sônico. Se $N_{Ma} \leq 0,3$, o fluido é considerado incompressível pois a variação de massa específica é menor que 5%. A velocidade do som (velocidade sônica) de um gás em m/s máxima atingida em um tubo, é dada pela Equação 18 (MORAES JR., 2011).

$$v_{sônica} = 91,212 \left(\frac{Z K T}{M} \right)^{0,5} \quad (18)$$

sendo

- Z o fator de compressibilidade, adimensional.

- K a relação entre os calores específicos a pressão e a volume constante, adimensional.
- T a temperatura em Kelvin.
- M a massa molar em g/mol.

2.3.8 Resolução de Equações de Estado

A resolução das equações de Peng-Robinson para determinação de estado e gradientes de temperatura (efeito Joule-Thomson) é um processo iterativo simplificado utilizando-se softwares de simulação de processos tais como Hysis, PetroSim e DWSIM. Neste trabalho foi utilizado o DWSIM por ser um software de plataforma aberta sem licença para instalação. O Anexo B contém as equações adotadas pelo DWSIM.

2.3.9 Materiais – compatibilidade química

Os materiais em contato com a amostra devem possuir boa compatibilidade química. Aço carbono não é adequado para uso em gás natural devido a efeitos de corrosão e pela sua porosidade relativamente alta. Aços inox com composições CrNi 18 10 (AISI 321) e CrMo 17 12 (AISI 444) são aplicáveis por apresentar compatibilidade inclusive para amostras contendo água (ISO 10715, 1997).

Aço inox 316L é um padrão para uso em instrumentação industrial com menor custo (nota do autor) e com compatibilidade adequada (Cole-Parmer, 2016).

Tubos de titânio, Hastelloy ou com revestimento interno em vidro também possuem compatibilidade (ISO 10715, 1997), mas ficam limitados a sistemas de amostragem manual para coleta de amostras em cilindros para análise em laboratório devido ao alto custo.

Preferencialmente, deve-se utilizar o mesmo metal em todos os componentes do sistema de amostragem a fim de evitar corrosão bimetálica.

2.3.10 Fluxograma consolidado para verificação de etapas de projeto

Com base na revisão bibliográfica realizada, foi elaborada uma lista de verificação apresentada no Quadro 05, consolidando os critérios de avaliação do sistema de amostragem.

Quadro 05 – Lista de verificação de sistemas de amostragem. Elaborado pelo autor a partir da revisão bibliográfica.

Captção e Pré-condicionamento		
Item de verificação	Referência	Determinação
A captação deve ocorrer em um fluxo desenvolvido, pouco turbulento.	ASTM D 5503	MORAES JR. 2011
Fluxo laminar no ponto de amostragem deve ser evitado.	ISO 10715	WATERS 2013 IEC 61831
A extremidade da sonda deve ser posicionada na seção do terço central do tubo.	ASTM D 5503 ISO 10715	Documentos de projeto
Amostragem em com o fluido já separado em duas fases deve ser evitada.	WATERS 2013	DWSIM PETROSIM
Posicionamento da tomada de amostra no tubo de processo em função da presença de elementos geradores de distúrbio de fluxo.	Trecho reto mínimo com 5D.	ASTM D 5503
	Trecho reto mínimo 20D.	ISO 10715
Captção sem sólidos ou arraste de líquidos.	ISO 10715	*
Filtração parcial por velocidade terminal.	WATERS 2013	WATERS 2013 MORAES JR. 2011
Filtração mecânica ou coalescimento.	WATERS 2013	Em função da condição operacional do fluido no processo
Tempo espacial.	WATERS 2013 ASTM D 7278	WATERS 2013 MORAES JR. 2011
Vibrações induzidas por vórtices.	ASTM D 5503 ISO 10715	WATERS 2013 IEC 61831
Redução de pressão; Efeito Joule-Thomson.	ASTM D 5503 ISO 10715	DWSIM PETROSIM

Transporte		
Item de verificação	Referência	Determinação
Fluxo preferencialmente turbulento.	WATERS 2013	MORAES JR. 2011
Perda de carga.	ASTM D 5503	
Tempo espacial.	ISO 10715 WATERS 2013	WATERS 2013 IEC 61831
Conservação de fase. A amostra deve ser mantida ao menos 10 °C acima de seu ponto de orvalho.	ASTM D 5503 ISO 10715 WATERS 2013	DWSIM PETROSIM BERGMAN 2012 ROSA, 2016
Redução de pressão e volume, se possível (segurança).	ASTM D 5503 ISO 10715 WATERS 2013	MORAES JR. 2011 WATERS 2013

continua

Quadro 05 – Lista de verificação de sistemas de amostragem (continuação).

Condicionamento		
Item de verificação	Referência	Determinação
Filtração final: avaliar necessidade.	ASTM D 5503 ISO 10715 WATERS 2013 CLEVETT 1986	WATERS 2013 CLEVETT 1986
Ajuste final de pressão: avaliar necessidade.		MORAES JR. 2011
Tempo espacial dos componentes (filtros, válvulas redutoras de pressão, separadores, etc.).		WATERS 2013 IEC 61831
Conservação de fase. A amostra deve ser mantida ao menos 10 °C acima de seu ponto de orvalho.	ASTM D 5503 ISO 10715 WATERS 2013	DWSIM PETROSIM BERGMAN 2012 ROSA, 2016
Descarte		
Item de verificação	Referência	Determinação
Descarte de amostra de by-pass e de condicionamento: reaproveitamento para processo.	ASTM D 5503 ISO 10715	Documentos de projeto
Descarte de amostra para atmosfera: limitada ao método do analisador.	WATERS 2013 CLEVETT 1986	Documentos de projeto
Perda de carga.	ASTM D 5503 ISO 10715 WATERS 2013	MORAES JR. 2011 WATERS 2013 IEC 61831
Conservação de fase.	ASTM D 5503 ISO 10715 WATERS 2013	DWSIM PETROSIM
Materiais		
Item de verificação	Referência	Determinação
Compatibilidade química dos materiais.	ISO 10715 Cole-Parmer 2016	Documentos de projeto
Classe de pressão dos equipamentos e materiais do sistema.	Manuais e catálogos dos fabricantes	Documentos de projeto

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para o presente estudo, utilizou-se uma proposta de instalação para análise em uma Unidade de Processamento de Gás Natural, apresentada para apreciação técnica. O critério para recebimento de propostas durante a fase de projetos da referida Unidade foi o conceito “Turn-key”, onde entende-se que o fornecedor de equipamentos ou sistemas é detentor do conhecimento técnico para a realização do empreendimento, desonerando o cliente da mobilização de recursos próprios para execução do projeto; neste caso o dimensionamento do sistema de análise.

A base fornecida para a elaboração das propostas especificou os requisitos mínimos de desempenho, sendo eles o tempo de análise total do sistema, a exatidão requerida para os resultados e uma indicação para a localização da tomada da amostra no processo.

A exatidão dos resultados foi referenciada à repetibilidade da norma de análise cromatográfica ASTM D 1945, 2014 para gás natural e a norma de validação de analisadores ASTM D 3764, 2015.

O tempo total de análise, ou seja, o tempo de atraso permissível entre a captação da amostra na tomada de processo e a expressão do resultado da análise, foi especificado em quinze minutos, sendo cinco para a análise cromatográfica e dez para o sistema de amostragem. Este critério abriu exceção à norma ASTM D 7278 por entender-se que a frequência de análises a cada dois minutos, conforme recomenda a norma, estaria superdimensionada para a aplicação em questão.

O ponto de captação no processo é em um tubo de 12”, em trecho em elevação a qual liga os coletores de condensado do gás e o vaso resfriador a propano. O gás é proveniente dos campos de Merluza e Lagosta. A Figura 12 mostra o ponto de captação de amostra.

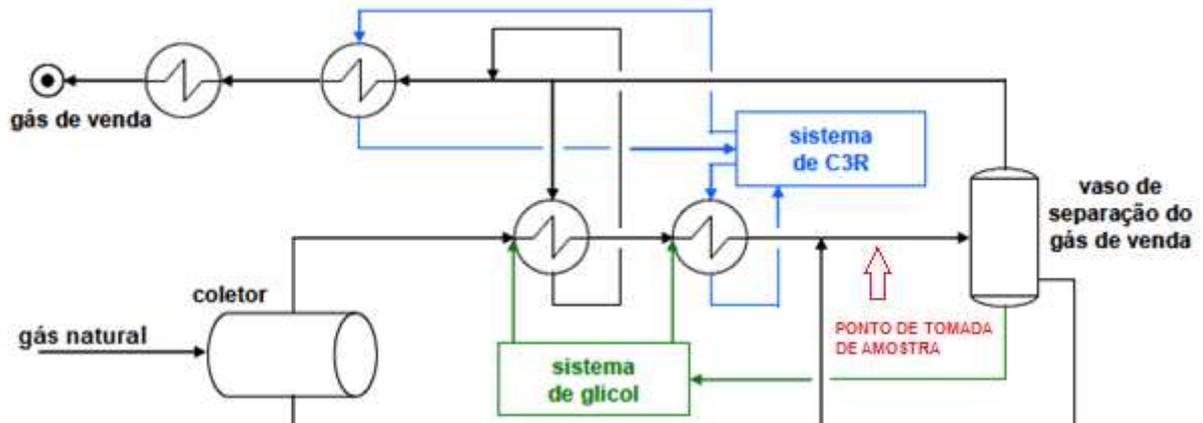


Figura 12 – Fluxograma de processo com detalhe do ponto de captação de amostra. (Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2006)

3.1 O Sistema de Amostragem Proposto

Para o caso em estudo, a análise do gás natural de uma UPGN instalada em Cubatão, São Paulo, foi concebido um projeto conforme a representação esquemática da Figura 13. A composição média do gás é apresentada na Tabela 01.

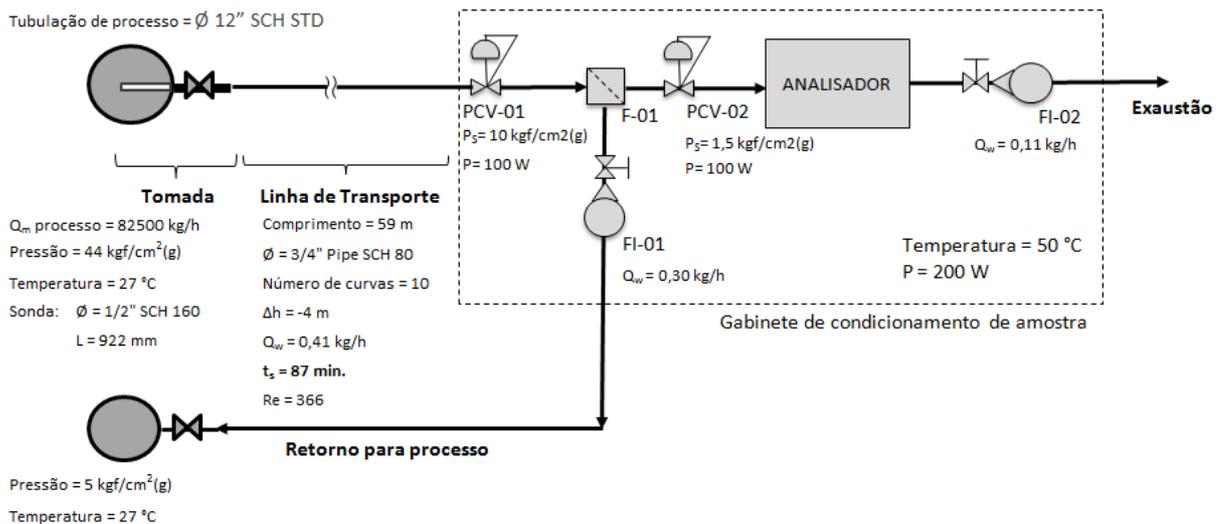


Figura 13 – Diagrama do sistema de amostragem proposto. (Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2006)

Tabela 01 – Composição típica do gás natural. Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2006

Componente	Concentração (%mol)
H ₂ O	0,08
N ₂	0,94
CO ₂	0,46
H ₂ S	-
Metano	87,33
Etano	6,49
Propano	2,80
I-butano	0,49
N-butano	0,75
I-pentano	0,24
N-pentano	0,16
Hexano	0,17
Heptano	0,07
Octano	0,02
Nonano	-

A captação de amostra é feita por sonda inserida diretamente no tubo de processo conforme detalhado na Figuras 14. A Figura 15 mostra uma sonda instalada no processo.

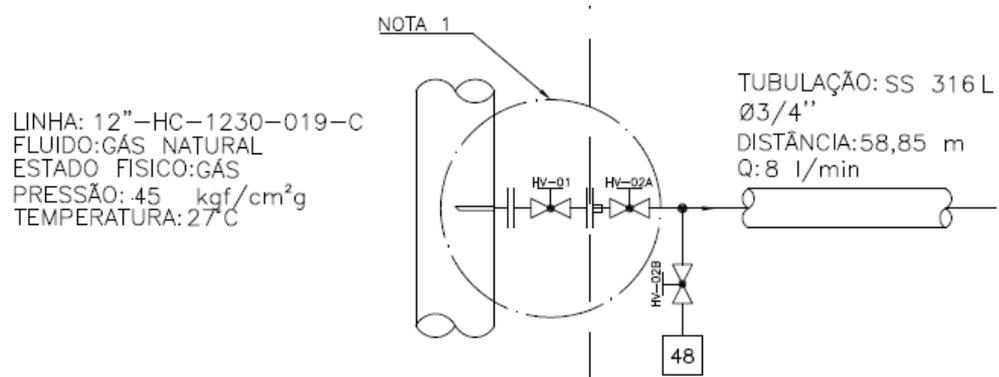


Figura 14 – Diagrama de engenharia da captação de amostra.
(Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2006)



**Figura 15 – Exemplo de Sonda Instalada no Processo.
(Petrobras, 2016)**

A amostra é transportada em um arranjo tipo “fast loop” com “by-pass”. O transporte é feito na pressão de processo em tubulação sem isolamento de Φ 3/4", com comprimento de 59 m e vazão de 8 NL/min. A Figura 16 mostra uma instalação de transporte de amostra. Nela é possível ver a bandeja de suportes dos tubos, destacada com contorno em linhas amarelas.



**Figura 16 – Vista de uma bandeja de suportes de tubo de transporte de amostra.
(Petrobras, 2016)**

O retorno do “fast loop” é feito em tubulação de $\Phi 3/4$ ", com comprimento de 38 m e vazão de 7,8 NL/min. O ponto do processo possui pressão de 5,0 kgf/cm² a temperatura ambiente.

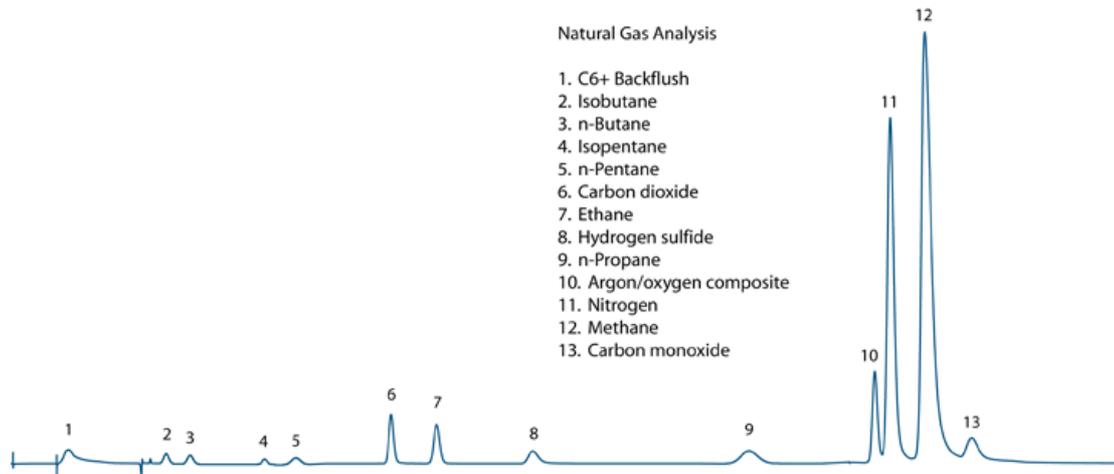
A proposta concebeu a instalação de um cromatógrafo em um “shelter” ou abrigo de analisador. O abrigo é uma estrutura metálica que contém o cromatógrafo, o sistema de condicionamento de amostra (SCA), os cilindros de gases de arraste e gases de calibração para o cromatógrafo e as caixas de interligações elétricas. Um abrigo metálico e um cromatógrafo são mostrados nas Figuras 17 e 18 respectivamente. A Figura 19 apresenta um cromatograma típico de análise de gás natural.



**Figura 17 – Estrutura de um abrigo.
(Petrobras, 2016)**



**Figura 18 – Cromatógrafo de processo para gás natural.
(Petrobras, 2016)**

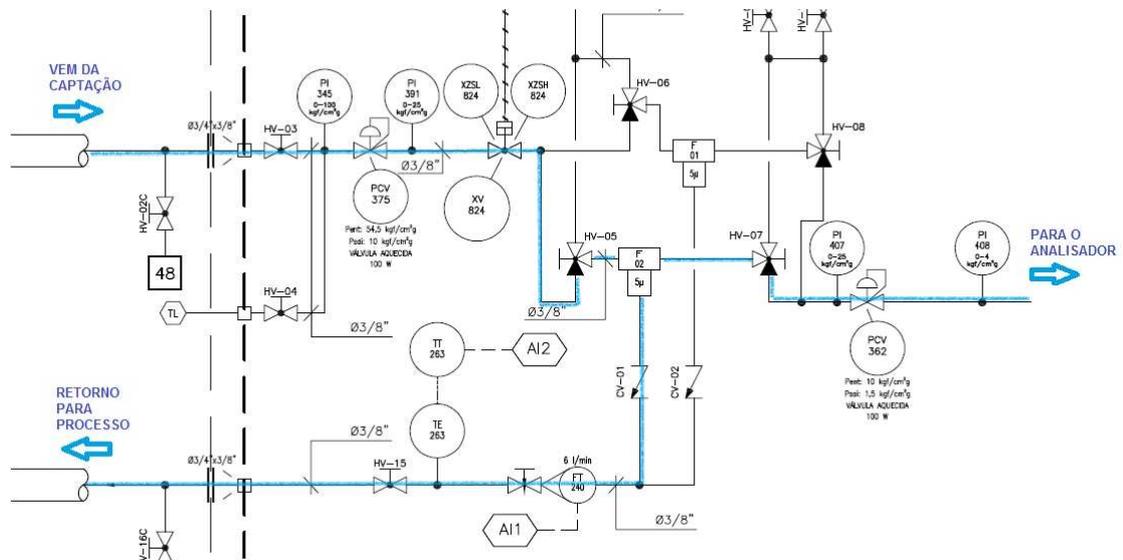


**Figura 19 – Cromatograma de uma análise de gás natural.
(Wasson - Ece Instrumentation, 2016)**

O cromatógrafo opera em fase gasosa e é configurado para determinar as concentrações de cada componente da amostra conforme determinado na Folha de Dados de Processo e apresentado na Tabela 04. A Folha de Dados de Instrumento contém as especificações do cromatógrafo, sendo as principais:

- a) Ciclo de análise: 5 minutos.
- b) Fluxo de amostra: 5 a 100 mL/min.
- c) Pressão de admissão de amostra: 35 a 200 kPa (0,36 a 2,0 kgf/cm²).

A amostra é condicionada em um gabinete termostático a 50 °C através de um aquecedor elétrico com potência de 200 W. A pressão é reduzida para 10 kgf/cm² e conduzida a um filtro de 5 µm com by-pass. A maior fração do fluxo não filtrado, cerca de 6 NL/min, é deslocada para um ponto de retorno no processo. A outra fração de fluxo é encaminhada para filtração final de 1 µm e passa por mais uma redução de pressão para 1,5 kgf/cm² para então ser introduzida no cromatógrafo. Cada etapa de redução de pressão recebe calor através de cartuchos elétricos resistivos acoplados nas válvulas com potência de 100W cada, conforme as Folhas de Dados de Instrumentação. A Figura 20 apresenta o diagrama de engenharia proposto para o condicionamento de amostra. Um gabinete de condicionamento de amostra é detalhado nas Figuras 21 e 22.



**Figura 20 - Diagrama de engenharia do condicionamento de amostra.
(Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2006)**



**Figura 21 - Gabinete típico de condicionamento de amostra.
(Petrobras, 2016)**



**Figura 22 – Detalhe de um aquecedor elétrico e do isolamento térmico em um gabinete de condicionamento de amostras.
(Petrobras, 2016)**

A amostra analisada no cromatógrafo é direcionada para exaustão na atmosfera com fluxo de 0,2 NL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aplicação da lista de verificação

A lista de verificação consolidada no presente trabalho foi utilizada para a avaliação do sistema inicialmente proposto e os resultados são apresentados no APÊNDICE.

4.1.1 Captação e Pré-condicionamento

4.1.1.1. Captação em fluxo desenvolvido, pouco turbulento.

O número de Reynolds calculado no tubo de processo é de cerca de $4,6 \cdot 10^6$. De acordo com a norma ASTM D 5503, é recomendável avaliar a possibilidade de deslocar o ponto de captação da amostra para um local com menor turbulência.

4.1.1.2. Extremidade da sonda na seção do terço central do tubo.

O diâmetro interno do tubo 12" é igual a 305 mm, portanto a região do terço central fica compreendida pelo intervalo de 102 a 203 mm.

O desenho dimensional de instalação da sonda, Figura 23, informa que o comprimento de inserção dentro do tubo de processo é igual a 138 mm, atendendo ao critério de verificação baseado nas normas ASTM D 5503 e ISO 10715.

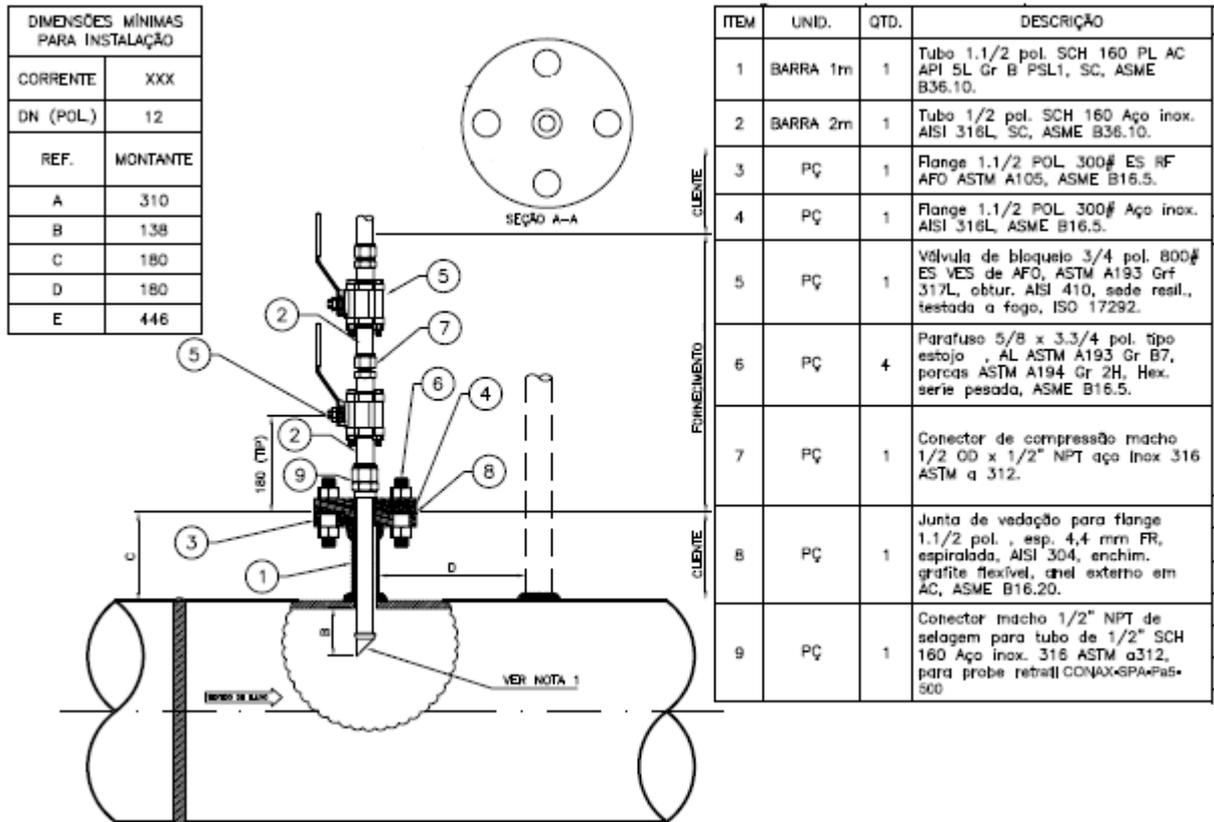


Figura 23 – Desenho dimensional de instalação da sonda.
(Petrobras - Projeto UPGN RPBC, 2008)

4.1.1.3. Amostragem com o fluido separado em duas fases deve ser evitada.

A Folha de Dados de processo da Unidade informa que a fração vapor em massa é igual a 1, desprezando eventuais resíduos de monoetilenoglicol.

4.1.1.4. Posicionamento da tomada de amostra no tubo de processo em função da presença de elementos geradores de distúrbio de fluxo.

O levantamento em campo permitiu constatar que o ponto da tomada atende ao critério de 5D, mas não atende o critério de 20D.

4.1.1.5. Captação sem sólidos ou arraste de líquidos.

A Folha de Dados de processo da Unidade não especifica a presença de sólidos. No entanto, em se mantendo o ponto de captação de amostra onde a a

turbulência é muito elevada, deve-se considerar a possibilidade de arrate de sólidos ou aerossóis.

4.1.1.6. Filtração parcial por velocidade terminal.

Em função da turbulência elevada no tubo de processo, a filtração por velocidade terminal pode auxiliar na redução do material arrastado para o sistema. Com base nas dimensões da sonda apresentadas na Figura 26 e, para a velocidade calculada na sonda, aplicando-se a Equação 01 a filtração de partículas assume o seguinte perfil:

Filtração de partículas de ferro com diâmetros maiores que 115 μm .

Filtração de partículas de água com diâmetros maiores que 328 μm .

4.1.1.7. Filtração mecânica ou coalescimento.

Conforme explanado no item 4.1.5, é recomendável a instalação de filtro para particulados e coalescedor antes da válvula reguladora de pressão.

4.1.1.8. Tempo espacial.

O tempo espacial calculado para a sonda é igual a 32 s. Considerando o exposto no item 4.1.1, a redução do tempo espacial em função da substituição da sonda por um tubo de menor diâmetro acarretaria na perda da filtração por velocidade terminal.

4.1.1.9. Vibrações induzidas por vórtices.

Conforme a Figura 26, o material do tubo da sonda é o aço inox 1/2" SCH 160. Suas especificações são:

$$d_o = 21,34 \text{ mm}$$

$$d_i = 11,78 \text{ mm}$$

$$\rho = 7850 \text{ kg/m}^3$$

$$E = 193 \text{ GPa}$$

A velocidade calculada no tubo de processo é igual a 8,2 m/s.

O comprimento máximo da sonda será:

$$L^2 = \frac{0,31 \cdot 0,02134}{8,2} \sqrt{\frac{193 \cdot 10^9}{7860} (0,02134^2 - 0,01178^2)} \quad (19)$$

$$L_{\text{máximo}} = 712 \text{ mm.}$$

O desenho dimensional de instalação não contém a cota direta do comprimento da sonda até o ponto de fixação, a sua flange. Tomando-se por referência as medidas da Figura 26, chega-se ao comprimento livre igual a:

Comprimento b = 138 mm;

Comprimento c = 180 mm;

Espessura da parede do tubo de processo de 12" = 20 mm;

Espessura da flange da sonda = 19 mm.

Comprimento livre da sonda = 357 mm.

Portanto, a sonda proposta é adequada para a instalação no processo.

4.1.1.10. Redução de pressão; Efeito Joule-Thomson.

No sistema de amostragem proposto, não há redução de pressão no pré-condicionamento. As válvulas reguladoras de pressão estão instaladas em um gabinete de condicionamento de amostra.

4.1.2 Transporte

4.1.2.1. Fluxo preferencialmente turbulento.

O regime de fluxo é determinado utilizando-se a Equação 17.

$$Re = \frac{D v \rho}{\mu} \quad (17)$$

Para o tubo de transporte:

Re é o número de Reynolds, adimensional.

D é igual a 0,01918 m, para tubo Φ 3/4" SCH 80.

v é igual a 0,0103 m/s.

ρ é igual a 38,19 kg/m³.

μ é igual 2,055.10⁻⁵ kg/(m.s).

$$Re = \frac{0,01918 \cdot 0,01 \cdot 38,19}{2,055 \cdot 10^{-5}} \quad (20)$$

O número de Reynolds calculado para o tubo de transporte é igual a 366.

4.1.2.2. Perda de carga.

A perda de carga calculada é desprezível conforme resultados de cálculos contidos no APÊNDICE.

4.1.2.3. Tempo espacial.

O valor calculado para o tempo espacial é igual a 96 min, excedendo em quase quatro vezes o critério assumido como aceitável para o projeto. No caso de um processo instável, tempo espacial elevado pode inviabilizar a validação da análise com base nas normas ASTM D 3764, 2015 e ASTM D 7278, 2016, pois a exatidão da comparação entre os resultados do analisador e um método de referência (análise em laboratório) depende diretamente do tempo espacial do sistema.

4.1.2.4. Conservação de fase.

A amostra flui no tubo de transporte no limite do ponto de orvalho. Uma margem de 10 °C acima do ponto de orvalho deve ser mantida a fim de evitar a possibilidade de condensação durante o transporte, o que não foi observado no projeto em estudo neste trabalho.

4.1.2.5. Redução de pressão e volume, se possível (segurança).

O transporte é promovido na pressão de processo. A pressão final necessária para admissão no condicionamento de amostra é da ordem de 1 a 3 kgf/cm², o que possibilita o transporte em pressão reduzida.

4.1.3 Condicionamento

4.1.3.1. Filtração final

O sistema proposto não possui pré-filtração. A filtração é feita no condicionamento, em dois estágios de 5 µm com by-pass e 1 µm. Considerando o possível arraste de partículas, a filtração inicial de 5 µm pode representar um ponto de obstrução a médio prazo.

4.1.3.2. Ajuste final de pressão

As válvulas reguladoras de pressão são instaladas em um gabinete termostaticado em 50 °C. A pressão é ajustada em dois estágios; a primeira redução é de 44 kgf/cm² para 10 kgf/cm² e a segunda de 10 kgf/cm² para 1,5 kgf/cm². O efeito de redução de temperatura da amostra devido ao efeito Joule-Thomson no primeiro estágio é de aproximadamente 27 °C e no segundo cerca de 4 °C. A potência necessária para repor o calor no primeiro estágio é de cerca de 17 W e no segundo estágio 1 W, considerando a temperatura do gabinete termostaticada (APÊNDICE). As válvulas possuem aquecedores incorporados de 100 W, o que denota superdimensionamento de potência.

4.1.3.3. Tempo espacial dos componentes

O tempo espacial para o sistema é a soma dos tempos de cada etapa:

Tempo espacial da sonda.

O volume na sonda é determinado a partir do diâmetro interno tubo e seu

comprimento, sendo:

$$\Phi_{\text{interno}} = 11,5 \text{ mm.}$$

$$\text{Comprimento} = 922 \text{ mm.}$$

O volume será igual a 0,096 L.

A vazão de projeto é igual a 8 NL/min ou 0,1333 NL/s. Portanto, a vazão volumétrica na pressão de processo é igual a:

$$t_f = \frac{V}{Q_v} \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

em que

t_f é o tempo espacial do filtro em s.

V é o volume dimensional do filtro igual a 0,096 L.

Q_v é a vazão volumétrica indicada no rotâmetro igual a 0,1333 NL/s.

P_1 é a pressão na sonda igual a 45 kgf/cm².

P_2 é a pressão no rotâmetro (CNTP) igual a 1 kgf/cm².

T_1 é a temperatura na sonda igual a 27 °C.

T_2 é a temperatura no rotâmetro (CNTP) igual a 0°C.

$$t_f = \frac{0,096}{0,1333} \frac{45}{1} \frac{273}{300} \quad (21)$$

O tempo espacial da sonda é igual a 30 s.

Tempo espacial do tubo de transporte.

O volume no tubo de transporte é determinado a partir do diâmetro interno tubo e seu comprimento, sendo:

$\Phi_{\text{interno}} = 19,18 \text{ mm.}$

Comprimento = 59 mm.

O volume será igual a 17,047 L.

A vazão de projeto é igual a 8 NL/min ou 0,1333 NL/s. Portanto, a vazão volumétrica na pressão de processo é igual a:

$$t_f = \frac{V}{Q_v} \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1} \quad (13)$$

sendo

t_f é o tempo espacial do filtro em s.

V é o volume dimensional do filtro igual a 0,096 L.

Q_v é a vazão volumétrica indicada no rotâmetro igual a 0,1333 NL/s.

P_1 é a pressão na sonda igual a 45 kgf/cm².

P_2 é a pressão no rotâmetro (CNTP) igual a 1 kgf/cm².

T_1 é a temperatura na sonda igual a 27 °C.

T_2 é a temperatura no rotâmetro (CNTP) igual a 0°C.

$$t_f = \frac{17,047}{0,1333} \frac{45}{1} \frac{273}{300} \quad (22)$$

O tempo espacial do tubo de transporte é igual a 5237 s ou 87 min.

Tempo espacial do condicionamento.

Tempo espacial no condicionamento de amostra

Temperatura	50 °C	323,15 K	CNTP	
Pressão	10 kgf/cm ²	11,03 kgf/cm ² (a)	0 C	273,15 K
	1,5 kgf/cm ²	2,53 kgf/cm ² (a)	1 atm	1,033 kgf/cm ² (a)

Item	Volume Dimensional	Pressão de Operação	Temperatura de Operação	Volume de Operação	Vazão de Operação	Vazão de Operação	Tempo espacial unitário	Correção de Mistura (3V)	Tempo espacial de mistura
	L	kgf/cm ² (a)	K	NL	NL/min	NL/s	s		
Válvula reguladora 1 estagio	0,02	11,0	323	0,181	8	0,13	1,35	3	4,1
Tubing 1/4 OD, 0,9 m	0,0148	11,0	323	0,133	8	0,13	1,00	1	1,0
Filtro 5 um	0,01	11,0	323	0,090	8	0,13	0,68	3	2,0
Válvula reguladora 2 estagio	0,02	2,5	323	0,041	0,2	0,00	12,44	3	37,3
Filtro 1 um	0,01	2,5	323	0,021	0,2	0,00	6,22	3	18,7
Tubing 1/8 OD, 4 m	0,0146	2,5	323	0,030	0,2	0,00	9,10	1	9,1

Tempo total adicionado ao sistema: s

Tubo	L/m	l (m)	V (L)
Tubing 1/4" OD:	0,0164	0,9	0,01476
Tubing 1/8" OD:	0,00366	4	0,01464

Tempo total do sistema

Sonda	32 s
Transporte	96 min
Condicionamento	72,2 s
TOTAL	98 min

O tempo espacial no condicionamento é igual a 72 s.

O Tempo espacial total do sistema é igual a 89 min.

Fica evidente a maior contribuição do tubo de transporte para o atraso de indicação de mudanças de concentração no processo pelo analisador.

4.1.3.4. Conservação de fase.

O projeto considerou a termostatização do gabinete de condicionamento de amostra, o qual conta com uma resistência de aquecimento com 200 W. Devido à existência de visores em acrílico nas portas do gabinete, a temperatura de controle não é alcançada à temperatura ambiente de 20 °C pois a maior parte do fluxo de calor atravessa o acrílico (APÊNDICE).

Levando-se em consideração que as potências de aquecimento das duas

válvulas reguladoras, localizadas dentro do gabinete, estão superdimensionadas conforme demonstrado em 4.3.2, a inclusão do calor excedente gerado nas válvulas seria suficiente para termostaizar o gabinete, porém promovendo uma perda de calor por dissipação de cerca de 200 W (a 25 °C). A isolação das janelas do gabinete reduz a potência necessária de aquecimento para aproximadamente 160 W.

4.1.4 Descarte

4.1.4.1. Descarte de amostra de by-pass e de condicionamento: reaproveitamento para processo.

O projeto considerou o retorno do by-pass de transporte bem como do filtro de condicionamento.

4.1.4.2. Descarte de amostra para atmosfera: limitada ao método do analisador.

O único descarte para a atmosfera é a exaustão do cromatógrafo, da ordem de mL/min, estando adequado ao critério de verificação.

4.1.4.3. Perda de carga.

A perda de carga no tubo de by-pass é similar a do tubo de transporte de amostra, dada a baixa vazão de projeto.

4.1.4.4. Conservação de fase.

A amostra que flui no tubo de by-pass, assim como no tubo de transporte, está no limiar de seu ponto de orvalho.

O descarte da exaustão do cromatógrafo ocorre à pressão atmosférica.

4.1.5 Materiais

4.1.5.1. Compatibilidade química dos materiais.

Todos os materiais em contato com a amostra são de aço inox 316L,

adequado para a aplicação. A verificação foi feita com base nas especificações contidas nos manuais e catálogos dos fabricantes para os equipamentos propostos.

4.1.5.2. Classe de pressão dos equipamentos e materiais do sistema.

Os equipamentos e materiais, tais como tubos, válvulas, filtros e indicadores de fluxo, especificados para o sistema estão de acordo com a classe de pressão para utilização. A verificação foi feita com base nas especificações contidas nos manuais e catálogos dos fabricantes para os equipamentos propostos.

4.2 Discussão

A partir da revisão bibliográfica pode-se destacar que há recomendações técnicas subjetivas e inconsistentes em normas para amostragem de gás natural.

O regime de fluxo no processo é citado como referencial em duas normas para a definição do local de captação de amostra. A norma ASTM D 5503, 2003 recomenda o posicionamento da sonda em fluxo desenvolvido pouco turbulento. A ISO 10715, 1997 apenas recomenda que o fluxo não seja laminar. Não há menção a quão pouco turbulento o regime deve ser e se há um valor limite.

Há divergência quanto ao comprimento de trecho reto do tubo de processo a montante do ponto de captação de amostra. Segundo a norma ASTM D 5503, 2003, a tomada deve ser posicionada em um trecho reto com no mínimo cinco diâmetros de qualquer dispositivo gerador de perturbação no fluxo. A ISO 10715, 1997 apresenta-se mais conservativa, determinando que sejam observados vinte diâmetros. O critério adotado, 5D ou 20D, pode determinar a aceitação ou a rejeição de uma instalação e até mesmo a necessidade de alteração de layout conceitual de uma planta industrial.

A literatura também apresentou diferentes critérios para a determinação do tempo espacial dos componentes do sistema. A norma ASTM D 7278, 2016 faz referência ao regime de fluxo para identificar o fator de correção de volumes de misturas, os quais assumem valor 1 para fluxo laminar ou 3 para fluxo turbulento. Outro critério, apresentado por WATERS, 2013, adota a razão comprimento / diâmetro para determinar o mesmo fator, o qual assume valores de 1 a 4.

A validação de sistemas de analisadores em linha, normatizada pela ASTM D 3764, 2015, determina que o tempo de resposta do sistema completo de análise é aquele quando observa-se uma mudança igual a 99,5 % no resultado do analisador. No caso de um sistema possuir volumes de misturas de primeira ordem significativos, há a possibilidade de ocorrer divergência entre o tempo medido a 99,5 % da amplitude de perturbação quando confrontado com o tempo calculado com fator de três volumes como determina a ASTM D 7278, 2016, que corresponde a 95 % da amplitude de perturbação.

Pode-se estabelecer uma relação entre o regime de fluxo no processo e a utilização de filtros e coalescedores, embora este não seja o único fator determinante para a decisão. Entende-se que regimes altamente turbulentos propiciam o arraste de materiais para o sistema.

Com relação à aplicação da lista de verificação elaborada no presente trabalho, foi possível identificar inconsistências em uma proposta de projeto de sistema de amostragem. Dimensionamentos de regime de fluxo, tempo espacial, conservação de fase e condicionamento térmico foram os itens que não se enquadraram nos critérios técnicos identificados na revisão bibliográfica.

De posse das informações levantadas a partir da aplicação da lista de verificação, é possível propor correções para viabilizar sua aplicação.

A localização da captação de amostra deve ser reavaliada e, se possível, alterada para um ponto do processo que atenda a recomendação de amostragem em regime pouco turbulento a fim de minimizar o ingresso de particulados e aerossóis no sistema. Esta adequação tem efeito também sobre o dimensionamento da sonda.

O tempo espacial do sistema foi extremamente impactado de 89 para 1,2 min pelo fato do transporte da amostra ter sido promovido na pressão do processo e a interpretação errônea sobre a vazão volumétrica, a qual deveria ter sido referenciada à mesma pressão. A redução da pressão para o transporte reduz o volume deslocado de by-pass e distancia a amostra de seu ponto de orvalho. A Figura 24 apresenta o diagrama de fases obtido para a composição declarada do gás natural conforme a Tabela 04. É possível reduzir a pressão de transporte até 2,5 kgf/cm² com fluxo suficiente para o condicionamento de amostra e o cromatógrafo, mantendo a margem de 10 °C para o ponto de orvalho a temperatura ambiente

mínima igual a 10 °C, dispensando assim o aquecimento do tubo com ganhos econômicos e em segurança. Para isso, a redução de pressão deve ocorrer no pré-condicionamento através de uma válvula reguladora de pressão aquecida com encapsulamento térmico tal como demonstrado na Figura 06. A inclusão de uma válvula de alívio de pressão após a válvula reguladora protege o sistema contra sobre pressão e sua conexão de saída deve ser encaminhada para um local seguro, tipicamente para o sistema de tocha.

A redução de pressão no sistema com conseqüente eliminação do risco de condensação da amostra torna desnecessário o aquecimento do gabinete de condicionamento, o qual fica simplificado ao arranjo de filtração, admissão de padrões e tomada para coleta para laboratório.

A Figura 25 ilustra o sistema de amostragem com as modificações descritas nos parágrafos anteriores.

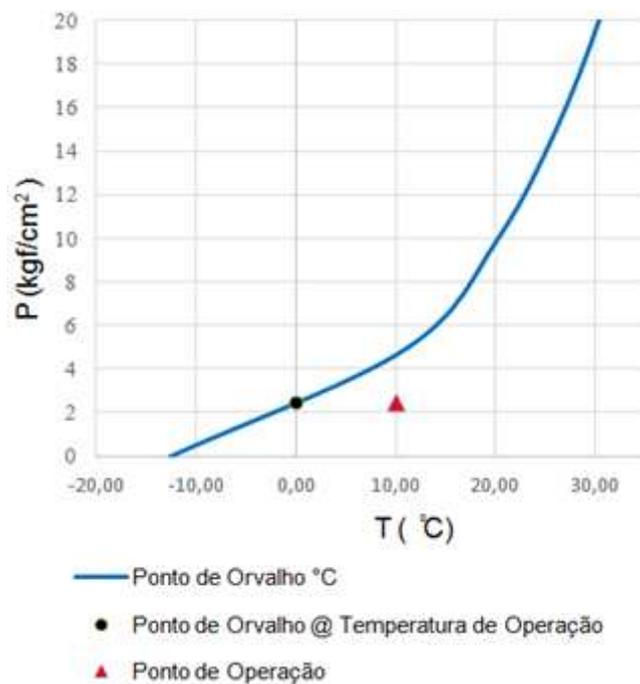


Figura 24 – Diagrama de fase do gás natural.

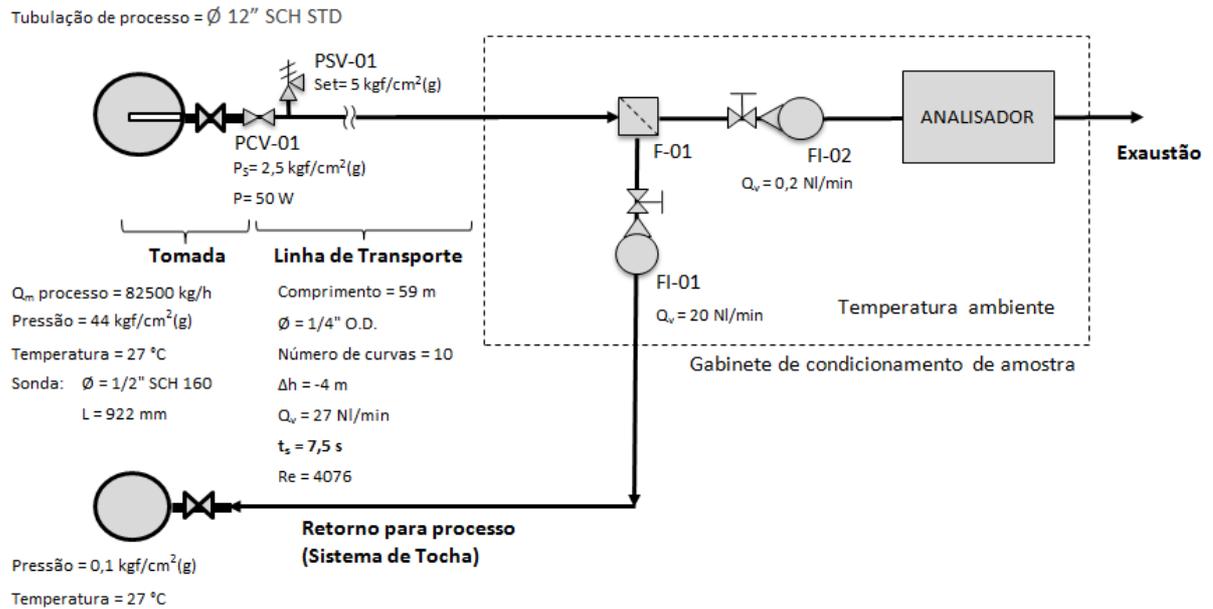


Figura 25 – Diagrama do sistema de amostragem revisado.

O retorno do by-pass passa a ser encaminhado para o sistema de tocha e o tubo pode ser dimensionado a partir de 1/2" a fim de evitar perda de carga significativa para a nova configuração do sistema.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho apresentou a consolidação de parâmetros importantes para um projeto de sistema de amostragem contínua para gás natural, através da revisão bibliográfica. A aplicação de uma lista de verificação elaborada com base nos parâmetros consolidados permitiu identificar inconsistências em um projeto proposto para uma Unidade de Processamento de Gás Natural, mitigando o risco de falha de implantação do sistema e consequente perda econômica. A identificação objetiva dos itens inconsistentes facilitou as ações corretivas para adequação do projeto. O tempo espacial foi reduzido de 89 min para 1,2 min e a potência de 400 W para 50 W para compensação do efeito Joule-Thomson com a eliminação do risco de condensação da amostra no sistema.

Este trabalho identificou ainda, mediante a revisão da literatura técnica aplicável ao tema, que há referências substancialmente diferentes para avaliações de regime de fluxo, localização da tomada de amostra no processo e tempo espacial do sistema. A adoção dos critérios mais conservativos, em tese, conduz a uma boa margem de segurança para a especificação do sistema, mas pode significar um acréscimo considerável para o custo de implantação.

A extensão da prática adotada neste trabalho é recomendável para projetos em processos com demandas analíticas para correntes de hidrocarbonetos gasosos tais como gases de reciclo em Unidades de Reforma e Hidrotratamento e gás de refinaria, dadas as similaridades de configurações de projetos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, L; CARVALHO, J. A. **Análise da equação de Swamee-Jain para cálculo do fator de atrito**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.5, n.3, p.554-557. 2001.

ANP. **Resolução ANP Nº 16, de 17/06/2008 – DOU 18/06/2008**. Agência Nacional de Petróleo. 2008.

ANP. **Gás Natural**. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/gas-natural>. Agência Nacional de Petróleo. Página acessada em dezembro de 2016.

API. **MPMS-14 Manual Of Petroleum Measurement Standards Chapter 14 – Natural Gas Fluids Measurement**. American Petroleum Institute. 2006.

API. **Recommended Practice 555 Process Analyzers**. American Petroleum Institute. 2013.

ASTM. **D 1945 Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography**. 2014.

ASTM. **D 3764 Standard Practice for Validation of the Performance of Process Stream Analyzer Systems**. 2015.

ASTM. **D 5503 Standard Practice for Natural Gas Sample-Handling and Conditioning Systems for Pipeline Instrumentation**. American Society for Testing and Materials. 2003.

ASTM. **D 7278 Standard Guide for Prediction of Analyzer Sample System Lag Times**. American Society for Testing and Materials. 2016.

BERGMAN, T. L. et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. Seventh Edition. JOHN WILEY & SONS. 2012.

Catálogo Técnico de Válvula Vaporizadora Genie GV Vaporizer. 2012.

Catálogo técnico Analytically Correct Engineered Systems Model 530 Probe Regulator. 2016

CLEVETT, K.J. **Process Analyser Technology.** Editora: Wiley-Interscience. 1986.

COHN, P.E. **Analísadores Industriais no Processo, na Área de Utilidades, na Supervisão da Emissão de Poluentes e na Segurança.** Editora Interciência. 2006.

COLE-PARMER. **Chemical Compatibility Database.**
www.coleparmer.com/chemical-resistance. Página acessada em dezembro de 2016.

DE BLAS, M.; NAVAZO, M.; ALONSO, L. et al. **Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems.** Revista Science of the Total Environment, n. 409, p. 5459-5469, 2011.

DUSTMAN, T.; DRENKER, J.; BERGMAN, D.F. et al. **An Analysis and Prediction of Hydrocarbon Dew Points and Liquids in Gas Transmission Lines.** Publicação: Questar Pipeline Company, Salt Lake City, UT. 2005.

IEC. **Technical Report IEC 61831 On-line analyser systems – Guide to design and installation.** International Electrotechnical Commission. 2001.

ISA. **Recommended Practice ISA-RP76.0.01-1998 – Analyzer System Inspection and Acceptance.** Instrument Society of America. 1998

ISO. **International Standard ISO 10715 Natural Gas – Sampling Guidelines.** International Organization for Standardization. 1997.

MORAES JR., D. M.; SILVA, E. L.; MORAES, M. S. **Aplicações Industriais de estática e Dinâmica dos Fluidos I.** Santos: edição dos autores. 2011.

PETROBRAS. **Memorial Descritivo de Informações Básicas de**

Empreendimento. 2006.

PETROBRAS. **Technical Specification Process Analyzer System.** 2006.

PINOTTI, R.; RODRIGUES, G. R. **Gerenciamento do Enxofre no Parque de Refino de Petróleo Brasileiro: 2009 – 2014**, Revista Petro & Química, n. 360. 2014.

ROSA, E. S. P. **Fenômenos de Transporte – EM 524.** www.fem.unicamp.br/~em524. Aula 19.ppt. Página acessada em dezembro de 2016.

SHERMAN, R.; RHODES, L. **Analytical Instrumentation: Practical Guides for Measurement and Control.** The Instrumentation, Systems and Automation Society. 1996.

SHERMAN, R. **Process Analyzer Sample-Conditioning System Technology.** Wiley-Interscience. 2002.

SWAGELOK. **Manual de especificações técnicas de válvulas reguladoras de pressão MS-02-230, R10, Pressure Regulators - K Series.** 2016.

WATERS, T. **Industrial Sampling Systems.** Publicação Swagelok. 2013.

APÊNDICE

Células com moldura: dados de entrada conforme especificações de projeto apresentadas no capítulo 3.

Respostas obtidas utilizando-se as fórmulas apresentadas na revisão bibliográfica.

Parâmetros termodinâmicos como C_p , C_v e Z foram determinados através do simulador de processos DWSIM a partir dos dados de entrada.

Projeto proposto

Parâmetros calculados para o tubo de processo.	Parâmetros calculados para a sonda de amostragem.
--	---

Pressão	44	kgf/cm ² (g)
Temperatura =	27	°C
Ø =	(r) 12" Pipe SCH STD	
Comprimento =	1000	mm
Vazão =	1620500	NL/min
P.M. =	18,92	kg/kmol
Q _v =	2160,67	m ³ /h
Q _m =	82516	kg/h
Q _{mol} =	1211,473	mol/s
L/m =	72,94	
ID (mm) =	304,74	
ε / d =	0,00035	
V hidráulico =	72,937	L
V @ P =	3282,172	L
A =	0,07294	m ²
Massa específica (ρ) =	38,19	kg/m ³
Viscosidade (μ) =	0,02055	cP
Massa =	125,346	kg
v =	8,2	m/s
Re =	4660191	
f =	0,01562	
ΔP =	0,066	kPa
ΔP =	0,001	kgf/cm ²
t =	0,1	s
N Mach	0,020	
C _p /C _v	1,493	
Z	0,876	

Pressão	44	kgf/cm ² (g)
Temperatura =	27	°C
Ø =	(k) 1/2" Pipe SCH 160	
Comprimento =	922	mm
Vazão =	8	NL/min
P.M. =	18,92	kg/kmol
Q _v =	0,011	m ³ /h
Q _m =	0,41	kg/h
Q _{mol} =	0,006	mol/s
L/m =	0,10	
ID (mm) =	11,5	
ε / d =	0,0032	
V hidráulico =	0,096	L
V @ P =	4,310	L
A =	0,00010	m ²
Massa específica (ρ) =	38,19	kg/m ³
Viscosidade (μ) =	0,02055	cP
Massa =	0,165	kg
v =	0,0	m/s
Re =	610	
f =	0,08366	
ΔP =	0,000	kPa
ΔP =	0,000	kgf/cm ²
t =	32,3	s
N Mach	0,000	
C _p /C _v	1,493	
Z	0,876	

Parâmetros calculados para o tubo de transporte.

Pressão =	44	kgf/cm ² (g)
Ø =	(1) 3/4" Pipe SCH 80	
Comprimento =	59	m
Nº de curvas =	10	(x10D)
Nº de válvulas globo =	1	(x270D)
Nº de válvulas gaveta =	1	(x6D)
Δh =	-4	m
Vazão =	8	NL/min
P.M. =	18,92	kg/kmol
Qv =	0,011	m ³ /h
Qm =	0,41	kg/h
% Qm Processo =	0,0005%	
Q _{mol} =	0,006	mol/s
L/m =	0,29	
ID (mm) =	19,18	
ε / d =	0,0027	
V hidráulico =	17,047	L
V @ P =	767,1	L
A =	0,00029	m ²
Massa específica (ρ) =	38,19	kg/m ³
Viscosidade (μ) =	0,02055	cP
Massa =	29,295	kg
v =	0,01	m/s
Re =	366	
f =	0,10566	
Lequivalente =	66,2	m
ΔP =	-1,498	kPa
ΔP =	-0,015	kgf/cm ²
t =	5753,2	s
t =	96	min
N Mach =	0,000	
Cp/Cv =	1,493	
Z =	0,876	

Proposta de revisão

Parâmetros calculados para a sonda de amostragem.

Parâmetros para o transporte de amostra.

Pressão	44	kgf/cm ² (g)
Temperatura	27	°C
Ø	(k) 1/2" Pipe SCH 160	
Comprimento	922	mm
Vazão	17	NL/min
P.M.	18,92	kg/kmol
Q _v	0,02	m ³ /h
Q _m	1,04	kg/h
Q _{mol}	0,015	mol/s
L/m	0,10	
ID (mm)	11,5	
ε / d	0,0032	
V hidráulico	0,096	L
V @ P	4,310	L
A	0,00010	m ²
Massa específica (ρ)	47,141	kg/m ³
Viscosidade (μ)	0,0208	cP
Massa	0,203	kg
v	0,06	m/s
Re	1539	
f	0,05861	
ΔP	0,000	kPa
ΔP	0,000	kgf/cm ²
t	15,6	s
N Mach	0,000	
Cp/Cv	1,493	
Z	0,876	

Pressão	2,5	kgf/cm ² (g)
Ø	(c) 1/4" OD	
Comprimento	59	m
Nº de curvas	10	(x10D)
Nº de válvulas globo	1	(x270D)
Nº de válvulas gaveta	1	(x6D)
Δh	-4	m
Vazão	27	NL/min
P.M.	18,92	kg/kmol
Q _v	0,46	m ³ /h
Q _m	1,04	kg/h
% Q _m Processo	0,0013%	
Q _{mol}	0,015	mol/s
Tubo	L/m = 0,02	
	ID (mm) = 4,57	
	ε / d = 0,0003282	
	V hidráulico = 0,968	L
	V @ P = 3,4	L
	A = 0,00002	m ²
Massa específica (ρ)	2,2509	kg/m ³
Viscosidade (μ)	0,01978	cP
Massa	0,008	kg
v	7,84	m/s
Re	4076	
f	0,04064	
Lequivalente	60,7	m
ΔP	36,20	kPa
ΔP	0,37	kgf/cm ²
t	7,5	s
t	0,1	min
N Mach	0,019	
Cp/Cv	1,282	
Z	0,989	

Cálculos dos efeitos Joule-Thomson nas válvulas reguladoras de pressão.

Parâmetros termodinâmicos como C_p e temperatura na saída da válvula foram determinados através do simulador de processos DWSIM a partir dos dados de entrada. A vazão mássica foi obtida pelo cálculo dos parâmetros no tubo de transporte.

Efeito Joule-Thomson; Potência de aquecimento $\dot{q} = \dot{m} (C_{p_e} T_e - C_{p_s} T_s)$

Primeiro estágio

Te:	50	C	m :	0,0001132	kg/s	0,41 kg/h
Pe:	45	kgf/cm2(a)	Te:	323,15	K	
Cpe:	2,429	kJ/kg.K	Ts:	296,15	K	
Ts:	23	C	q =	0,017	kJ/s	
Ps:	11	kgf/cm2(a)		16,7	W	
Cps:	2,151	kJ/kg.K				

Segundo estágio

Te:	50	C	m :	3,1E-05	kg/s	0,11 kg/h
Pe:	11	kgf/cm2(a)	Te:	323,15	K	
Cpe:	2,213	kJ/kg.K	Ts:	319,15	K	
Ts:	46	C	q =	0,001	kJ/s	
Ps:	2,5	kgf/cm2(a)		0,72	W	
Cps:	2,167	kJ/kg.K				

Cálculo do efeito Joule-Thomson para adequação de projeto.

Parâmetros termodinâmicos como C_p e temperatura na saída da válvula foram determinados através do simulador de processos DWSIM a partir dos dados de entrada. A vazão mássica foi obtida pelo cálculo dos parâmetros no tubo de transporte.

Efeito Joule-Thomson; Potência de aquecimento $\dot{q} = \dot{m} (C_{p_e} T_e - C_{p_s} T_s)$

Te:	27	C	m :	0,00029	kg/s	1,04 kg/h
Pe:	45	kgf/cm2(a)	Te:	300,15	K	
Cpe:	2,442	kJ/kg.K	Ts:	279,15	K	
Ts:	6	C	q =	0,042	kJ/s	
Ps:	3,5	kgf/cm2(a)		41,6	W	
Cps:	2,110	kJ/kg.K				

Cálculos dos tempos espaciais.

Os volumes foram estimados a partir das dimensões de componentes listados para utilização no projeto, tais como filtros e válvulas reguladoras. Os cálculos foram desenvolvidos conforme as equações para determinação de tempo espacial apresentadas no capítulo 3.

Projeto proposto

Tempo espacial no condicionamento de amostra

Temperatura	<u>50</u> °C	<u>323,15</u> K	CNTP	0 C	273,15 K
Pressão	<u>10</u> kgf/cm ²	<u>11,03</u> kgf/cm ² (a)		1 atm	1,033 kgf/cm ² (a)
	<u>1,5</u> kgf/cm ²	<u>2,53</u> kgf/cm ² (a)			

Item	Volume Dimensional	Pressão de Operação	Temperatura de Operação	Volume de Operação	Vazão de Operação	Vazão de Operação	Tempo espacial unitário	Correção de Mistura (3V)	Tempo espacial de mistura
	L	kgf/cm ² (a)	K	NL	NL/min	NL/s	s		
Válvula reguladora 1 estagio	0,02	11,0	323	0,181	8	0,13	1,35	3	4,1
Tubing 1/4 OD, 0,9 m	0,0148	11,0	323	0,133	8	0,13	1,00	1	1,0
Filtro 5 um	0,01	11,0	323	0,090	8	0,13	0,68	3	2,0
Válvula reguladora 2 estagio	0,02	2,5	323	0,041	0,2	0,00	12,44	3	37,3
Filtro 1 um	0,01	2,5	323	0,021	0,2	0,00	6,22	3	18,7
Tubing 1/8 OD, 4 m	0,0146	2,5	323	0,030	0,2	0,00	9,10	1	9,1

Tempo total adicionado ao sistema: s

Tubo	L/m	l (m)	V (L)
Tubing 1/4" OD:	0,0164	0,9	0,01476
Tubing 1/8" OD:	0,00366	4	0,01464

Tempo total do sistema

Sonda	32 s
Transporte	96 min
Condicionamento	72,2 s
TOTAL	98 min

Proposta de revisão

Tempo espacial no condicionamento de amostra

Temperatura	<u>27</u> °C	<u>300,15</u> K	CNTP	0 C	273,15 K
Pressão	<u>44</u> kgf/cm ²	<u>45,03</u> kgf/cm ² (a)		1 atm	1,033 kgf/cm ² (a)
	<u>2,5</u> kgf/cm ²	<u>3,53</u> kgf/cm ² (a)			

Item	Volume Dimensional	Pressão de Operação	Temperatura de Operação	Volume de Operação	Vazão de Operação	Vazão de Operação	Tempo espacial unitário	Correção de Mistura (3V)	Tempo espacial de mistura
	L	kgf/cm ² (a)	K	NL	NL/min	NL/s	s		
Filtro 5 um	0,01	45,0	300	0,397	27	0,45	0,88	3	2,6
Válvula reguladora 1 estagio	0,02	45,0	300	0,793	27	0,45	1,76	3	5,3
Tubing 1/4 OD, 0,9 m	0,0148	3,5	300	0,046	27	0,45	0,10	1	0,1
Filtro 1 um	0,01	3,5	300	0,031	0,2	0,00	9,34	3	28,0
Tubing 1/8 OD, 4 m	0,0146	3,5	300	0,046	0,2	0,00	13,67	1	13,7

Tempo total adicionado ao sistema: s

Tubo	L/m	l (m)	V (L)
Tubing 1/4" OD:	0,0164	0,9	0,01476
Tubing 1/8" OD:	0,00366	4	0,01464

Tempo total do sistema

Sonda	16,5 s
Transporte	7,5 s
Condicionamento	47,1 s
TOTAL	71 s

Cálculos de transferência de calor no gabinete de condicionamento de amostra.

Parâmetros termodinâmicos como C_p , μ foram determinados através do simulador de processos DWSIM a partir dos dados de entrada.

CÁLCULO DE TROCA DE CALOR DE GABINETE DE AMOSTRAGEM

Determinação do coeficiente de j

Gabinete:

Comprimento =	0,8	m
T interna =	50	°C
T externa =	30	°C
ΔT	20	°C

Ambiente:

Altitude =	8	m
Velocidade =	5	m/s

T	v (m ² /s)	Pr	ρ (kg/m ³)
350	0,00002092	0,7	0,995
323,15	0,0000182	0,7038	1,0844
303,15	0,0000162	0,7066	1,1509
300	0,0000159	0,707	1,1614

Tmedia (°C)	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg.K)	μ (N/m.s ²)	v (m ² /s)	Re _L	k (W/m ² C)	Pr	Nu	h (W/m ² K)
50	1,0844	1,015	0,0000198	0,0000182	219488	0,027515	0,7038	277	9,5169
30	1,1509	1,013	0,0000187	0,0000162	246666	0,024634	0,7066	294	9,0444

kg/m.s = Pa.s
v.i/v (DWSIM)
Coeficiente película (DWSIM)

Fluxo de calor pelo gabinete

	Fundo	Lateral	Topo/Fundo	Frontal-Tampa	Frontal-Visor	
Gabinete	Largura (mm) = 1300	400	400	1300	450	mm
	Altura (mm) = 1300	1300	1300	1300	1100	mm
	Espessura (mm) = 3	3	3	3	3	mm
	Material = Aço Inox	Aço Inox	Aço Inox	Aço Inox	Policarbonato	
	K = 16,0494	16,0494	16,0494	16,0494	0,19771	W/m.K
	Area (m ²) = 1,69	0,52	0,52	1,69	0,495	
	Espessura (m) = 0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	
Isolamento	Espessura (mm) = 25	25	25	25	25	mm
	Material = Lã de rocha	Lã de rocha	Lã de rocha	Lã de rocha	Sem Isolamento	
	K = 0,04	0,04	0,04	0,04	0	W/m.K
	Espessura (m) = 0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	

Isolamento	k	k
Térmico (kcal/h.m.°C)		W/m.K
Aço		52
Aço Inox	13,8	16,05
Ar		0,023
Cobre		372
Cortiça		0,065
Espuma poliuretano		0,03
Lã de rocha		0,04
Lã de vidro	0,03	0,03
Policarbonato	0,17	0,20
Sem Isolamento	0	0,00
Silicato Cálcio	0,05	0,06
Vidro		0,8

R convecção Interno	0,0622	0,2021	0,2021	0,0622	0,2123	K/W	R = 1/(h.A)
R Isolamento	0,3698	1,2019	1,2019	0,5230	0,0000	K/W	R = L/(k.A)
R parede	0,0001	0,0004	0,0004	0,0002	0,0307	K/W	R = L/(k.A)
R convecção Externo	0,0654	0,2126	0,2126	0,0654	0,2234	K/W	R = 1/(h.A)
R	0,4975	1,6170	1,6170	0,6508	0,4663	K/W	
Q	40,2	12,4	12,4	30,7	42,9	W	q = $\Delta T / R$

Q total:	Fundo	40,2	W
	Lateral 1	12,4	W
	Lateral 2	12,4	W
	Topo	12,4	W
	Fundo	12,4	W
	Frontal - Tampa	30,7	W
	Frontal - Visor	42,9	W
	Q total =	163,3	W
		557	Btu/h
			Kcal/h

Potência do aquecedor do gabinete: 200 W

Tempo de aquecimento do gabinete

Dimensões do gabinete

Largura =	1,3	m
Altura =	1,3	m
Profundidade =	0,4	m
Volume =	0,676	m ³
ρ ar =	1,1509	kg/m ³
Massa de ar no gabinete =	0,778	kg
Cp ar =	1,013	kJ/kg.K
Tint =	50	°C
Text =	30	°C
Q =	15,8	kJ

Text =	50	°C
Tint =	30	°C
Calor Gerado =	400	W
Valor dissipado =	151,2	W
Calor aquecimento =	248,8	W
Tempo aquecimento =	1,1	minutos

200 W

Visor sem isolamento				
T interna =	50	50	50	°C
T externa =	10	20	30	°C
Calor Gerado =	200	200	200	W
Valor dissipado =	307	228	151	W
Calor aquecimento =	-107	-28	49	W
Tempo aquecimento =	Infinito	Infinito	5	minutos

Visor com isolamento				
T interna =	50	50	50	°C
T externa =	10	20	30	°C
Calor Gerado =	200	200	200	W
Valor dissipado =	241,7	180,5	120	W
Calor aquecimento =	-41,7	19,5	80	W
Tempo aquecimento =	Infinito	20,8	3	minutos

ANEXOS

Anexo A - Tabela de propriedades termodinâmicas do ar (Bergman, 2012).

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (kJ/kg·K)	$\mu \cdot 10^7$ (N·s/m ²)	$\nu \cdot 10^6$ (m ² /s)	$k \cdot 10^2$ (W/m·K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m ² /s)	Pr
Air, $M = 28.97$ kg/kmol							
100	3.5562	1.032	71.1	2.00	9.34	2.54	0.786
150	2.3364	1.012	103.4	4.426	13.8	5.84	0.758
200	1.7458	1.007	132.5	7.590	18.1	10.3	0.737
250	1.3947	1.006	159.6	11.44	22.3	15.9	0.720
300	1.1614	1.007	184.6	15.89	26.3	22.5	0.707
350	0.9950	1.009	208.2	20.92	30.0	29.9	0.700
400	0.8711	1.014	230.1	26.41	33.8	38.3	0.690
450	0.7740	1.021	250.7	32.39	37.3	47.2	0.686
500	0.6964	1.030	270.1	38.79	40.7	56.7	0.684
550	0.6329	1.040	288.4	45.57	43.9	66.7	0.683
600	0.5804	1.051	305.8	52.69	46.9	76.9	0.685
650	0.5356	1.063	322.5	60.21	49.7	87.3	0.690
700	0.4975	1.075	338.8	68.10	52.4	98.0	0.695
750	0.4643	1.087	354.6	76.37	54.9	109	0.702
800	0.4354	1.099	369.8	84.93	57.3	120	0.709
850	0.4097	1.110	384.3	93.80	59.6	131	0.716
900	0.3868	1.121	398.1	102.9	62.0	143	0.720
950	0.3666	1.131	411.3	112.2	64.3	155	0.723
1000	0.3482	1.141	424.4	121.9	66.7	168	0.726
1100	0.3166	1.159	449.0	141.8	71.5	195	0.728
1200	0.2902	1.175	473.0	162.9	76.3	224	0.728
1300	0.2679	1.189	496.0	185.1	82	257	0.719
1400	0.2488	1.207	530	213	91	303	0.703
1500	0.2322	1.230	557	240	100	350	0.685
1600	0.2177	1.248	584	268	106	390	0.688
1700	0.2049	1.267	611	298	113	435	0.685
1800	0.1935	1.286	637	329	120	482	0.683
1900	0.1833	1.307	663	362	128	534	0.677
2000	0.1741	1.337	689	396	137	589	0.672
2100	0.1658	1.372	715	431	147	646	0.667
2200	0.1582	1.417	740	468	160	714	0.655
2300	0.1513	1.478	766	506	175	783	0.647
2400	0.1448	1.558	792	547	196	869	0.630
2500	0.1389	1.665	818	589	222	960	0.613
3000	0.1135	2.726	955	841	486	1570	0.536
2400	0.1448	1.558	792	547	196	869	0.630
2500	0.1389	1.665	818	589	222	960	0.613
3000	0.1135	2.726	955	841	486	1570	0.536

Anexo B - Equações empregadas pelo DWSIM

DWSIM - Process Simulation, Modeling and Optimization Technical Manual

*Version 4.0, Revision 0
August 2016*

License

DWSIM is released under the GNU General Public License (GPL) version 3.

Contact Information

Author: Daniel Medeiros

Website: <http://dwsim.inforside.com.br> / <http://www.sourceforge.net/projects/dwsim>

Contact: danielwag@gmail.com

2 Thermodynamic Properties

2.1 Phase Equilibria Calculation

In a mixture which finds itself in a vapor-liquid equilibria state (VLE), the component fugacities are the same in all phases, that is [1]:

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.1)$$

The fugacity of a component in a mixture depends on temperature, pressure and composition. In order to relate f_i^V with temperature, pressure and molar fraction, we define the fugacity coefficient,

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P}, \quad (2.2)$$

which can be calculated from PVT data, commonly obtained from an equation of state. For a mixture of ideal gases, $\phi_i = 1$.

The fugacity of the i component in the liquid phase is related to the composition of that phase by the activity coefficient γ_i , which by itself is related to x_i and standard-state fugacity f_i^0 by

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0}. \quad (2.3)$$

The standard state fugacity f_i^0 is the fugacity of the i -th component in the system temperature, i.e. mixture, and in an arbitrary pressure and composition. In DWSIM, the standard-state fugacity of each component is considered to be equal to pure liquid i at the system temperature and pressure.

If an Equation of State is used to calculate equilibria, fugacity of the i -th component in the liquid phase is calculated by

$$\phi_i = \frac{f_i^L}{x_i P}, \quad (2.4)$$

with the fugacity coefficient ϕ_i calculated by the EOS, just like it is for the same component in the vapor phase.

The fugacity coefficient of the i -th component either in the liquid or in the vapor phase is obtained from the same Equation of State through the following expressions

$$RT \ln \phi_i^L = \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z^L, \quad (2.5)$$

$$RT \ln \phi_i^V = \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z^V, \quad (2.6)$$

where the compressibility factor Z is given by

$$Z^L = \frac{PV^L}{RT} \quad (2.7)$$

$$Z^V = \frac{PV^V}{RT} \quad (2.8)$$

2.1.1 Fugacity Coefficient calculation models

Peng-Robinson Equation of State The Peng-Robinson equation [2] is an cubic Equation of State (characteristic related to the exponent of the molar volume) which relates temperature, pressure and molar volume of a pure component or a mixture of components at equilibrium. The cubic equations are, in fact, the simplest equations capable of representing the behavior of liquid and vapor phases simultaneously. The Peng-Robinson EOS is written in the following form

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.9)$$

where

P	pressure
R	ideal gas universal constant
v	molar volume
b	parameter related to hard-sphere volume
a	parameter related to intermolecular forces

For pure substances, the a and b parameters are given by:

$$a(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{(1/2)})]^2 0.45724(R^2 T_c^2) / P_c \quad (2.10)$$

$$b = 0.07780(RT_c) / P_c \quad (2.11)$$

where

ω	acentric factor
T_c	critical temperature
P_c	critical pressure
T_r	reduced temperature, T/T_c

For mixtures, equation 2.9 can be used, replacing a and b by mixture-representative values. a and b mixture values are normally given by the basic mixing rule,

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{(a_i a_j)} (1 - k_{ij}) \quad (2.12)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.13)$$

where

$x_{i,j}$ molar fraction of the i or j component in the phase (liquid or vapor)

$a_{i,j}$ i or j component a constant

$b_{i,j}$ i or j component b constant

k_{ij} binary interaction parameter which characterizes the i - j pair

The fugacity coefficient obtained with the Peng-Robinson EOS is given by

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right), \quad (2.14)$$

where Z is the phase compressibility factor (liquid or vapor) and can be obtained from the equation 2.9,

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - 2B) = 0, \quad (2.15)$$

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (2.16)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (2.17)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.18)$$

Soave-Redlich-Kwong Equation of State The Soave-Redlich-Kwong Equation [3] is also a cubic equation of state in volume,

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a(T)}{V(V + b)}, \quad (2.19)$$

The a and b parameters are given by:

$$a(T) = [1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{(1/2)})]^2 0.42747(R^2 T_c^2) / P_c \quad (2.20)$$

$$b = 0.08664(RT_c) / P_c \quad (2.21)$$

The equations 2.12 and 2.13 are used to calculate mixture parameters. Fugacity is calculated by

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{\sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (2.22)$$

The phase compressibility factor Z is obtained from the equation 2.19,

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0, \quad (2.23)$$

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (2.24)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (2.25)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.26)$$

The equations 2.15 and 2.23, in low temperature and pressure conditions, can provide three roots for Z . In this case, if liquid properties are being calculated, the smallest root is used. If the phase is vapor, the largest root is used. The remaining root has no physical meaning; at high temperatures and pressures (conditions above the pseudocritical point), the equations 2.15 and 2.23 provides only one real root.

2.2 Enthalpy, Entropy and Heat Capacities

Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong For the cubic equations of state, enthalpy, entropy and heat capacities are calculated by the *departure functions*, which relates the phase properties in the conditions of the mixture with the same mixture property in the ideal gas state. This way, the following departure functions are defined [12],

$$\frac{H - H^{id}}{RT} = X; \quad \frac{S - S^{id}}{R} = Y \quad (2.75)$$

values for X and Y are calculated by the PR and SRK EOS, according to the table 1:

Table 1: Enthalpy/Entropy calculation with an EOS

	$\frac{H - H^{id}}{RT}$	$\frac{S - S^{id}}{R}$
PR	$Z - 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \times \ln \left[\frac{V + 2.414b}{V + 0.414b} \right]$	$\ln(Z - B) - \ln \frac{P}{P^0} - \frac{A}{2\sqrt{2}bRT} \left[\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \times \ln \left[\frac{V + 2.414b}{V + 0.414b} \right]$
SRK	$Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \times \ln \left[1 + \frac{b}{V} \right]$	$\ln(Z - B) - \ln \frac{P}{P^0} - \frac{A}{B} \left[\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \times \ln \left[1 + \frac{B}{Z} \right]$

Heat capacities are obtained directly from the EOS, by using the following thermodynamic relations:

$$C_p - C_p^{id} = T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right) dV - \frac{T(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} - R \quad (2.76)$$

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (2.77)$$

Anexo C - Especificações de tubos de aço

Tipo	ϕ externo	Parede	ϕ interno	Área m ²	Volume por metro L/m	d	ϵ	ϵ/d	ϕ externo	Cond. Term. (k) W/m.K
	"		mm						mm	
(a) 1/16" OD	0,063	0,014	0,876	6,03E-07	6,03E-04	0,876	0,0015	0,00171	1,6002	16,3
(b) 1/8" OD	0,125	0,02	2,16	3,66E-06	3,66E-03	2,16	0,0015	0,00069	3,175	16,3
(c) 1/4" OD	0,25	0,035	4,57	0,0000164	0,0164	4,57	0,0015	0,00033	6,35	16,3
(d) 3/8" OD	0,375	0,035	7,75	4,7173E-05	0,0472	7,75	0,0015	0,00019		16,3
(e) 1/2" OD	0,5	0,035	10,9	9,3313E-05	0,0937	10,9	0,0015	0,00014	12,7	16,3
(f) 3/4" OD	0,75	0,065	15,8	0,00019607	0,195	15,8	0,0015	0,00009	19,05	16,3
(g) 1" OD	1	0,065	22,1	0,0003836	0,384	22,1	0,0015	0,00007	25,4	16,3
(h) 1/4" Pipe SCH 40	0,54	0,088	9,2	6,6476E-05	0,0665	9,2	0,0015	0,00016	13,716	52,9
(i) 1/4" Pipe SCH 80	0,54	0,119	7,7	4,6566E-05	0,0466	7,7	0,0015	0,00019	13,716	52,9
(j) 1/2" Pipe SCH 80			13,54	0,00014399	0,1440	13,54	0,0015	0,0036	21	52,9
(k) 1/2" Pipe SCH 160			11,5	0,00010387	0,1039	11,5	0,0015	0,0032	21	52,9
(l) 3/4" Pipe SCH 80			19,18	0,00028893	0,2889	19,18	0,0015	0,0027	27	52,9
(m) 3/4" Pipe SCH 160			15,92	0,00019906	0,1991	15,92	0,0015	0,0032	27	52,9
(n) 1" Pipe SCH 80			23,9	0,00044863	0,4486	23,9	0,0015	0,0021	33	52,9
(o) 2" Pipe SCH 40			52,18	0,00213844	2,1384	52,18	0,0015	0,0009	60	52,9
(p) 3" Pipe SCH 40			78,02	0,00478081	4,7808	78,02	0,0015	0,0006	89	52,9
(q) 4" Pipe SCH 40			101,96	0,00816487	8,1649	101,96	0,0015	0,00035	114	52,9
(r) 12" Pipe SCH STD			304,74	0,07293709	72,9371	304,74	0,045	0,00035	323,8	52,9