

Rogério Gross

**DISPERSÃO DE AGENTE ODORANTE EM REDES
DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS NATURAL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Éliton Fontana e Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gross, Rogério

Dispersão de Agente Odorante em Redes de Distribuição de Gás Natural / Rogério Gross ; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Éliton Fontana ; coorientador, Adriano da Silva. – Florianópolis, SC, 2017.

136 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adorante. 3. Dispersão. 4. Gás natural. 5. CFD. I. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. II. Fontana, Éliton. III. Silva, Adriano da. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Rogério Gross

**DISPERSÃO DE AGENTE ODORANTE EM REDES
DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS NATURAL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis SC, 28 de agosto de 2017.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Prof^a. Dr^a. Selene M.
A. Guelli Ulson de
Souza
Orientadora
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof. Dr. Éliton
Fontana
Coorientador
Universidade
Federal do Paraná

Prof. Dr. Adriano da
Silva
Coorientador
Universidade Federal
de Santa Catarina

Banca Examinadora

Prof. Dr. Erasmo
Mancusi
Università degli Studi
del Sannio,
Benevento, Itália

Prof. Dr. Pedro
Henrique Hermes de
Araújo
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof. Dr. José
Vladimir de Oliveira
Universidade Federal
de Santa Catarina

*À minha sempre bela e amada esposa
Isolina
e aos nossos preciosos tesouros
Guilherme e Gustavo.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me deu força, saúde, disposição e inspiração.

À Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, ao Professor Éliton Fontana e ao Professor Adriano da Silva, pela oportunidade oferecida, por estarem sempre dispostos a compartilhar seus conhecimentos e principalmente pela orientação e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À SCGAS – Companhia de Gás de Santa Catarina, pelo apoio, incentivo e infraestrutura disponibilizada, em especial ao meu Gerente, Fernando Ferreira Margarida que desde o início acreditou e incentivou a realização deste trabalho e aos Diretores Walter Fernando Piazza Júnior, Oswaldo Luiz Monte e Rafael Rodrigo Longo, pelo apoio e pela confiança depositada em mim.

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior – CAPES, pelo incentivo oferecido.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade concedida.

Ao Edevilson Silva, chefe de expediente da pós-graduação, pela sua atenção e sempre pronta disposição em ajudar no que for possível.

Aos colegas da SCGAS que de uma forma ou outra sempre incentivaram este trabalho, em especial aos técnicos Diego Netto Madeira e Sérgio Rita, pelo suporte prestado na montagem de equipamentos e execução dos experimentos em campo.

À minha esposa Isolina e nossos filhos Guilherme e Gustavo, pelo apoio, suporte emocional compreensão e motivação.

À banca examinadora, por suas colocações, críticas e enriquecimento do trabalho.

E finalmente, a todos os meus queridos amigos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para inspirar e incentivar a realização deste trabalho.

*“Menor que meu sonho não posso ser”
Lindolf Bell*

RESUMO

A distribuição de gás natural canalizado tem crescido drasticamente desde o início da operação do gasoduto Bolívia-Brasil (Gasbol) em 1999. São inúmeras as vantagens ambientais e econômicas deste energético, que assume um papel fundamental no desenvolvimento econômico e social, dentre as quais se destacam: menor custo, maior eficiência de queima e redução sensível na emissão de poluentes em relação a outras fontes convencionais, além de não necessitar estocagem e melhorar o controle sobre a queima, possibilitando a fabricação de produtos de maior valor agregado. Para que o gás natural seja comercializado com segurança, é imprescindível a odorização do mesmo, sendo o t-butil mercaptano (TBM), um dos principais componentes utilizados nas formulações de odorantes utilizados para esta finalidade. A concentração mínima e máxima de odorante nas redes de distribuição de gás natural em Santa Catarina é estabelecida através da Portaria 003 de 18 de fevereiro de 2010, sendo a concentração mínima e máxima, respectivamente, 10 e 25 mg de odorante para cada m³ de gás nas condições padrões (pressão de 1 atm e temperatura de 20 °C). Há na literatura um número muito limitado de trabalhos sobre o comportamento do odorante em redes de distribuição de gás natural (RDGN). Uma vez que o odorante é injetado na tubulação de gás natural de forma intermitente a partir de um sistema de odorização (SDO), pode-se presumir que a dispersão do odorante não é imediata, mas ocorre ao longo da RDGN. A proposta deste trabalho é modelar o escoamento de gás natural e a dispersão de odorante utilizando técnicas de Fluidodinâmica Computacional (CFD) para investigar, através de simulações, a forma como ocorre a dispersão do odorante na RDGN e propor melhores práticas para garantir o atendimento à legislação pertinente. Os resultados obtidos mostram que, os principais parâmetros que afetam a dispersão, considerando a injeção de uma quantidade fixa de odorante, são o diâmetro da tubulação e a pressão de operação. A depender da combinação destes parâmetros, as concentrações de odorante exigidas por lei são alcançadas apenas a uma distância de 18 km a partir do SDO. Foi verificada também uma boa concordância entre o modelo matemático utilizado para realizar as simulações e os dados experimentais obtidos em campo.

Palavras-chave: Odorização. Odorante. Mercaptano. Dispersão. Gás natural. CFD.

ABSTRACT

The distribution of piped natural gas has grown dramatically since the beginning of the operation of the Bolivia-Brazil gas pipeline (Gasbol) in 1999. There are numerous environmental and economic advantages of this energy source, which plays a fundamental role in economic and social development, among which the following stand out: lower cost, higher burning efficiency and a significant reduction in the emission of pollutants compared to other conventional sources, as well as not requiring storage and improving control over burning, enabling the production of higher added value products. For safely marketed the natural gas, it is essential to odorize it. For this purpose, t-butyl mercaptan (TBM) is one of the main components used in the odorant formulations. The minimum and maximum concentration of odorant in the natural gas distribution networks in Santa Catarina is established by a government regulation "Portaria 003 de 18 de fevereiro de 2010", with the minimum and maximum concentration being respectively 10 and 25 mg of odorant for each m³ of gas under the set conditions (pressure of 1 atm and temperature of 20 °C). There is in the literature a very limited number of publications on odorant behavior in natural gas distribution networks (RDGN). Since the odorant is intermittently injected into the natural gas pipeline from an odorization system (SDO), it can be presumed that the odorant dispersion is not immediate but occurs along the RDGN. The purpose of this work is to model natural gas flow and odorant dispersion using Computational Fluid Dynamics (CFD) techniques to investigate, through simulations, how odorant dispersion occurs in RDGN and to propose best practices to guarantee the pertinent legislation. The results show that the main parameters that affect the dispersion, considering the injection of a fixed amount of odorant, are the pipe diameter and the operating pressure. Depending on the combination of these parameters, the concentrations of odorant required by law are achieved only at a distance of 18 km from the SDO. It was also verified a good agreement between the results obtained using mathematical model to perform the simulations and the experimental data obtained in the field.

Keywords: Odorization. Odorant. Mercaptan. Dispersion. Natural gas. CFD

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Gás associado e não associado.....	31
Figura 2.1 - Fotos do acidente ocorrido na escola de New London.....	39
Figura 2.2 - Terc-Butilmercaptana (TBM).....	40
Figura 2.3 – Isopropilmercaptana (IPM).....	40
Figura 2.4 - n-Propilmercaptana (NPM).....	40
Figura 2.5 – Tetrahidrotiofeno THT.....	41
Figura 2.6 - Fluxograma de funcionamento de um SDO.....	45
Figura 2.7 - Ilustração de um SDO utilizado na SCGAS.	46
Figura 2.8 - Ilustração de um injetor de odorante.....	46
Figura 2.9 - Ilustração do escoamento de odorante em uma tubulação.	47
Figura 3.1 - Valores médios e flutuantes para a componente velocidade (u_i).....	54
Figura 3.2 - Camada limite turbulenta e as três zonas que a compõe.	59
Figura 3.3- Função de parede.....	60
Figura 4.1 - Incerteza no cálculo de Z com método detalhado... ..	68
Figura 4.2 - Condições de contorno na entrada da tubulação.	80
Figura 4.3 - Condições de contorno na saída da tubulação.	80
Figura 4.4 - Malha para a obtenção dos perfis de velocidade.....	81
Figura 4.5 - Definição do pulso quadrado.	85
Figura 4.6 - Trem de pulsos gerado.....	86
Figura 4.7 - Condições de contorno para a concentração na entrada da tubulação.	87
Figura 4.8 - Malha para simular a dispersão de odorante: divisão radial e axial.	88
Figura 5.1 – Odorímetro.	90
Figura 5.2 - Dispositivo coletor de amostras.....	91
Figura 5.3 - Ilustração do coletor de amostras.....	92
Figura 5.4 - Coletor de amostras de gás instalado.....	93
Figura 6.1 – Arranjo dos dados experimentais.....	98
Figura 6.2 – Comparação entre dados experimentais e numéricos.....	99
Figura 6.3 Comparação entre resultados obtidos a partir de diferentes malhas.....	100
Figura 6.4 - Perfis de velocidade para tubulação de 8 polegadas a 16 kgf/cm ²	101

Figura 6.5 - Perfis de velocidade para tubulação de 6 polegadas a 16 kgf/cm ²	103
Figura 6.6 - Perfis de velocidade para tubulação de 10 polegadas a 16 kgf/cm ²	103
Figura 6.7 - Perfis de velocidade para tubulação de 6, 8 e 10 polegadas.....	105
Figura 6.8 - Perfis de μ_T para diferentes pressões.....	106
Figura 6.9 - Perfis de μ_T para diferentes velocidades.	107
Figura 6.10 - Perfis de μ_T para tubulação de 6, 8 e 10 polegadas.	107
Figura 6.11 – Avanço do pulso de odorante na RDGN.....	109
Figura 6.12 - Variação da concentração de odorante com o tempo.	110
Figura 6.13 - Dispersão de odorante a 11 kgf/cm ²	111
Figura 6.14 - Dispersão de odorante a 16 kgf/cm ²	112
Figura 6.15 - Dispersão de odorante a 35 kgf/cm ²	113
Figura 6.16 - Comparação entre as curvas de dispersão de odorante.....	114
Figura 6.17 - Dispersão de odorante a 2 m/s.	117
Figura 6.18 - Dispersão de odorante a 8 m/s.	118
Figura 6.19 - Comparação entre as curvas de dispersão de odorante.....	119
Figura 6.20 - Dispersão de odorante em RDGN de 6 in.....	122
Figura 6.21 - Dispersão de odorante em RDGN de 10 in.....	123
Figura 6.22 - Comparação entre as curvas de dispersão de odorante.....	124

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 – Comparação entre diferentes métodos para o cálculo de Z	72
Quadro 5.1 – Plano de amostragem.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição de diferentes fontes de gás natural.....	32
Tabela 2.1 - Especificação do gás natural segundo a Resolução ANP Nº 16, de 17.06.2008.	37
Tabela 2.2 - Odorantes comerciais e suas formulações.	41
Tabela 2.3 - Cálculo da quantidade de querosene e odorante para passivação.....	43
Tabela 3.1 - Mach para as faixas de pressão e temperatura mais usuais.	50
Tabela 3.2 - Constantes de fechamento do modelo $k - \varepsilon$	56
Tabela 3.3 - Zonas distintas da camada turbulenta.	59
Tabela 4.1 - Composição média do gás natural boliviano.	66
Tabela 4.2 - Massa específica e fator de compressibilidade para diferentes pressões.....	73
Tabela 4.3 – Viscosidade do gás natural para diferentes pressões.	74
Tabela 4.4 - Composição do odorante.	75
Tabela 4.5 - Incrementos para o cálculo do volume de difusão..	76
Tabela 4.6 – Difusividade do odorante para diferentes pressões.	77
Tabela 4.7 - Valores dos parâmetros do modelo matemático.....	78
Tabela 4.8 - Relação de diâmetros e velocidades.	81
Tabela 4.9 - Qualidade da malha.	82
Tabela 4.10 - Relação entre pressão de operação e concentração final de odorante.	84
Tabela 6.1 - Concentração corrigida de odorante (C_R).....	97
Tabela 6.2 Erros associados à análise das malhas.	101
Tabela 6.3 - Diferença % entre velocidades máximas a diferentes pressões.	102
Tabela 6.4 - Diferença % entre velocidades máximas para diferentes diâmetros.....	104
Tabela 6.5 - Velocidades máximas para diferentes diâmetros..	104
Tabela 6.6 - Comparação entre os resultados obtidos para as curvas de dispersão a diferentes pressões.....	115
Tabela 6.7 - Relação entre pressão e período de injeção de odorante.	115
Tabela 6.8 - Comparação entre os resultados obtidos para as curvas de dispersão a diferentes velocidades.....	120
Tabela 6.9 - Relação entre velocidade de escoamento e período de injeção de odorante.	121

Tabela 6.10 - Comparação entre os resultados obtidos para as curvas de dispersão a diferentes diâmetros.	125
Tabela 6.11 - Relação entre diâmetro da RDGN e período de injeção de odorante.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ARESC – Agência de Regulação de Serviços Públicos de Santa Catarina;
CFD: Fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics*)
CNTN: condições normais de temperatura e pressão;
EE: Estação de entrega;
ER: Estação de recebimento
RDGN: Rede de distribuição de gás natural;
SDO: Sistema de odorização;
TBG: Transportadora Brasileira Gasoduto Bolívia-Brasil S.A.

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Latino

c	Concentração de odorante (mg/m ³)
C_o	Concentração de odorante nas condições de base (mg/m ³)
C_p	Capacidade calorífica à pressão constante (J/kgK)
$C_{\mu}, C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}$	Constantes de fechamento empíricas (adimensional)
D	Coefficiente de difusão (m ² /s)
D_{eff}	Coefficiente de difusão efetivo (m ² /s)
D_i	Diâmetro interno (m)
D_M	Difusividade mássica do componente na mistura (m ² /s)
D_T	Coefficiente de difusão turbulenta (m ² /s)
\mathbf{F}	Vetor força por volume (N/m ³)
I_j	Intervalo de tempo entre injeções de odorante (s)
k	Energia cinética turbulenta (m ² /s ²) ou (J/kg)
κ	Constante de von Kármán (adimensional)
l_{mix}	Comprimento de mistura (m)
l_{mix}^{lim}	Límite superior no comprimento de mistura (livre caminho médio) (m)
m_e	Massa de odorante injetada por embolada (mg)
M	Número de Mach (adimensional)
\mathbf{n}	Vetor normal
P	Pressão (Pa)
P_k	Termo de produção de energia cinética turbulenta (m ² /s ²)
\mathbf{q}	Vetor fluxo de calor (W/m ²)
\mathbf{Q}	Termo fonte de calor (W/m ³)
R_i	Raio interno da tubulação (m)
\mathbf{S}	Tensor taxa de deformação (1/s)
Sc_t	Número de Schmidt turbulento (adimensional)
t_j	Intervalo de tempo em que ocorre a injeção de odorante (s)
T	Temperatura absoluta (K)
\mathbf{u}	Vetor velocidade (m/s)
u'_i	Parcela das variações turbulentas da componente i da velocidade (m/s)
u_{τ}	Velocidade de fricção (m/s)
\mathbf{U}	Vetor campo de velocidade média (m/s)
U_i	Componente i da velocidade média (m/s)
v	Velocidade média do fluido (m/s)

v_s	Velocidade média do som no fluido nas condições de operação (m/s)
X_i	Concentração de odorante na injeção nas condições de operação (mg/m ³)
X_f	Concentração final de odorante nas condições de operação (mg/m ³)

Alfabeto Grego

δ_W	Distância da parede ao primeiro nó da malha (m)
δ_W^+	Distância adimensional (número de Reynolds local)
$\Delta t_1, \Delta t_2$	Intervalos de tempo (s)
ε	Taxa de dissipação da energia turbulenta (m ² /s ³) ou (J/kg.s)
\emptyset	Propriedade genérica (pode representar qualquer quantidade escalar)
μ	Viscosidade dinâmica (kg/m.s)
μ_T	Viscosidade turbulenta (kg/m.s)
ρ	Massa específica (kg/m ³)
ρ_a	Concentração do componente a no fluido (kg/m ³)
σ	Tensor tensão viscosa (Pa.m)
$\sigma_k, \sigma_\varepsilon$	Constantes de fechamento empíricas (adimensional)
τ	Tensão de cisalhamento no fluido (Pa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	29
1.1	BREVE HISTÓRIA DO GÁS NATURAL.....	29
1.2	FORMAÇÃO DO GÁS NATURAL.....	30
1.3	COMPOSIÇÃO TÍPICA DO GÁS NATURAL NAS DISTRIBUIDORAS.....	31
1.4	DISPERSÃO DE ODORANTE EM RDGN.....	32
1.5	OBJETIVOS.....	34
1.5.1	Objetivo geral.....	34
1.5.2	Objetivos específicos.....	34
1.6	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	35
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
2.1	LEGISLAÇÃO.....	37
2.2	ASPECTOS DE SEGURANÇA.....	38
2.2.1	Por que odorar o gás natural?.....	38
2.2.2	Tipos de odorante e suas características.....	39
2.2.3	Causas para a diminuição da concentração de odorante.....	41
2.2.4	Reações na superfície da tubulação.....	42
2.2.5	Processo de passivação de tubulações.....	43
2.2.6	Dispersão do odorante em RDGN.....	45
3	MODELO MATEMÁTICO DE ESCOAMENTO E DISPERSÃO DE ODORANTE EM TUBULAÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS NATURAL.....	49
3.1	EFEITOS DA COMPRESSIBILIDADE.....	49
3.2	SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE ODORANTE EM RDGN	50
3.2.1	Equações fundamentais na análise de escoamento de gasodutos	51
3.2.2	Escoamento Turbulento.....	52
3.2.3	Equações RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes).....	53
3.2.4	Viscosidade Turbulenta.....	55
3.2.5	O modelo turbulento $k - \epsilon$	55
3.2.6	Limite da capacidade de realização.....	57
3.2.7	Funções de Parede.....	58
3.2.8	Valores de entrada para a escala de turbulência e intensidade.....	61
3.2.9	Estimativa para os valores iniciais.....	62
3.2.10	Condições de contorno para a parede.....	62

3.2.11	Transporte de espécies diluídas	63
3.2.12	Equação do balanço de massa	63
3.2.13	Estimativa do valor de Schmidt turbulento (Sc_t).....	64
4	METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA.....	65
4.1	CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DO GÁS NATURAL E DO ODORANTE PARA O MODELO MATEMÁTICO	66
4.1.1	Massa molar média do gás natural.....	66
4.1.2	Fator de compressibilidade do gás natural.....	67
4.1.3	Massa específica da mistura gasosa.....	72
4.1.4	Viscosidade do gás natural	73
4.1.5	Massa molar média do odorante.....	74
4.1.6	Difusividade do odorante na mistura gasosa	75
4.2	MODELO MATEMÁTICO	77
4.3	CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	78
4.3.1	Condições de contorno: Funções de parede.....	78
4.3.2	Condições na entrada da tubulação.....	79
4.3.3	Condições na saída da tubulação	80
4.4	PERFIS DE VELOCIDADE	80
4.4.1	Qualidade da malha utilizada para obter os perfis de velocidade	81
4.5	PERFIS DE VISCOSIDADE TURBULENTA.....	82
4.6	TRANSPORTE DAS ESPÉCIES DILUÍDAS.....	82
4.6.1	Propriedades do transporte	83
4.6.2	Condições na entrada da tubulação.....	83
4.6.3	Condições na saída da tubulação	87
4.6.4	Malha para simular a dispersão de odorante.....	87
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	89
5.1	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	89
5.1.1	Medição da concentração de odorante.....	89
5.1.2	Coletor de amostras	90
5.2	METODOLOGIA DE COLETA DE AMOSTRAS.....	91
5.3	TRATAMENTO DOS DADOS COLETADOS	94
6	RESULTADOS.....	97
6.1	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	97
6.1.1	Validação do modelo matemático	97
6.2	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS NUMÉRICOS	99
6.2.1	Testes de malha	99
6.2.2	Perfis de velocidade.....	101

6.2.3	Perfis de viscosidade turbulenta.....	105
6.2.4	Dispersão de odorante na RDGN.....	108
6.2.5	Análise da dispersão de odorante na RDGN.....	109
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	127
7.1	CONCLUSÕES	127
7.2	SUGESTÕES.....	127
	REFERÊNCIAS.....	129
	APÊNDICE.....	135

1 INTRODUÇÃO

1.1 BREVE HISTÓRIA DO GÁS NATURAL

O gás natural foi descoberto na Pérsia entre 6000 a.C. e 2000 a.C. e, segundo algumas indicações históricas, era usado para manter aceso o “fogo eterno” – símbolo de adoração de uma seita local. Na China é conhecido desde 900 a.C., mas o conhecimento da primeira utilização do gás natural, segundo um manuscrito chinês, data de 347 a.C. O manuscrito descreve um “ar de fogo” que podia ser usado para iluminação. O historiador chinês Chang Qu menciona ainda a existência de um sistema engenhoso de bambus, selados entre si com betume, construído na província de Sichuan para transportar o gás natural desde o ponto onde, naturalmente, brotava da terra até à cidade.

Em 1821, as ruas de Fredonia, perto de New York, eram iluminadas por gás natural, meramente porque o gás emergia espontaneamente de um buraco no chão, à saída da cidade. A canalização era feita de madeira e chumbo e pode assim imaginar-se o nível de insegurança para as pessoas, quer em termos de potenciais explosões, quer em termos de envenenamento. Não havia mecanismos fiáveis para transportar o gás até às casas o que impedia assim o seu uso para aquecimento, cozinha e outros usos, sendo apenas utilizado para iluminação pública.

Foi, finalmente, a descoberta de Robert Bunsen – o célebre bico de Bunsen – em 1885, misturando ar e gás natural, que permitiu usar plenamente as vantagens deste combustível. Os produtores de gás natural rapidamente mudaram a sua atenção para as propriedades térmicas deste combustível, promovendo-o como fonte de energia para aquecimento ambiente, de água para banho e cozinha.

Foi após a Segunda Guerra Mundial que o transporte de gás por gasoduto teve a sua expansão. Foram os avanços resultantes da guerra,

na metalurgia, na soldadura e na produção dos tubos que permitiram o rápido desenvolvimento do transporte de gás. Uma vez que as redes de transporte e de distribuição se expandiram, a indústria e as centrais térmicas passaram a ser importantes clientes do gás natural.

Texto extraído da página web da AGN – Associação Portuguesa das Empresas de Gás Natural.

1.2 FORMAÇÃO DO GÁS NATURAL

O gás natural é composto de hidrocarbonetos leves onde o metano, seu principal componente, representa mais de 70% da mistura gasosa. Assim como o petróleo, o gás natural é um produto da decomposição de matéria orgânica, principalmente micro-organismos marinhos depositados no solo durante os últimos 550 milhões de anos. Este material orgânico misturado com lama, lodo e areia no fundo do oceano gradualmente foi enterrado ao longo do tempo. Uma vez selada em um ambiente livre de oxigênio e exposta a um crescente aumento de calor e pressão, esta matéria orgânica foi submetida a um processo de decomposição térmica que a converteu em hidrocarbonetos.

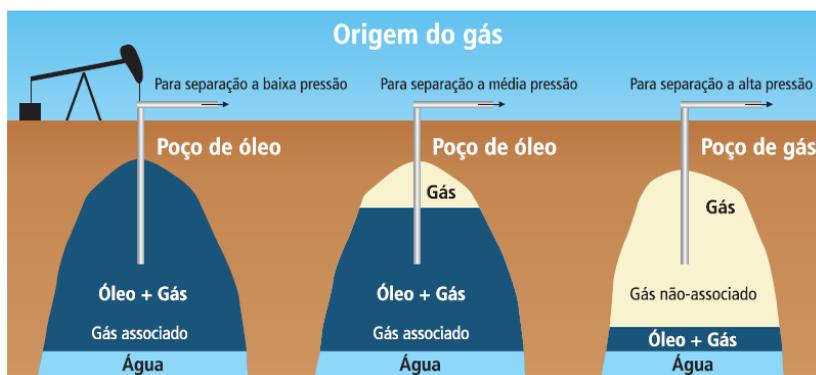
Uma vez formado o gás natural, seu destino depende de duas características críticas das rochas que o cercam, a porosidade e a permeabilidade. A porosidade se refere à quantidade de espaços vazios contidos dentro dos grãos de uma rocha. Rochas muito porosas, como os arenitos, possuem muito espaço para armazenar fluidos como óleo, água e gás. A permeabilidade, por sua vez, é uma medida de quão interconectados estão os espaços em uma rocha. Uma rocha com alta permeabilidade permite que o gás e os líquidos escoem facilmente pela rocha. Como o gás natural tem uma densidade menor do que as rochas que o cercam, ele tende a subir para a superfície através dos espaços porosos da rocha. Os depósitos de gás natural são formados quando o gás que migra por uma rocha altamente porosa e permeável encontra uma camada de cobertura impermeável, geralmente formada por falhas ou dobras, e fica aprisionado neste espaço antes de atingir a superfície e escapar para a atmosfera (UNION OF CONCERNED SCIENTISTS).

A camada que retém o gás e o óleo é chamada cap rock, e a formação resultante é chamada de trap. O gás natural pode estar associado ou não ao petróleo (ver Figura 1.1). O gás associado está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás no reservatório. O gás

não associado apresenta quantidades muito pequenas de óleo, ou ausência completa de óleo, sendo direcionado exclusivamente para o mercado de gases combustíveis, p. ex. Campo de San Alberto na Bolívia. O gás associado tem sua produção determinada pela produção de óleo. Boa parte do gás é utilizada pelo próprio sistema de produção, podendo ser usada em processos conhecidos como reinjeção e gás lift, com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório, ou mesmo consumida para geração de energia para a própria unidade de produção, que normalmente fica em locais isolados, como por exemplo o Campo de Urucu no Estado do Amazonas.

O fato de ser ou não associado pode mudar a composição do gás natural, mas basicamente ele é composto por metano, etano, propano e uma quantidade menor de hidrocarbonetos de maior massa molecular. O gás natural apresenta baixos teores de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.

Figura 1.1 - Gás associado e não associado.



Fonte: Vieira *et al.*, 2005.

1.3 COMPOSIÇÃO TÍPICA DO GÁS NATURAL NAS DISTRIBUIDORAS

Através da Tabela 1.1 (VIEIRA *et al.*, 2005), na qual foram acrescentados, por este autor, os dados referentes à SCGAS, é possível comparar as diferentes composições de algumas fontes de gás natural utilizadas no Brasil.

Tabela 1.1 - Composição de diferentes fontes de gás natural.

Componentes	Fórmula	Bacia de Campos	Guamaré	Bahia	Bolívia (SCGAS)*
		Porcentagem Volumétrica (%)			
Metano	CH ₄	89,44	88,84	88,85	89,46
Etano	C ₂ H ₆	6,70	8,64	8,99	5,95
Propano	C ₃ H ₈	2,72	0,21	0,51	1,60
Iso-Butano	C ₄ H ₁₀	-	-	-	0,88
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,34	1,41	0,86	1,40
Nitrogênio	N ₂	0,80	0,90	0,79	0,71
Oxigênio	O ₂	-	-	-	0,00
Densidade [†]		0,62	0,62	0,61	0,63
PCS [‡] (kcal/m ³)		9.574,7	9.267,5	9.389,3	9.464,1

* Dados baseados na média anual de 2015 (Fonte: SCGAS);

[†] Densidade relativa ao ar nas condições de base (20 °C e 1 atm);

[‡] Calculado conforme ABNT NBR 15213.

Fonte: Adaptado de Vieira *et al.*, 2005.

OBS: O gás boliviano apresenta uma quantidade de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em torno de 3 mg/m³ (autor).

Como se pode observar na Tabela 1.1, as composições de gás natural, indiferente de suas origens, são muito semelhantes apresentando como consequência propriedades físicas muito próximas, como é o caso da densidade. Portanto é de se esperar que os resultados obtidos neste trabalho sejam válidos para qualquer RDGN (Rede de distribuição de gás natural) localizada no Brasil.

1.4 DISPERSÃO DE ODORANTE EM RDGN

O transporte de gás natural desde os reservatórios até as distribuidoras é realizado, em geral, através de gasodutos, como p. ex. o gasoduto Bolívia-Brasil, gerenciado pela TBG (Transportadora Brasileira Gasoduto Bolívia-Brasil S.A.) e o gasoduto GASENE operado pela Transpetro. Ao longo destes gasodutos encontram-se as

estações de entrega (EE) onde o gás natural é comissionado para as estações de recebimento (ER) das distribuidoras.

As companhias de distribuição de gás natural utilizam um emaranhado de tubulações, RDGN, responsável por conduzir o gás natural a partir de estações de recebimento até o consumidor final. Estas RDGN permitem que grandes quantidades de gás natural sejam transportadas de maneira segura, diminuindo enormemente o tráfego de cargas perigosas em ferrovias e rodovias e conseqüentemente, diminuindo a possibilidade de acidentes ambientais.

As transportadoras de gás natural não têm obrigação de odorar o gás transportado, pois além de seus gasodutos passarem por lugares ermos e na maior parte inabitados, também não fornecem gás diretamente para consumidores finais. Portanto o gás natural recebido nas ER é inodoro.

Para garantir a segurança do consumidor final, as distribuidoras são obrigadas por lei a odorar o gás natural, para que o usuário possa rapidamente perceber vazamentos de gás através do odor característico que está acostumado a associar ao gás (cheiro de gás).

O odorante é injetado em uma RDGN a partir de uma ER. Esta injeção é realizada de forma intermitente, o que gera uma oscilação na concentração de odorante. Esta oscilação é maior no início da RDGN e vai diminuindo à medida que avança na RDGN. Sob o aspecto legal, isto pode ser visto como um problema, pois a concentração de odorante estará em alguns instantes fora do range estabelecido em lei (10-25 mg/Nm³). Outro fator muito importante a se levar em consideração é que existem indústrias que são muito sensíveis a variações na concentração de odorante, como p.ex. indústrias de cerâmica e porcelana, que podem ter a qualidade de seus produtos comprometida.

Embora existam vários fatores discutidos em literatura tratando da diminuição da concentração de odorante em RDGN (USHER, 1999; JACOBUS e YAEGER, 2008; SAADATMAND *et al.*, 2015 e IVANOV *et al.*, 2009), um aspecto pouco estudado é a dispersão dos agentes odorantes em RDGN. Taylor (1954) e Puri *et al.* (1983) publicaram trabalhos sobre a dispersão de um pulso em tubulações de água e a estimativa do coeficiente de dispersão em regime turbulento. Davidson *et al.* (1955) analisaram a dispersão de um pulso em uma tubulação de gás natural. Estes trabalhos, no entanto, não permitem avaliar o efeito e comportamento da injeção de um trem de pulsos, como no caso da injeção de odorante, onde se quer saber a distância em que a concentração atinge os limites mínimos e máximos legais, bem como o ponto em que a dispersão é tal que a oscilação da concentração pode ser

considerada segura para não afetar a qualidade de produtos manufaturados por indústrias sensíveis a esta variação.

A técnica de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) mostra-se bastante promissora para tratar deste problema, uma vez que em uma RDGN real os pontos em que é possível investigar a concentração de odorante estão muito afastados uns dos outros dificultando em muito a coleta de dados experimentais para realizar uma análise da dispersão de odorante.

O entendimento de como o odorante se dispersa na RDGN auxiliará as companhias distribuidoras de gás natural a tomarem decisões quanto à necessidade ou não de modificações em seus sistemas de odoração. Também trará à tona se a forma empregada atualmente para odorar o gás natural leva a uma dispersão suficientemente adequada do odorante, considerando para cada caso em particular, a localização das empresas consumidoras na RDGN.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo geral

- Avaliar a dispersão de odorante em uma rede de distribuição de gás natural, através de um modelo matemático, utilizando o software comercial COMSOL Multiphysics®

1.5.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Obter resultados numéricos para avaliar a dispersão de odorante em RDGN;
- Comparar os resultados experimentais, obtidos em uma RDGN real, com os resultados numéricos para verificar a consistência do modelo matemático;
- Saber a que distância do SDO (Sistema de odoração) a concentração de odorante se enquadra na legislação;
- Saber a que distância do SDO a concentração de odorante está suficientemente dispersa na RDGN para não causar prejuízo a indústrias sensíveis a oscilações na concentração de odorante.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho encontra-se dividido em sete capítulos. Inicialmente, o Capítulo 1 traz uma introdução contextualizando o tema desta tese e apresentando os objetivos gerais e específicos deste trabalho. O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica, através de uma revisão bibliográfica sobre aspectos relacionados à odoração de gás natural, abordando os tipos de agentes odorantes, a forma de injetá-los na RDGN, aspectos relacionados à segurança e legislação, bem como problemas envolvendo a dispersão do odorante na RDGN. O modelo matemático para o estudo da dispersão de odorante na RDGN é apresentado no Capítulo 3. No Capítulo 4 é apresentada a metodologia matemática e numérica discutindo as condições de contorno empregadas, a elaboração da malha para o domínio computacional e a forma de calcular as diversas propriedades físico-químicas envolvidas neste estudo. A metodologia experimental, bem como os aparatos desenvolvidos e utilizados para obter dados experimentais em campo para comparar com o modelo numérico, são apresentados no Capítulo 5. Os resultados obtidos, tanto no experimento quanto nos modelos numéricos, são abordados e discutidos no Capítulo 6. As conclusões e sugestões, que constituem o Capítulo 7, mostram que os objetivos deste trabalho foram plenamente atendidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LEGISLAÇÃO

Segundo a Lei 9.478/97, conhecida como Lei do Petróleo, o gás natural “é a porção do petróleo que existe na fase gasosa ou em solução no óleo, nas condições originais de reservatório, e que permanece no estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão (CNTP)”.

Para que o gás natural possa ser comercializado, é necessário atender a requisitos estabelecidos pela Resolução ANP N° 16, de 17.06.2008. Um resumo destes requisitos é apresentado na Tabela 2.1 e no texto a seguir.

Tabela 2.1 - Especificação do gás natural segundo a Resolução ANP N° 16, de 17.06.2008.

Característica	Unidade	Limites		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste Sudeste e Sul
Poder Calorífico Superior (1)	kJ/m ³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	kWh/m ³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Índice de Wobbe (2)	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	
Metano, min.	% mol	68,0	85,0	
Etano, máx.	% mol	12,0	12,0	
Propano, máx.	% mol	3,0	6,0	
Butanos e mais pesados, máx.	% mol	1,5	3,0	
Oxigênio, máx. (3)	% mol	0,8	0,5	
Inerte (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol	18,0	8,0	6,0
CO ₂ , máx.	% mol	3,0	3,0	3,0
Enxofre Total, máx. (4)	mg/m ³	70	70	70
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13,0	10
Ponto de Orvalho de água a 1 atm, máx. (5)	°C	-39	-39	-45

Fonte: Adaptado da Resolução ANP N° 16, de 17.06.2008.

Observações:

O gás natural não deve conter traços visíveis de partículas sólidas ou líquidas; Os limites especificados são valores referidos a 293,15 K (20 °C) e 101,325 kPa (1 atm) em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água; (1) O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste

Regulamento Técnico encontra-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 293,15 K, 101,325 kPa, respectivamente em base seca.

(2) O índice de Wobbe é calculado empregando o poder calorífico superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do poder calorífico superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado de acordo com a seguinte fórmula:

$$IW = PCS/\sqrt{d}$$

onde: IW índice de Wobbe

PCS poder calorífico superior

d densidade relativa

(3) Caso seja usado o método da norma ISO 6974, parte 5, o resultado da característica teor de oxigênio deverá ser preenchido com um traço (-).

(4) É o somatório dos compostos de enxofre presentes no gás natural. Admite-se o limite máximo de 150 mg/m³ para o gás a ser introduzido no início da operação de redes novas ou então a trechos que em razão de manutenção venham a apresentar rápido decaimento no teor de odorante no início da retomada da operação.

(5) Caso a determinação seja em teor de água, a mesma deve ser convertida para (°C) conforme correlação da ISO 18453. Quando os pontos de recepção e de entrega estiverem em regiões distintas, observar o valor mais crítico dessa característica na especificação.

Como pode ser visto na Tabela 2.1 apresentada acima, os contaminantes tolerados no gás natural dependem da região em questão. Isto é devido às características apresentadas pelos respectivos reservatórios de gás. Para que o gás encontrado na região norte pudesse ser explorado de modo economicamente viável, foi tolerado um percentual maior de contaminantes. Já para o gás importado da Bolívia é exigida uma qualidade superior aos demais.

2.2 ASPECTOS DE SEGURANÇA

2.2.1 Por que odorar o gás natural?

O gás natural é inodoro e incolor. Para facilitar a identificação de um possível vazamento, compostos à base de enxofre (mercaptanas e/ou sulfetos) são adicionados ao gás em concentrações suficientes para lhe dar um cheiro marcante, mas sem lhe atribuir características corrosivas, num processo conhecido como odorização (IVANOV *et al.*, 2009).

Em 1937, uma escola em New London, Texas, explodiu, matando mais de 300 pessoas, a maioria crianças (P&GJ, 2006). A Figura 2.1 mostra cenas do ocorrido. O gás natural, sem odor, começou a vazar em alguma conexão da tubulação que passava por debaixo da escola. Os

estudantes reclamaram de dores de cabeça por um tempo, mas pouca atenção foi dada. Em 18 de março de 1937 uma centelha, provavelmente provocada por algum equipamento elétrico, fez com que a mistura gás-ar acumulada no porão da escola explodisse. Este evento mudou a indústria do gás para sempre.

Figura 2.1 - Fotos do acidente ocorrido na escola de New London.



Fonte: P&GJ, 2006.

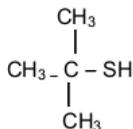
O Gás Natural é reconhecidamente muito mais seguro que os demais combustíveis. Sendo mais leve que o ar, em caso de eventual vazamento, o gás se dissipa rapidamente na atmosfera, diminuindo o risco de explosões e incêndios. Além disso, para que o gás natural se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 620 °C (o álcool se inflama a 200 °C, a gasolina a 300 °C e o GLP a 410/500 °C).

2.2.2 Tipos de odorante e suas características

Os odorantes devem possuir certas características físicas e químicas, dentre as quais um cheiro que as pessoas identifiquem como sendo de gás, limite de percepção de odor baixo, impacto de odor elevado, resistência à oxidação na tubulação e penetrabilidade boa no solo (USHER, 1999).

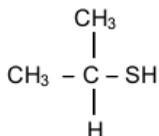
As principais mercaptanas utilizadas em *blends* nas redes de distribuição de gás natural são: Terc-Butilmercaptana (TBM) (Figura 2.2), Isopropilmercaptana (IPM) (Figura 2.3), n-Propilmercaptana (NPM) (Figura 2.4) e Tetrahidrotiofeno (THT) (Figura 2.5).

Figura 2.2 - Terc-Butilmercaptana (TBM)



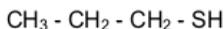
TBM é o principal componente usado em odorantes de gás natural, apresentando todas as características desejadas. No entanto, o fato de apresentar o ponto de congelamento elevado (1 °C) resulta na necessidade de ser misturado com outros componentes para evitar o congelamento (USHER, 1999). Mesmo no Brasil, onde as temperaturas ambientes geralmente estão acima de 0 °C, há a possibilidade de haver congelamento em reguladores de pressão instalados em RDGN, onde a pressão é rebaixada por vezes de 35 kgf/cm² para 4 kgf/cm².

Figura 2.3 – Isopropilmercaptana (IPM)



O IPM tem um odor forte e ponto de congelamento baixo (-130 °C). Das mercaptanas é a segunda mais resistente à oxidação. O IPM é geralmente misturado com a TBM para diminuir o ponto de congelamento ao mesmo tempo em que realça o impacto do odor (USHER, 1999).

Figura 2.4 - n-Propilmercaptana (NPM)



O NPM não é um dos principais componentes em misturas odoríferas, tipicamente 3-6%. É mais facilmente oxidado do que as outras mercaptanas. No entanto, tem um ponto de congelamento baixo (-113 °C) e um forte odor. Era originalmente um coproduto do processo de fabricação de IPM (USHER, 1999).

Figura 2.5 – Tetrahidrotiofeno THT



THT é o odorante mais resistente à oxidação em RDGN. Possui um “cheiro de gás” característico, mas baixo impacto de odor e penetrabilidade em solo pequena. Este odorante pode ser utilizado na forma pura ou em misturas com TBM.

A Tabela 2.2 apresenta alguns dos principais odorantes comerciais utilizados pelas distribuidoras de gás natural com suas respectivas formulações.

Tabela 2.2 - Odorantes comerciais e suas formulações.

Produto	Porcentagem ponderal (%)					
	Sulfetos			Mercaptanas		
	THT	DMS*	MES†	TBM	IPM	NPM
SPOTLEAK 1001		20		80		
SPOTLEAK 1005	70			30		
SPOTLEAK 1007			20	80		
SPOTLEAK 1009				79	18	3
SPOTLEAK 1039	50			50		
SPOTLEAK 1420		25		75		
SPOTLEAK 1450		10		10	70	10
THT	100					

* DMS: Dimetilssulfeto, † MES: Etilmetilssulfeto

Fonte: ARKEMA

OBS: No Brasil há somente duas empresas no mercado que fornecem agentes odorantes para gás natural: Arkema Química Ltda. e Quantiq Distribuidora Ltda. Embora utilizem nomes comerciais diferentes para seus produtos, as formulações são praticamente as mesmas.

2.2.3 Causas para a diminuição da concentração de odorante

A concentração de odorante pode cair devido à reação com a parede da tubulação especialmente quando esta é nova (USHER, 1999). Outra causa é a adsorção nas paredes da tubulação (JACOBUS e

YAEGER, 2008 e SAADATMAND *et al.*, 2015). Essa adsorção ocorre devido à porosidade da tubulação de aço, bem como devido ao filme formado após a reação das mercaptanas com o óxido de ferro, conhecido como pátina devido a sua coloração esverdeada.

O efeito de adsorção pode ocorrer dependendo da forma como o gás é consumido em uma rede de distribuição. Há RDGN em que a demanda de gás durante o dia é maior do que durante a noite. Isto quer dizer que a velocidade de escoamento pode variar durante este ciclo de 24 horas. Como a adsorção nas paredes é maior a velocidades menores e pressões maiores (SAADATMAND *et al.*, 2015), pode-se inferir que, a concentração de odorante terá um aumento em certos instantes durante a manhã quando a demanda de gás está aumentando, uma vez que parte do odorante adsorvido durante a noite será liberado (dessorção). Ao anoitecer, com a queda na demanda de gás, a tendência será de uma pequena queda na concentração, em certos instantes, pois o odorante será novamente adsorvido nas paredes da tubulação, já que a velocidade de escoamento diminuirá e ao mesmo tempo haverá um aumento da pressão na RDGN. Uma vez que a maioria das RDGN não apresentam grandes variações em suas vazões, o modelo proposto neste trabalho não considera este efeito.

2.2.4 Reações na superfície da tubulação

Há várias razões que podem levar à diminuição da concentração de odorante nas tubulações de gás natural. Uma razão é que as mercaptanas reagem com os óxidos de ferro incrustados nas paredes de aço das tubulações (IVANOV *et al.*, 2009) gerando dissulfetos (JACOBUS e YAEGER, 2008), que possuem pouco odor.

As tubulações de aço, após serem fabricadas, recebem um revestimento externo, para proteção contra corrosão e seguem para o estoque onde permanecem por pouco tempo, pois em geral a produção deste tipo de tubulação é realizada sob demanda. Os tubos encomendados pelas companhias de distribuição de gás seguem então para um pátio onde são novamente estocados. Quando chegam ao canteiro de obras são distribuídos ao longo da vala onde serão enterrados, permanecendo nestes locais, expostos ao tempo, por alguns dias. Após realizadas as soldas e devidamente acomodada na vala, a tubulação recém instalada deve sofrer testes para que se verifique a estanqueidade da mesma. Para realizar este teste, a tubulação é preenchida com água e pressurizada. Após a realização deste teste a água é completamente removida da tubulação e injeta-se nitrogênio a

fim de secar a tubulação. Quando a umidade medida no final da tubulação (saída de nitrogênio) chegar ao valor de 200 ppm, o processo finaliza e a tubulação está pronta para receber o gás natural.

Entre a fabricação e a instalação final da tubulação, nota-se que há inúmeras oportunidades para que a parede interna venha a sofrer um processo de oxidação, mesmo que pequeno, desde o período em que fica estocada até o teste hidráulico de estanqueidade, onde há o contato com a água.

2.2.5 Processo de passivação de tubulações

Quando uma tubulação nova é colocada em operação, a parede interna desta tende a reagir com o odorante disperso no gás natural devido à presença de óxido de ferro, conforme a reação (1) (JACOBUS e YAEGGER, 2008), o que leva ao decaimento acentuado da concentração de odorante. O “R” da reação (1) representa radicais orgânicos como: terc-butil, n-propil, isopropil.



Para amenizar este efeito, as companhias de distribuição de gás natural costumam realizar uma operação que acelera a passivação da tubulação. Esta operação consiste em injetar uma quantidade de querosene na tubulação e forçar o escoamento do mesmo por todo trecho a ser passivado. Após esta primeira etapa injeta-se o odorante procedendo da mesma forma. As quantidades recomendadas de querosene e odorante para este processo estão definidas na Tabela 2.3, conforme recomenda a ABNT através da NBR 15616.

Tabela 2.3 - Cálculo da quantidade de querosene e odorante para passivação.

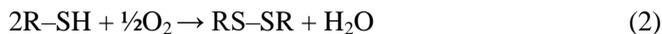
Dímetro da tubulação (in)	Querosene (kg)	Odorante (kg)	Quantidade de querosene + odorante para 300 m de tubulação (kg)
2	0,82	0,28	1,10
4	1,64	0,56	2,20
6	2,46	0,84	3,30
8	3,30	1,10	4,40
12	4,90	1,70	6,60

Fonte: NBR 15616.

Faz parte também do processo de passivação, a sobreodoração. Para aplicá-la, podem ser utilizadas concentrações de odorante até 5 (cinco) vezes a concentração que corresponde ao índice olfativo 2,5 da Escala Sales, definido pela ABNT NBR 15614.

Após o processo de passivação espera-se que o decaimento na concentração de odorante se torne desprezível.

Uma possibilidade de haver decaimento da concentração de odorante mesmo após a passivação e uso prolongado da RDGN seria a presença de oxigênio no gás natural. No entanto, a quantidade de oxigênio presente no gás boliviano é ínfima, chegando ao máximo a 1 ppm. Esta concentração seria suficiente para eliminar mais da metade do odorante injetado na RDGN caso reagisse completamente, conforme a reação (2), que mostra a oxidação de mercaptanas gerando dissulfetos e água. Como consequência, a concentração de odorante seria reduzida de 15 para 6,9 mg/m³.



No entanto, devido à baixa reatividade, para que esta reação heterogênea ocorresse na tubulação, onde escoo o gás natural, seria necessária a presença de um catalisador como, por exemplo, a ftalocianina KS-2B, conforme Akhmadullina *et al.* (1993).

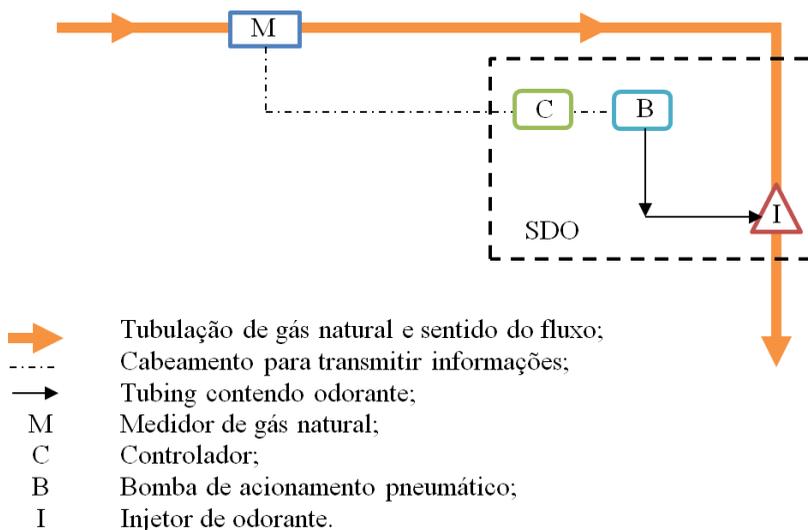
Os demais contaminantes presentes no gás natural boliviano, tanto os inertes (CO₂ e N₂) como os compostos de enxofre, não participam de reações com as mercaptanas que compõem o odorante.

O modelo desenvolvido neste trabalho não leva em consideração reações do odorante com a parede da tubulação, pois é prática comum das distribuidoras de gás natural realizar sempre a passivação das RDGN antes de colocá-las em operação. Fica claro também que mesmo que houvesse a presença de oxigênio na RDGN este não reagiria com o odorante devido à baixa reatividade nas condições operacionais. A adsorção também não é considerada no modelo pelo fato de que a maioria das RDGN apresenta uma variação de vazão pequena, o que torna esse efeito praticamente desprezível. Nos poucos casos em que há grandes variações de vazão, esta aceleração e/ou desaceleração do gás ocorre em intervalos curtos e definidos não sendo de interesse neste trabalho.

2.2.6 Dispersão do odorante em RDGN

O odorante é injetado na RDGN de forma intermitente, através de um sistema de odoração (SDO). Uma ilustração esquemática deste sistema é apresentada na Figura 2.6. As Figuras 2.7 e 2.8 apresentam fotos de um SDO empregado pela SCGAS e do respectivo ponto de injeção.

Figura 2.6 - Fluxograma de funcionamento de um SDO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O SDO opera da seguinte forma: O medidor M envia um sinal ao controlador C informando a vazão de gás nas condições de base (pressão de 1 atm e temperatura de 20° C). Este, por sua vez, utiliza esta informação para calcular a frequência necessária de injeção de odorante, uma vez que o volume a ser injetado é fixo, para que a concentração de odorante no gás natural assumira um determinado valor (p. ex., 15 mg/m³) e aciona a bomba B na frequência previamente calculada. A bomba B se conecta com o injetor I através de um tubing de aço inox responsável por conduzir o odorante. O injetor de odorante, I, é o dispositivo responsável por injetar propriamente o odorante na tubulação em uma quantidade fixa sempre que a bomba B é acionada.

Figura 2.7 - Ilustração de um SDO utilizado na SCGAS.



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Figura 2.8 - Ilustração de um injetor de odorante.

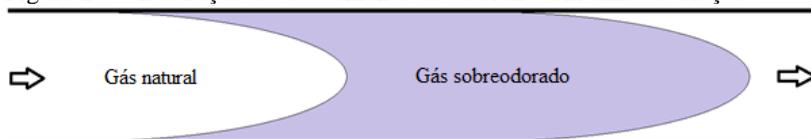


Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Como pode-se presumir após a descrição do processo de injeção de odorante na RDGN, o fato deste processo ser intermitente leva a crer

que podem haver problemas relacionados à dispersão do odorante no gás natural a depender da frequência de injeção do mesmo. A Figura 2.9 ilustra a variação da concentração de odorante, injetado na RDGN a uma certa frequência, em um determinado trecho da tubulação.

Figura 2.9 - Ilustração do escoamento de odorante em uma tubulação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Se o tempo decorrido entre uma e outra injeção de odorante for relativamente grande, a mistura completa deste gás sobreodorado ao gás natural, tornando a mistura homogênea, poderá ocorrer a vários quilômetros de distância do ponto de injeção. Esta situação não é desejável, pois pode prejudicar a qualidade de produtos elaborados por indústrias sensíveis à oscilação da concentração de odorante no gás, bem como em certas circunstâncias comprometer a segurança dos usuários deste gás.

O inconveniente de se ter clientes em partes da RDGN onde a dispersão de odorante não atingiu os limites legais é bastante óbvio, pois em alguns momentos a concentração estaria acima do limite previsto pela legislação e em outros momentos abaixo deste limite, o que implicaria também em um problema de segurança.

Mesmo quando os limites máximo e mínimo de odorante são atingidos, a oscilação de concentração de odorante pode não ser adequada para certas indústrias, como p. ex. empresas que produzem porcelanas ou cerâmicas finas e que possuem alto grau de padronização, pois o enxofre presente nos agentes odorantes pode causar variações na cor do produto final em um nível inaceitável.

3 MODELO MATEMÁTICO DE ESCOAMENTO E DISPERSÃO DE ODORANTE EM TUBULAÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS NATURAL

O escoamento transiente do gás natural no interior de um duto pode ser descrito através das equações da conservação da massa, conservação da quantidade de movimento (Navier-Stokes), equação da conservação da energia, equação da conservação das espécies químicas e equações de estado.

3.1 EFEITOS DA COMPRESSIBILIDADE

Para o escoamento de gases, pode-se avaliar se o escoamento pode ser considerado incompressível através do Número de Mach.

O Número de Mach, também denominado velocidade Mach (M), é uma medida adimensional de velocidade, definida como sendo a razão entre a velocidade do objeto e a velocidade do som (WALKER *et al.*, 2014):

$$M = \frac{v}{v_s} \quad (3.1)$$

onde:

- M é o número Mach;
- v é a velocidade média do fluido;
- v_s é a velocidade média do som no fluido nas condições de operação.

Se:

$M < 0,3$	incompressível
$M > 0,3$	compressível
$M = 1$	Escoamento crítico
$M > 1$	Escoamento supersônico

Para $M < 0,3$ a variação máxima da massa específica é inferior a 5% (FOX *et al.*, 2014) e portanto, nestes casos, o escoamento de gases pode ser tratado como incompressível.

A Tabela 3.1 mostra o número Mach para as condições limites mais usuais nas RDGN.

Tabela 3.1 - Mach para as faixas de pressão e temperatura mais usuais.

T (°C)	P (bar)	v_s (m/s)	$M(v=10 \text{ m/s})$
10	11	402,4	0,0249
10	16	399,9	0,0250
10	35	391,4	0,0255
30	11	416,5	0,0240
30	16	414,7	0,0241
30	35	408,5	0,0245

As condições de escoamento mais usuais na RDGN são pressões de 11, 16 e 35 kgf/cm² e temperatura mínima de 10 °C e máxima de 30 °C.

Observando a Tabela 3.1, nota-se que M aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Considerando a situação mais crítica, ou seja, a maior pressão e menor temperatura, 35 kgf/cm² e 10 °C respectivamente, $M = 0,0255$, portanto mesmo para a situação mais crítica o escoamento em RDGN pode ser considerado incompressível.

A Tabela 3.1 foi criada a partir de uma versão gratuita do software Flowsolv. Este software é baseado na AGA 10 (AMERICAN GAS ASSOCIATION, Report n° 10, 2003).

3.2 SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE ODORANTE EM RDGN

Para estimar a variação da concentração de odorante no gás em RDGN e saber a partir de qual ponto a mistura gás/odorante se torna homogênea, é primordial saber como o odorante se dispersa após ser injetado a partir de um SDO em uma ER. O conhecimento prévio de condições operacionais como, temperatura, pressão e velocidade de escoamento auxilia em muito o estudo deste fenômeno físico. Uma ferramenta extremamente útil para modelar o escoamento e a dispersão de odorante em RDGN é a Fluidodinâmica Computacional, mais conhecida como CFD (do inglês *Computacional Fluid Dynamics*).

3.2.1 Equações fundamentais na análise de escoamento de gasodutos

A partir de um levantamento de dados sobre as RDGN da SCGAS por este autor, constatou-se que o número de Reynolds é sempre superior à 1.10^5 e, portanto, o escoamento nestas RDGN é sempre turbulento. Sendo assim deve-se utilizar um modelo de turbulência, como o $k-\varepsilon$, para modelar adequadamente o escoamento e a dispersão de odorante em RDGN. O modelo matemático é composto por um conjunto de equações diferenciais parciais que envolvem: o balanço global de massa, o balanço da quantidade de movimento, o balanço das espécies químicas e o balanço de energia. Uma vez que o odorante forma uma mistura homogênea com o gás natural, o modelo pode ser tratado como sendo em uma única fase e baseado nas equações de Navier-Stokes, cuja forma geral é:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.2)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-P\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}] + \mathbf{F} \quad (3.3)$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) + \boldsymbol{\tau} : \mathbf{S} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_p \left(\frac{\partial P}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) P \right) + \mathbf{Q} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_a) + \nabla \cdot (\rho_a \mathbf{u}) = \nabla \cdot (D_M \nabla \rho_a) \quad (3.5)$$

onde:

ρ é a massa específica (kg/m^3)

\mathbf{u} é o vetor velocidade (m/s)

P é a pressão (Pa)

$\boldsymbol{\tau}$ é a tensão de cisalhamento no fluido (Pa)

\mathbf{F} é o vetor força por unidade de volume (N/m^3)

C_p é a capacidade calorífica à pressão constante ($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)

T é a temperatura absoluta (K)

\mathbf{q} é o vetor fluxo de calor (W/m^2)

\mathbf{Q} contém as fontes de calor (W/m^3)

\mathbf{S} é o tensor taxa de deformação ($1/\text{s}$):

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (3.6)$$

ρ_a é a concentração do componente a no fluido (kg/m^3)

D_M é a difusividade mássica do componente a na mistura (m^2/s)

A operação “:” denota a contração entre tensores definida por:

$$\mathbf{a} : \mathbf{b} = \sum_n \sum_m a_{nm} b_{nm} \quad (3.7)$$

A equação 3.2 é a equação da conservação da massa total. A equação 3.3 é uma equação vetorial que representa a conservação da quantidade de movimento. A equação 3.4 descreve a equação da conservação da energia, formulada em termos de temperatura, e a equação 3.5 representa a conservação da espécie química a . Para fechar o sistema de equações apresentado, algumas relações constitutivas são necessárias. Considerando o fluido como sendo Newtoniano e as suposições de Stokes, o tensor de cisalhamento viscoso fica:

$$\boldsymbol{\tau} = 2\mu\mathbf{S} - \frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \quad (3.8)$$

A viscosidade dinâmica μ (Pa.s) é dependente do estado termodinâmico, mas não do campo velocidade. Todos os gases podem ser considerados Newtonianos e para modelar o escoamento pode-se utilizar a equação 3.8 para calcular a tensão de cisalhamento. Conforme Batchelor (1967) e mais recentemente Panton (1996), nos casos em que o escoamento pode ser considerado isotérmico, a equação 3.4 pode ser desacoplada das equações 3.2 e 3.3.

3.2.2 Escoamento Turbulento

A turbulência é uma propriedade do escoamento e é caracterizada por uma vasta faixa de escalas de escoamento. O escoamento turbulento é definido por Bird *et al.* (2002), como sendo um escoamento viscoso no qual as partículas do fluido se movem de maneira aleatória e caótica. A tendência de um escoamento isotérmico se tornar turbulento é medida pelo número de Reynolds. Em geral, quando este número é maior do que 2.100, o escoamento é turbulento.

$$Re = \frac{\rho v D_i}{\mu} \quad (3.9)$$

onde:

μ é a viscosidade dinâmica (kg/m.s)

v é a velocidade média do fluido (m/s)

D_i é o diâmetro interno do tubo (m)

ρ é a massa específica do fluido (kg/m³)

Escoamentos com número de Reynolds elevado tendem a ser turbulentos. Como já foi dito anteriormente, este é o caso do escoamento de gases em RDGN, onde a faixa média do número de Reynolds oscila entre 1.10^5 até 4.10^6 .

Embora existam várias formas de modelar um escoamento turbulento, como DNS (*Direct Numerical Simulation*) e LES (*Large Eddies Simulations*), segundo Pontiggia *et al.* (2009), a aproximação RANS (*Reynolds Average Navier-Stokes*) é uma boa opção por possuir menor demanda computacional, quando comparada a outros métodos, e apresentar bons resultados.

3.2.3 Equações RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes)

A representação abaixo assume que o escoamento é incompressível e Newtoniano, portanto, as equações de Navier-Stokes (Eq. 3.3) e de conservação da massa (Eq. 3.2) assumem a forma:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-P\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (3.10)$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.11)$$

Uma vez que o escoamento se torna turbulento, todas as variáveis flutuam no tempo e espaço. Raramente é justificado o custo computacional para obter informações detalhadas sobre estas flutuações.

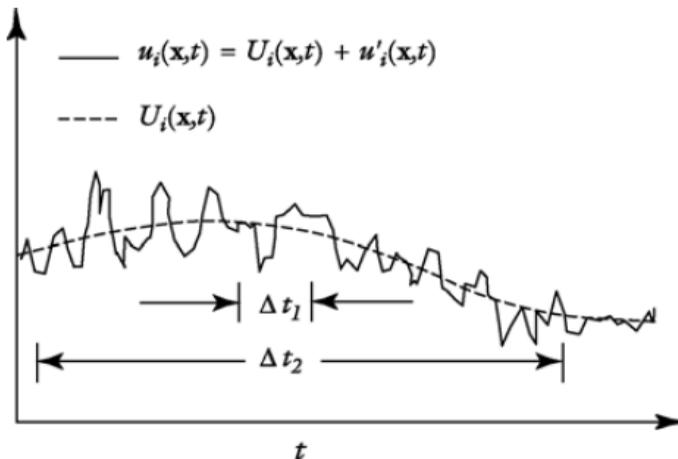
Uma representação média, em geral, traz informações suficientes sobre o escoamento. A representação média de Reynolds para escoamentos turbulentos divide as quantidades do escoamento em valores médios e uma parte flutuante (variações turbulentas),

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (3.12)$$

onde ϕ pode representar qualquer quantidade escalar do escoamento. Em geral, o valor médio pode variar no espaço e tempo.

A Figura 3.1, mostra um exemplo apresentando a média no tempo de um dos componentes do vetor velocidade para uma turbulência não estacionária. O escoamento não filtrado tem uma escala de tempo Δt_1 . Após aplicar um filtro de tempo com largura $\Delta t_2 \gg \Delta t_1$, há uma parte flutuante u'_i e uma parte média U_i . Uma vez que o campo escoamento também varia em uma escala de tempo maior que Δt_2 , U_i continua sendo dependente do tempo, mas é muito mais suave do que a velocidade não filtrada u_i . A Figura 3.1, extraída de: CFD Module User's Guide, ilustra os valores médios e flutuantes para a componente velocidade.

Figura 3.1 - Valores médios e flutuantes para a componente velocidade (u_i)



Fonte: CFD Module User's Guide.

Decompondo os campos de escoamento em uma parte média e outra flutuante, seguido pela inserção na equação de Navier-Stokes e fazendo a média, obtém-se a equação de Navier-Stokes com médias de Reynolds - RANS:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \rho \mathbf{U} \cdot \nabla \mathbf{U} + \nabla \cdot (\overline{\rho \mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'}) = -\nabla P + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) + \mathbf{F} \quad (3.13)$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (3.14)$$

onde \mathbf{U} é o campo de velocidade média e o \otimes é o produto externo do vetor (ou produto vetorial). Uma comparação com a equação 3.10 indica que a única diferença é o aparecimento do último termo no lado esquerdo da equação 3.13. Este termo representa a interação entre as flutuações da velocidade e é chamado de tensor tensão de Reynolds, que representa a transferência de quantidade de movimento devido às flutuações turbulentas. Conforme Bird *et al.* (2002), este tensor é simétrico e exige, portanto, mais seis equações para o fechamento do sistema, uma para cada componente do tensor. Isto significa que para obter as características médias do escoamento precisa-se de informações sobre a estrutura do escoamento em microescala. Neste caso, esta informação é a correlação entre as flutuações em diferentes direções.

3.2.4 Viscosidade Turbulenta

O modo mais comum de modelar a turbulência é assumindo que esta é de natureza puramente difusiva. Neste caso, o tensor de Reynolds é expresso por:

$$\rho \left(\overline{\mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'} \right) - \frac{\rho}{3} \text{tr} \left(\overline{\mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'} \right) \mathbf{I} = -\mu_T (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) \quad (3.15)$$

onde o operador tr (traço) representa a soma dos elementos da diagonal principal e μ_T é a viscosidade turbulenta. A parte esférica pode ser escrita como:

$$\frac{\rho}{3} \text{tr} \left(\overline{\mathbf{u}' \otimes \mathbf{u}'} \right) \mathbf{I} = \frac{2}{3} \rho k \quad (3.16)$$

onde k é a energia cinética turbulenta. Na simulação de escoamentos incompressíveis, este termo está incluído na pressão.

3.2.5 O modelo turbulento $k - \varepsilon$

O modelo $k - \varepsilon$ é um dos mais utilizados para aplicações industriais. Segundo Wilcox (1998), o modelo $k - \varepsilon$ padrão introduz duas equações adicionais de transporte e duas variáveis dependentes: a energia cinética turbulenta k (m^2/s^2) e a taxa de dissipação da energia turbulenta ε (m^2/s^3). A viscosidade turbulenta é modelada por:

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.17)$$

onde C_μ é uma constante de fechamento empírica do modelo a alto número de Reynolds. A viscosidade turbulenta, μ_T , não é uma propriedade do fluido, mas sim do escoamento e, portanto, das condições locais do mesmo.

A equação de transporte para a energia cinética turbulenta k é:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right) + P_k - \rho \varepsilon \quad (3.18)$$

onde o termo de produção de energia cinética turbulenta é:

$$P_k = \mu_T \left(\nabla \mathbf{u} : (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 \right) - \frac{2}{3} \rho k \nabla \cdot \mathbf{u} \quad (3.19)$$

A equação de transporte para a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta ε é:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right) + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (3.20)$$

As constantes de fechamento dos modelos das equações acima são determinadas a partir de dados experimentais conforme Wilcox (1998). Os valores estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Constantes de fechamento do modelo $k - \varepsilon$

Constante	Valor
C_μ	0,09
$C_{\varepsilon 1}$	1,44
$C_{\varepsilon 2}$	1,92
σ_k	1,0
σ_ε	1,3

Fonte: Wilcox, 1998.

As equações 3.18 e 3.20 não podem ser implementadas diretamente como se apresentam acima, pois não há nada que previna uma divisão por zero. Esta equação é implementada como sugerem Kuzmin *et al.* (2007). A implementação inclui um limite superior no comprimento de mistura (livre caminho médio), l_{mix}^{lim} :

$$l_{mix} = \max\left(C_\mu \frac{k^{3/2}}{\varepsilon}, l_{mix}^{lim}\right) \quad (3.21)$$

O comprimento de mistura é utilizado para calcular a viscosidade turbulenta. Este termo (l_{mix}^{lim}) é meramente uma ferramenta para obter a convergência e não deve estar presente na solução final.

O modelo de turbulência $k - \varepsilon$ se baseia em várias suposições, das quais a mais importante é a de que o número de Reynolds é grande o suficiente a ponto da turbulência estar em equilíbrio nas camadas limites, o que significa assumir que o termo de produção de energia cinética turbulenta é igual à taxa de dissipação. A partir desta hipótese, obtêm-se os valores para k e ε na primeira camada de nós da malha. Estas suposições limitam a precisão do modelo, uma vez que nem sempre são verdadeiras. As extensões espaciais de zonas de recirculação, por exemplo, são subestimadas pelo modelo de turbulência $k - \varepsilon$. Na maioria dos casos, no entanto, a precisão limitada é de longe compensada pela economia de recursos computacionais quando comparada a modelos de turbulência mais complexos.

3.2.6 Limite da capacidade de realização

O modelo de viscosidade turbulenta do tensor tensão de Reynolds pode ser escrito como:

$$\overline{\rho u_i u_j} = -2\mu_T S_{ij} + \frac{2}{3}\rho k \delta_{ij} \quad (3.22)$$

onde δ_{ij} é o delta de Krönecker e S_{ij} é o tensor taxa de deformação. Os elementos diagonais do tensor tensão de Reynolds devem ser não negativos, mas não é possível garantir isto calculando μ_T a partir da equação 3.17. Para afirmar que $\overline{\rho u_i u_j} \geq 0 \forall i$, a viscosidade turbulenta é submetida a um limite de capacidade de realização. A limitação para 2D e 2D axissimétrico é:

$$\mu_T \leq \frac{\rho k \sqrt{2}}{3 \sqrt{S_{ij} S_{ij}}} \quad (3.23)$$

Combinando a equação 3.23 com a equação 3.17 e a equação 3.21, tem-se o limite na escala do comprimento de mistura:

$$l_{mix} \leq \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{S_{ij} S_{ij}}} \quad (3.24)$$

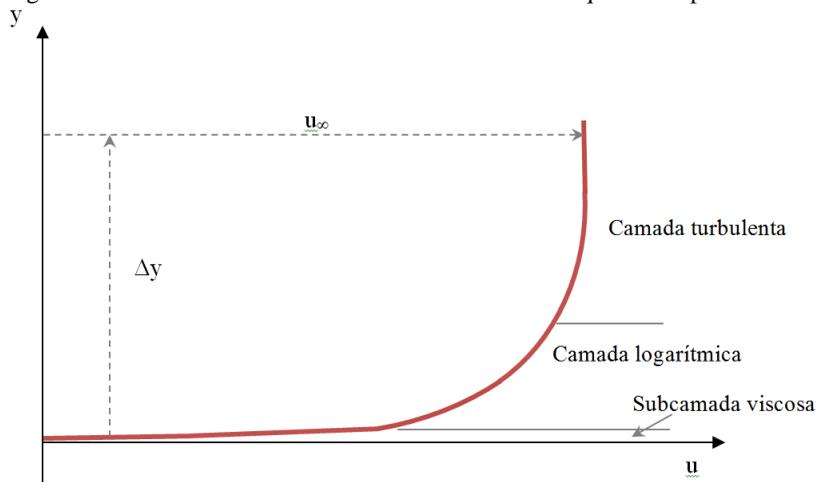
O efeito de não aplicar o limite da capacidade de realização é tipicamente a produção de uma excessiva turbulência. Este efeito é mais claramente visível em pontos de estagnação. Para evitar que isto ocorra, o limite da capacidade de realização é sempre aplicado para modelos RANS conforme detalhado por Durbin (1986), Svenningsson (2006) e Park e Park (2005).

3.2.7 Funções de Parede

Há três zonas distintas em uma camada limite turbulenta: a subcamada viscosa, a camada logarítmica e a camada propriamente turbulenta, como apresentado na Figura 3.2.

Em escoamentos turbulentos, o modelo de equação $k - \varepsilon$ é inválido nas proximidades da parede (subcamada viscosa), onde o número de Reynolds é muito pequeno e os efeitos viscosos são predominantes. Os gradientes acentuados proíbem resolver as variáveis de escoamento próximas à parede.

Figura 3.2 - Camada limite turbulenta e as três zonas que a compõe.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Schiestel (2008), em geral a delimitação das camadas ocorre conforme indicado na Tabela 3.3.

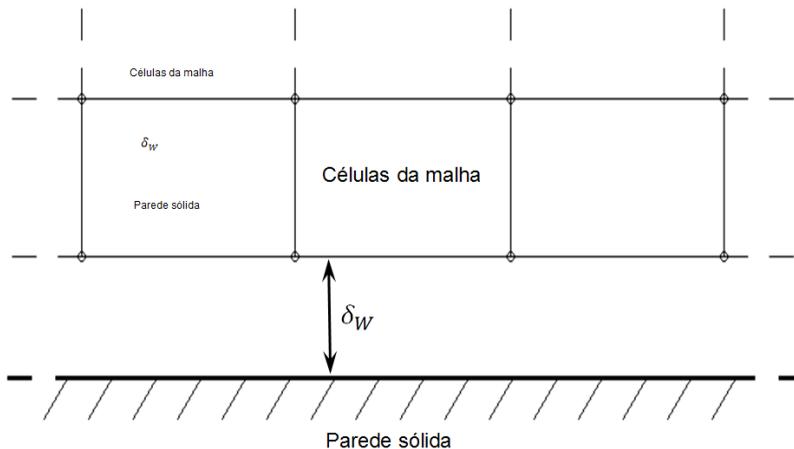
Tabela 3.3 - Zonas distintas da camada turbulenta.

Camada	Delimitação
Turbulenta	$30 < \delta_W^+ < 400$
Logarítmica	$5 < \delta_W^+ < 30$
Viscosa	$0 < \delta_W^+ < 5$

Soluções analíticas da equação da camada limite são usualmente empregadas para preencher a lacuna entre os limites de não deslizamento e a região de escoamento turbulento, sendo comumente chamadas de funções de parede.

As funções de parede baseiam-se na hipótese de que existe um equilíbrio na camada limite turbulenta e, portanto, todas as propriedades relevantes do escoamento podem ser obtidas da lei trivial que descreve tais camadas. Um modelo de parede dedicado, proposto por Grotjans e Menter (1998) e implementado por Kuzmin *et al.* (2007), utiliza funções de parede assumindo que o domínio computacional inicia a uma distância δ_W da parede conforme mostra a Figura 3.3.

Figura 3.3- Função de parede



Fonte: Adaptado de CFD Module User's Guide.

A distância δ_W é automaticamente computada de forma que $\delta_W^+ = \rho u_\tau \delta_W / \mu$ assume o valor 11,06 onde $u_\tau = C_\mu^{1/4} \sqrt{k}$ é a velocidade de fricção. Isto corresponde à distância a partir da parede onde a camada logarítmica encontra a subcamada viscosa. A distância δ_W é limitada a partir da parede de forma a nunca ser menor do que metade da altura da célula da malha limitante. Isto significa que δ_W pode vir a ser maior do que 11,06 se a célula for relativamente grosseira. Esta condição de contorno na parede é utilizada pelo COMSOL para conectar a subcamada viscosa às equações relativas ao escoamento turbulento.

Deve-se sempre ter o cuidado de verificar se na solução encontrada o valor de δ_W é suficientemente pequeno comparado com a dimensão da geometria considerada.

Segundo Salim e Cheah (2008), a distância adimensional δ_W^+ é similar ao número de Reynolds local, frequentemente usado em *CFD* para descrever quão grosseira ou refinada é a malha para um escoamento em particular. Este valor deve estar fora da camada viscosa quando se aplicam funções de parede. Para os modelos $k - \epsilon$, este valor deve estar entre:

$$30 \leq \delta_W^+ \leq 300$$

Kuzmin *et al.* (2007) consideram valores entre 11,06 e 300. Outros autores citam valores entre 30 e 1.000. No entanto há uma

concordância entre vários autores (SALIM e CHEAH, 2009; ZURAWSKI *et al.*, 1987; NIEUWSTAD *et al.*, 2016) de que a primeira camada vertical, adjacente à parede, deve ter um comprimento δ_W tal que δ_W^+ seja maior do que 30.

As condições de contorno para as velocidades são de não penetração.

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.25)$$

E uma condição de tensão de cisalhamento:

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} - (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = -\rho \frac{\mathbf{u}}{\delta_W^+} \max \left(C_\mu^{1/4} \sqrt{k}, \frac{|\mathbf{u}|}{\delta_W^+} \right) \quad (3.26)$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$ é o tensor tensão viscosa.

A energia cinética turbulenta é sujeita à condição homogênea de Neumann:

$$\mathbf{n} \cdot \nabla k = 0 \quad (3.27)$$

E a condição de contorno para ε é:

$$\varepsilon = \frac{u_\tau^3}{\kappa \delta_W} \quad (3.28)$$

onde κ é a constante de von Kármán.

3.2.8 Valores de entrada para a escala de turbulência e intensidade

Um valor de 0,1% corresponde a uma intensidade baixa de turbulência I_T . Túneis de vento com bom desempenho podem produzir valores tão baixo quanto 0,05%. escoamentos totalmente turbulentos em geral têm intensidade entre 5% e 10%.

A escala do comprimento de turbulência L_T é uma medida em unidades de comprimento correspondentes aos vórtices em pequena escala (*eddies*) que não estão resolvidos. Para escoamentos livres, este valor é tipicamente muito baixo (na ordem de centímetros). O comprimento da escala, no entanto, não pode ser zero, pois isto implicaria em uma dissipação infinita.

Para uma tubulação, o comprimento da escala de turbulência pode ser considerado $0,07D$, onde D é o diâmetro interno da tubulação.

3.2.9 Estimativa para os valores iniciais

Os valores iniciais, conforme Kuzmin *et al.* (2007), são:

$$\mathbf{u} = 0$$

$$p = 0$$

$$k = \left(\frac{10 \cdot \mu}{\rho(0,1 \cdot l_{mix}^{lim})} \right)^2 \quad (3.29)$$

$$\varepsilon = \frac{C_\mu k_{init}^{3/2}}{0,1 \cdot l_{mix}^{lim}} \quad (3.30)$$

onde: l_{mix}^{lim} é o limite do comprimento de mistura.

3.2.10 Condições de contorno para a parede

Os termos de amortecimento na equação para k e ε permitem uma condição de não deslizamento aplicada à velocidade, que é $\mathbf{u} = 0$.

Uma vez que todas as velocidades devem desaparecer na parede, assim também k deverá ser igual à zero na parede ($k = 0$).

A condição de contorno correta para ε é $2(\mu/\rho)(\partial\sqrt{k}/\partial n)^2$ onde n é a direção normal à parede. Esta condição, no entanto, é numericamente muito instável. Em vez disso, ε não é resolvida na célula adjacente a uma parede sólida e a relação analítica,

$$\varepsilon = 2 \frac{\mu}{\rho} \frac{k}{l_w^2} \quad (3.31)$$

é prescrita nestas células.

A equação 3.31 pode ser derivada como primeiro termo em uma série de expansão de $2(\mu/\rho)(\partial\sqrt{k}/\partial n)^2$. Para que a expansão seja válida, é preciso que $l_c^* \leq 1$, onde l_c^* é a distância, medida em unidades

de viscosidade, desde a parede até o centro da parede da célula adjacente. A variável de contorno, δ_w^+ , “distância adimensional ao centro da célula”, está disponível para garantir que a malha seja suficientemente fina.

3.2.11 Transporte de espécies diluídas

Um componente da mistura gasosa pode ser considerado diluído quando sua concentração é pequena em relação ao fluido solvente. Neste trabalho a concentração molar mais elevada durante a injeção do odorante na corrente de gás natural será de 0,0076%, ou seja, trata-se de uma concentração tão baixa que pode ser considerada uma mistura diluída. Devido à diluição, as propriedades da mistura como densidade e viscosidade podem ser assumidas como sendo as correspondentes ao solvente. A Lei de Fick governa a difusão dos solutos em misturas de soluções diluídas e por esta razão será empregada neste trabalho.

3.2.12 Equação do balanço de massa

O transporte de espécies químicas diluídas por difusão e convecção é avaliado através da equação de balanço de massa para cada espécie química:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D_{eff} \nabla c) \quad (3.32)$$

$$D_{eff} = D + D_T \quad (3.33)$$

$$D_T = \frac{\mu_T}{\rho S c_t} \quad (3.34)$$

onde:

c é a concentração das espécies (mg/m³)

D_{eff} denota o coeficiente de difusão efetivo (m²/s)

D é o coeficiente de difusão (m²/s)

D_T é o coeficiente de difusão turbulenta (m²/s)

\mathbf{U} é o vetor velocidade média (m/s)

$S c_t$ é o número de Schmidt turbulento

O primeiro termo no lado esquerdo da equação 3.32 corresponde ao acúmulo (ou consumo), de espécies químicas; o segundo termo refere-se ao transporte convectivo devido ao campo de velocidade \mathbf{U} . Este campo pode ser expresso analiticamente, ou ser obtido acoplando este modelo ao que descreve o escoamento do fluido (balanço de quantidade de movimento), juntamente com o modelo $k - \varepsilon$ apresentado no item 3.2.5. Do lado direito da equação de balanço de massa das espécies químicas, o primeiro termo descreve o transporte difusivo efetivo, representando a interação entre as espécies diluídas e o solvente.

3.2.13 Estimativa do valor de Schmidt turbulento (Sc_t)

Koeltzsch (2000) revisou vários trabalhos experimentais e constatou que a maioria dos autores utilizava um valor constante para Sc_t variando entre 0,5 e 0,9. Os primeiros modelos CFD para transporte de massa em regime turbulento usavam $Sc_t = 0,7$. Spalding (1971) confirmou que o valor de $Sc_t = 0,7$ tem uma boa concordância com os resultados experimentais. Por outro lado, Launder (1978) apontou que Sc_t apresenta um valor de 0,9 em escoamento turbulento próximo à parede. Tominaga e Stathopoulos (2007) compararam vários trabalhos para a estimativa de Sc_t e concluíram que este valor deve ser selecionado a partir de uma cuidadosa consideração das características de escoamento e também que o Sc_t deve ser considerado do ponto de vista de um efeito dominante do transporte de massa turbulento. Hinze (1975) considera o valor de $Sc_t = 0,625$ para escoamentos turbulentos na região central de tubulações. Arbitrariamente o valor de Sc_t considerado par este trabalho é de 0,7.

4 METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA

As metodologias matemáticas e numéricas para a solução do escoamento turbulento com a utilização do modelo de turbulência $k - \epsilon$, bem como a obtenção dos campos de concentração de odorante nas tubulações de gás natural serão apresentadas neste capítulo.

Inicialmente estabeleceu-se um modelo matemático adequado para calcular as variáveis físicas envolvidas no escoamento de gás natural em uma tubulação. Em seguida incluiu-se neste modelo a equação da conservação da espécie química de forma a obter como resultado a variação da concentração de odorante em cada ponto da tubulação e assim avaliar a dispersão do mesmo.

As condições de contorno utilizadas são provenientes de dados reais de operação da RDGN da SCGAS.

Os resultados das simulações foram obtidos a partir do emprego do *software* comercial de simulação CFD COMSOL Multiphysics® que utiliza o método de elementos finitos (*finite element methods FEM*) para a discretização das equações governantes (CFD Module User's Guide). O escoamento turbulento é resolvido utilizando um método segregado (Vázquez *et al.*, 2004) em dois grupos: o primeiro resolve a equação de Navier-Stokes e a equação da conservação das espécies químicas (campo de velocidade, pressão e concentração) e o segundo, as equações de transporte turbulento (energia cinética turbulenta, k e taxa de dissipação turbulenta, ϵ). Para cada iteração no grupo Navier-Stokes e espécies químicas, duas ou três iterações são executadas no grupo de equações de transporte turbulento. Este procedimento é necessário para que os termos não lineares nas equações de transporte turbulento estejam corrigidos antes de executar outra iteração no grupo Navier-Stokes.

O *solver* utilizado é o PARDISO *Parallel Sparse Direct Solver* (Kuzmin *et al.*, 2013 e Schenk e Gärtner, 2004).

O computador utilizado neste trabalho apresentava as seguintes configurações básicas:

- Processador: AMD A10-6800K 4100 Mhz;
- Memória Física (RAM): 32 GB.

4.1 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DO GÁS NATURAL E DO ODORANTE PARA O MODELO MATEMÁTICO

4.1.1 Massa molar média do gás natural

Para o cálculo da massa molar média do gás natural (M_g), empregou-se a seguinte equação:

$$M = \sum_{i=1}^j y_i M_i \quad (4.1)$$

onde:

y_i é a fração molar do componente i ;

M_i é a massa molar do componente i .

A fração molar média foi obtida a partir de 243 dados de composição do gás natural boliviano, coletados diariamente entre os dias 01/01/2015 a 31/08/2015. A Tabela 4.1 mostra as frações médias obtidas para cada componente e a massa molar de cada componente. O valor da massa molar foi extraído da página web: *PubChem - Open Chemistry Database*.

Tabela 4.1 - Composição média do gás natural boliviano.

Componente	Fração molar média	M_i (g/mol)
CH₄	0,8946	16,04
C₂H₆	0,0595	30,07
C₃H₈	0,0160	44,10
C₄H₁₀	0,0088	58,12
N₂	0,0071	28,01
CO₂	0,0140	44,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

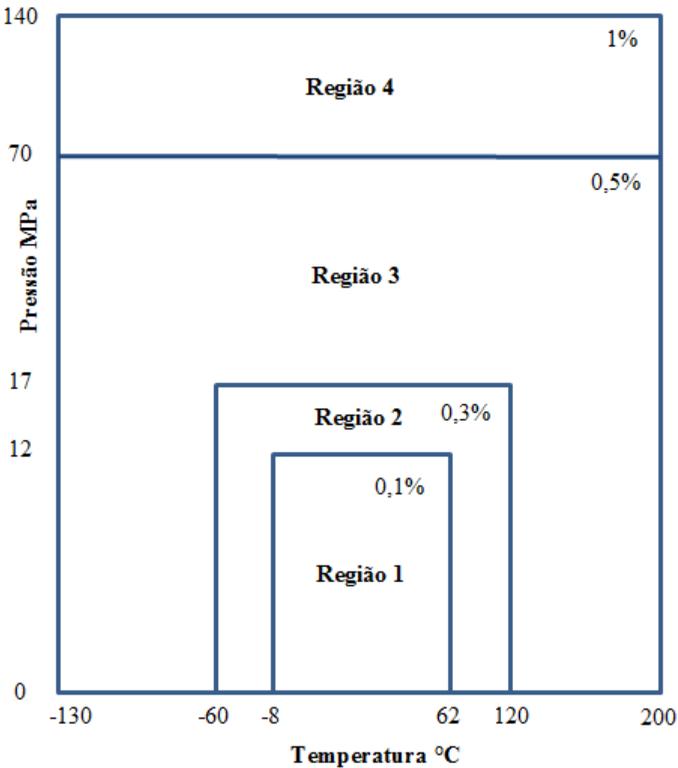
O resultado encontrado foi $M_g = 18,17$ g/mol.

4.1.2 Fator de compressibilidade do gás natural

Embora existam várias equações de estado para o cálculo do fator de compressibilidade, como a equação de Van de Waals, a equação de Benedict Webb Rubin, equações de Redlich Kwong, Lee Kesler, Peng Robinson, entre outras; neste trabalho optou-se pelo uso da norma AGA-8 (AMERICAN GAS ASSOCIATION, 1992) à qual as companhias de distribuição de gás estão sujeitas. Esta norma apresenta duas formas para o cálculo do fator de compressibilidade (Z), e da massa específica do gás natural, onde os parâmetros de entrada são as frações molares dos elementos presentes no gás, a temperatura e a pressão. Nesta norma, há o método detalhado de caracterização (*detail characterization method*) e o método grosseiro (*gross characterization method*).

O método detalhado foi empregado neste trabalho, uma vez que se conhece a composição do gás e também por apresentar incerteza menor. A incerteza para este método é apresentada na Figura 4.1 para diversas faixas de temperatura e pressão. Neste trabalho as faixas de pressão e temperatura encontram-se na Região 1 e, portanto, as incertezas relacionadas ao cálculo do fator de compressibilidade (Z) estão abaixo de 0.1%.

Figura 4.1 - Incerteza no cálculo de Z com método detalhado.



Fonte: AGA-8 (AMERICAN GAS ASSOCIATION, 1992).

A determinação do fator de compressibilidade (Z) nem sempre é trivial, uma vez que varia com a composição, pressão e temperatura. Nas distribuidoras de gás natural, o valor do fator de compressibilidade do gás natural varia entre 0,92 e 0,97 dependendo da pressão de operação do gasoduto (entre 35 e 11 kgf/cm²).

As equações 4.2 a 4.13 são utilizadas para o cálculo do fator de compressibilidade. Este método é validado através da comparação dos resultados com 5 composições de referência de gases naturais que podem ser encontradas no Apêndice deste trabalho.

A equação de estado detalhada em AGA-8 (AMERICAN GAS ASSOCIATION, 1992) é:

$$Z = 1 + \frac{DB}{K^3} - D \sum_{n=13}^{18} C_n^* T^{-u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n^* T^{-u_n} (b_n - c_n - k_n D^{k_n}) D^{b_n} \exp(-c_n D^{k_n}) \quad (4.2)$$

onde:

Z é o fator de compressibilidade (adimensional);

B é o segundo coeficiente virial (m^3/kmol);

K é o parâmetro de tamanho de mistura (m^3/kmol)^{1/3};

D é a densidade reduzida (adimensional);

C_n^* são coeficientes que dependem da composição;

T é a temperatura absoluta;

u_n, b_n, c_n, k_n são constantes tabeladas na AGA-8 (adimensional);

A densidade reduzida D é relacionada à densidade molar através da seguinte equação:

$$D = K^3 d \quad (4.3)$$

onde:

d é a densidade molar do gás (kmol/m^3);

O parâmetro de tamanho da mistura K é calculado usando a seguinte equação:

$$K^5 = \left[\sum_{i=1}^N x_i K_i^{\frac{5}{2}} \right]^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j (K_{ij}^5 - 1) (K_i K_j)^{\frac{5}{2}} \quad (4.4)$$

onde:

K_i é o parâmetro de tamanho do i -ésimo componente;

K_j é o parâmetro de tamanho do j -ésimo componente;

K_{ij} é o parâmetro da interação binária de tamanho;

x_i é a fração molar do i -ésimo componente;

x_j é a fração molar do j -ésimo componente;

N é o número de componentes na mistura gasosa;

O segundo coeficiente do virial, B , é dado pela seguinte equação:

$$B = \sum_{n=1}^{18} a_n T^{-U_n} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j E_{ij}^{U_n} (K_i K_j)^{\frac{3}{2}} B_{nij}^* \quad (4.5)$$

$$B_{nij}^* = (G_{ij} + 1 - g_n)^{g_n} (Q_i Q_j + 1 - q_n)^{q_n} \left(F_i^{\frac{1}{2}} F_j^{\frac{1}{2}} + 1 - f_n \right)^{f_n} (S_i S_j + 1 - s_n)^{s_n} (W_i W_j + 1 - w_n)^{w_n} \quad (4.6)$$

onde:

B_{nij}^* é o coeficiente de caracterização binária;

a_n, U_n são constantes tabeladas;

g_n, q_n, f_n, s_n, w_n são constantes tabeladas;

G_{ij} é o parâmetro de orientação binária;

Q_i é o parâmetro quádruplo para o i -ésimo componente;

Q_j é o parâmetro quádruplo para o j -ésimo componente;

F_i é o parâmetro de alta temperatura para o i -ésimo componente;

F_j é o parâmetro de alta temperatura para o j -ésimo componente;

S_i é o parâmetro dipolo para o i -ésimo componente;

S_j é o parâmetro dipolo para o j -ésimo componente;

W_i é o parâmetro de associação para o i -ésimo componente;

W_j é o parâmetro de associação para o j -ésimo componente;

E_{ij} é o parâmetro de energia binário do segundo coeficiente do virial;

Os parâmetros binários E_{ij}, G_{ij} são calculados utilizando as seguintes equações:

$$E_{ij} = E_{ij}^* (E_i E_j)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

$$G_{ij} = \frac{G_{ij}^* (G_i + G_j)}{2} \quad (4.8)$$

onde:

E_i é o parâmetro característico de energia do i -ésimo componente;

E_j é o parâmetro característico de energia do j -ésimo componente;

E_{ij}^* é o parâmetro de interação binária de energia do segundo coeficiente do virial;

G_i é o parâmetro de orientação do i -ésimo componente;

G_j é o parâmetro de orientação do j -ésimo componente;
 G_{ij}^* é o parâmetro de interação binária para a orientação;

Os coeficientes C_n^* ($n=13$ até 58) são dados pela seguinte equação:

$$C_n^* = a_n(G + 1 - g_n)^{g_n}(Q^2 + 1 - q_n)^{q_n}(F + 1 - f_n)^{f_n}U^{U_n} \quad (4.9)$$

onde:

C_n^* são coeficientes que dependem da composição;

$a_n g_n q_n U_n f_n$ são constantes tabeladas;

T é a temperatura absoluta;

G é o parâmetro de orientação;

Q é o parâmetro quadruplo;

F é o parâmetro de mistura de alta temperatura;

U é o parâmetro de mistura de energia;

Os parâmetros de mistura, U , G , Q e F são calculados utilizando as seguintes equações:

$$U^5 = \left[\sum_{i=1}^N x_i E_i^{\frac{5}{2}} \right]^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j (U_{ij}^5 - 1)(E_i E_j)^{\frac{5}{2}} \quad (4.10)$$

$$G = \sum_{i=1}^N x_i G_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j (G_{ij}^* - 1)(G_i + G_j) \quad (4.11)$$

$$Q = \sum_{i=1}^N x_i Q_i \quad (4.12)$$

$$F = \sum_{i=1}^N x_i^2 F_i \quad (4.13)$$

onde:

U_{ij} é o parâmetro de interação binária para a energia conformal (tabelado);

Os valores dos coeficientes dos parâmetros $E_i, F_i, G_i, K_i, K_j, K_{ij}$ e Q_i , bem como o algoritmo para a solução das equações acima estão disponíveis na norma AGA-8 (AMERICAN GAS ASSOCIATION, 1992).

Uma comparação dos resultados obtidos a partir do emprego da AGA 8 com outras equações de estado considerando apenas metano a 20 °C é apresentado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Comparação entre diferentes métodos para o cálculo de Z

Método	Fator de compressibilidade (Z)		
	11 kgf/cm ²	16 kgf/cm ²	35 kgf/cm ²
AGA 8	0,9785	0,9697	0,9367
Van de Waals	0,9749	0,9644	0,9242
Redlich Kwong	0,9773	0,9680	0,9340
Lee-Kesler	0,9787	0,9699	0,9371
Peng Robinson	0,9727	0,9617	0,9218

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos a partir do método estabelecido na AGA 8 para o cálculo do fator de compressibilidade (Z) são próximos aos valores obtido por outras equações de estado, mostrando coerência entre os métodos principalmente ao de Lee-Kesler (Lee e Kesler, 1975).

4.1.3 Massa específica da mistura gasosa

O gás natural é uma mistura gasosa contendo principalmente metano, conforme já apresentado no item 1.3. A massa específica do gás natural foi obtida através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{PM}{RTZ} \quad (4.14)$$

onde:

ρ é a massa específica do gás natural;

P é a pressão absoluta nas condições de escoamento consideradas;

M é a média da massa molar da mistura gasosa;

R é a constante dos gases;

T é a temperatura absoluta em Kelvin;

Z é o fator de compressibilidade.

O modelo desenvolvido neste trabalho considera um sistema isotérmico com temperatura de 20 °C. Foram realizadas simulações considerando três pressões distintas. A Tabela 4.2 apresenta o fator de compressibilidade calculado conforme equação 4.2 apresentada no item 4.1.2 e a massa específica do gás natural, calculada a partir da equação 4.14 para estas três condições iniciais e também para a pressão atmosférica (1 atm) sempre à temperatura de 20 °C.

Tabela 4.2 - Massa específica e fator de compressibilidade para diferentes pressões.

P		Z	ρ
kgf/cm ²	kPa	Adimensional	kg/m ³
1,033	101,32	0,9976	0,7572
11	1.176,8	0,9749	9,000
16	1.667,1	0,9635	12,90
35	3.530,4	0,9205	28,60

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4 Viscosidade do gás natural

Para calcular a viscosidade do gás natural, que é uma mistura gasosa, empregou-se a correlação de Lee *et al.* (1966):

$$\mu = Ke^{X\rho^Y} \quad (4.15)$$

sendo,

$$K = \frac{(9,4 + 0,02M)T^{1,5}}{209 + 19M + T} \quad (4.16)$$

$$X = 3,5 + \frac{986}{T} + 0,01M \quad (4.17)$$

$$Y = 2,4 - 0,2X \quad (4.18)$$

onde:

μ é a viscosidade em μP ;

ρ é a massa específica do gás natural;

M é a massa molar do gás natural;

T é a temperatura absoluta em $^{\circ}\text{R}$;

K, X, Y são funções da temperatura e massa molar.

A correlação de Lee et al. (1966) foi criada a partir de uma base de dados contendo 3.000 pontos de testes com misturas de hidrocarbonetos. Esta correlação é válida para uma faixa de pressão entre 7 e 562 kgf/cm^2 e temperatura entre 38 e 171 $^{\circ}\text{C}$. Para as pressões que estão sendo utilizadas neste trabalho (entre 11 e 35 kgf/cm^2), as curvas da viscosidade em relação à temperatura são praticamente lineares e, portanto, pode-se extrapolar facilmente os valores para uma temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$ sem incorrer em grandes desvios.

Jeje e Mattar (2006) declaram que a correlação de Lee *et al.* (1966) é a mais confiável para determinar a viscosidade de gases naturais. Heidaryan *et al.* (2010) afirmam que a precisão no cálculo da viscosidade depende da precisão na estimativa do fator de compressibilidade (Z).

Tabela 4.3 – Viscosidade do gás natural para diferentes pressões.

Pressão (kgf/cm^2)	Viscosidade (cP)
1,033	0,01094
11	0,01108
16	0,01116
35	0,01158

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.5 Massa molar média do odorante

Para o cálculo da massa molar média do odorante (M_o) empregou-se a equação 4.1. O valor da massa molar foi extraído da página web: *PubChem - Open Chemistry Database* e está apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição do odorante.

Componente	Formula	Fração	M_i
	Molecular	molar média	(g/mol)
t-Butil Mercaptana	C ₄ H ₁₀ S	0,7496	90,19
Isopropil Mercaptana	C ₃ H ₈ S	0,1821	76,16
n-Propil Mercaptana	C ₃ H ₈ S	0,0683	76,16

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado encontrado foi $M_o = 86,68$ g/mol.

4.1.6 Difusividade do odorante na mistura gasosa

Para calcular a difusividade, empregou-se neste trabalho a equação de Fuller (Fuller *et al.*, 1966). Este método, apesar de simples, foi comparado por Fuller com vários outros (Arnold, Gilliland, Hirschfelder-Bird-Spotz, Wilke e Lee, Andrussow, Slattery-Bird, Chen-Othmer, Othmer-Chen) sobre 340 pontos experimentais e mostrou-se mais preciso e confiável.

A equação de Fuller apresenta a seguinte forma:

$$D = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_g} + \frac{1}{M_o} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \left[(\sum V_g)^{\frac{1}{3}} + (\sum V_o)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (4.19)$$

onde:

D é a difusividade mássica (m²/s);

P é a pressão (atm);

T é a temperatura (K);

M_g é a massa molar do gás natural (g/mol);

M_o é a massa molar do odorante (g/mol);

V_g é o volume de difusão do gás natural;

V_o é o volume de difusão do odorante.

Os volumes de difusão são calculados utilizando a Tabela 4.5 (Fuller *et al.*, 1966).

Tabela 4.5 - Incrementos para o cálculo do volume de difusão.

Componente	Incremento
C	16,5
H	1,98
O	5,48
S	17,0
N ₂	17,9
CO ₂	26,9

Fonte: Adaptado de Fuller *et al.*, 1966.

O cálculo dos volumes de difusão é realizado como segue:

$$\begin{aligned}
 \text{CH}_4 \dots\dots V_{\text{CH}_4} &= 16,5 + 4(1,98) = 24,42 \\
 \text{C}_2\text{H}_6 \dots\dots V_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 2(16,5) + 6(1,98) = 44,88 \\
 \text{C}_3\text{H}_8 \dots\dots V_{\text{C}_3\text{H}_8} &= 3(16,5) + 8(1,98) = 65,34 \\
 \text{C}_4\text{H}_{10} \dots\dots V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} &= 4(16,5) + 10(1,98) = 85,80 \\
 \text{CO}_2 \dots\dots V_{\text{CO}_2} &= 26,9 \\
 \text{N}_2 \dots\dots\dots V_{\text{N}_2} &= 17,9 \\
 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S} \dots\dots V_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}} &= 4(16,5) + 10(1,98) + 17 = 102,8 \\
 \text{C}_3\text{H}_8\text{S} \dots\dots V_{\text{C}_3\text{H}_8\text{S}} &= 3(16,5) + 8(1,98) + 17 = 82,34
 \end{aligned}$$

Portanto:

$$\sum V_g = 26,8192$$

$$\sum V_o = 97,6774$$

Para o cálculo do somatório do volume de difusão do gás natural ($\sum V_g$), considerou-se uma média ponderada conforme a composição de gás natural apresentada na Tabela 1.1. Para o somatório do volume de difusão do odorante ($\sum V_o$), considerou-se uma média ponderada dos componentes do odorante apresentados na Tabela 4.4. Para o cálculo da massa molar média, empregou-se a equação 4.1 tanto para o gás natural (M_g) como para o odorante (M_o).

Os resultados obtidos empregando a equação 4.19 para obter os valores de difusividade são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Difusividade do odorante para diferentes pressões.

Pressão (kgf/cm ²)	Difusividade (m ² /s)
1,033	9,28024 10 ⁻⁶
11	7,9905 10 ⁻⁷
16	5,64035 10 ⁻⁷
35	2,6635 10 ⁻⁷

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 MODELO MATEMÁTICO

O modelo matemático utilizado para estudar o comportamento da dispersão do odorante na RDGN, cujo conjunto de equações a serem resolvidas é intrínseco ao software Comsol, não precisou ser modificado ou ajustado. Para analisar com mais detalhes o efeito da dispersão, empregou-se um modelo bidimensional e axissimétrico.

Considerou-se o fluido como Newtoniano. Desprezou-se o termo de dissipação viscosa, uma vez que as velocidades usuais em tubulações de gás natural são pequenas quando comparadas com a velocidade sônica, conforme apresentado no Capítulo 3. O termo de geração de energia também é desprezado neste modelo. As redes de distribuição de gás, por norma, encontram-se enterradas a uma profundidade que varia de 0,6 a 1,2 metro, portanto longe da radiação solar. Os tubos possuem revestimento externo para proteção contra a corrosão; este revestimento também possui propriedades térmicas de isolamento. Estas características somadas ao fato de que a temperatura do solo, na profundidade onde se encontram as tubulações, é muito próxima à temperatura do gás, fazem com que a hipótese de escoamento isotérmico seja válida.

O seguinte conjunto de equações constitui o modelo matemático utilizado neste trabalho:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (4.20)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \rho(\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} = \nabla \cdot \left[-P\mathbf{I} + (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) - \frac{2}{3} \rho k \mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad (4.21)$$

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho(\mathbf{U} \cdot \nabla) k = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (4.22)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho(\mathbf{U} \cdot \nabla) \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4.23)$$

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4.24)$$

$$P_k = \mu_T [\nabla \mathbf{U} : (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T)] - \frac{2}{3} \rho k \nabla \mathbf{U} \quad (4.25)$$

Os parâmetros utilizados no modelo matemático são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores dos parâmetros do modelo matemático.

Parâmetros	Valor
$C_{\varepsilon 1}$	1,44
$C_{\varepsilon 2}$	1,92
C_μ	0,09
σ_k	1
σ_ε	1,3
\square	0,41

Fonte: Wilcox, 1998.

4.3 CONDIÇÕES DE CONTORNO

4.3.1 Condições de contorno: Funções de parede

$$\mathbf{U} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (4.26)$$

$$\left[(\mu + \mu_T) (\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) - \frac{2}{3} \rho k \mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -\rho \frac{u_\tau}{\delta_w^+} \mathbf{U}_{tang} \quad (4.27)$$

$$\mathbf{U}_{tang} = \mathbf{U} - (\mathbf{U} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (4.28)$$

$$\nabla k \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \varepsilon = \rho \frac{C_\mu k^2}{\kappa \delta_w^+ \mu} \quad (4.29)$$

Valores iniciais:

$U = \text{velocidade média}$

$P = \text{pressão de operação}$

Foram realizadas várias simulações variando a velocidade média entre 2 e 8 m/s. A pressão de operação considerada assumiu os seguintes valores: 11, 16 e 35 kgf/cm².

Os valores iniciais de k e ε são estimados através das seguintes equações:

$$k = \frac{3}{2} (U_{ref} I_T)^2 \quad (4.30)$$

$$\varepsilon = C_\mu^{3/4} \frac{k^{3/2}}{L_T} \quad (4.31)$$

onde I_T é a intensidade turbulenta e L_T é o comprimento de escala turbulenta. Para a velocidade de referência, U_{ref} , considerou-se a velocidade média.

Um escoamento totalmente turbulento geralmente tem intensidade turbulenta, I_T entre 5 e 10%. O comprimento de escala turbulenta, L_T , para escoamentos totalmente desenvolvidos em tubulações, pode ser estimado como sendo 0,07 vezes o diâmetro interno da tubulação.

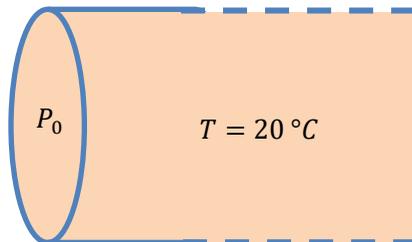
4.3.2 Condições na entrada da tubulação

Considerou-se como valor prescrito, a pressão de operação na entrada da tubulação (domínio). A temperatura também é prescrita e considerada, em toda a extensão da tubulação, como 20 °C. A hipótese de escoamento isotérmico já foi justificada no item 4.2. A Figura 4.2 ilustra as condições de contorno na entrada da tubulação.

$$\mathbf{n}^T \left[-PI + (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{U} + (\nabla \mathbf{U})^T) - \frac{2}{3} \rho k \mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -\hat{P}_0 \quad (4.32)$$

$$\mathbf{n} = -\hat{\mathbf{P}}_0 \geq P_0, \quad \mathbf{U} \cdot \mathbf{t} = 0 \quad (4.33)$$

Figura 4.2 - Condições de contorno na entrada da tubulação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

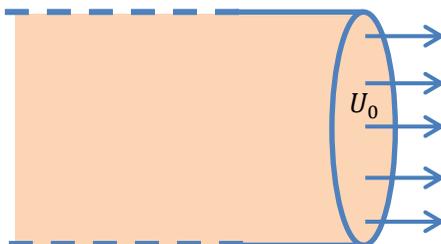
4.3.3 Condições na saída da tubulação

$$\mathbf{U} = U_0 \mathbf{n} \quad (4.34)$$

$$\nabla k \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \nabla \varepsilon \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (4.35)$$

Considerou-se um valor prescrito para a velocidade na saída da tubulação. O vetor velocidade nesta região foi considerado como sendo a velocidade média normal ao plano de saída da tubulação, como ilustra a Figura 4.3.

Figura 4.3 - Condições de contorno na saída da tubulação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 PERFIS DE VELOCIDADE

A partir das equações e condições apresentadas nos itens 4.2 e 4.3 são obtidos os perfis de velocidade para várias velocidades médias, pressões e diâmetros de tubulação, conforme mostrado na Tabela 4.8.

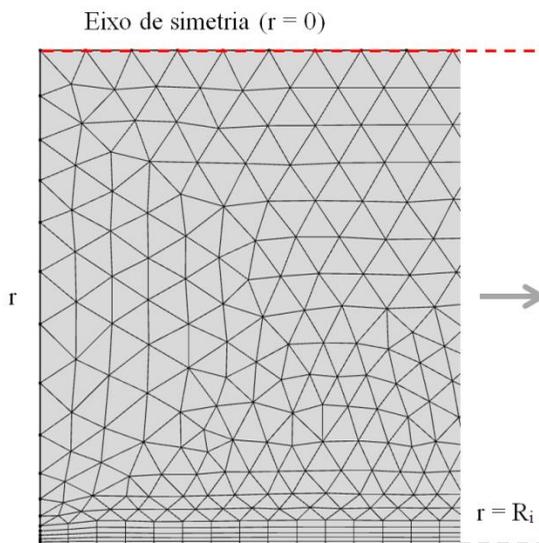
Tabela 4.8 - Relação de diâmetros e velocidades.

Diâmetro nominal (polegadas)	Raio interno (R_i) (mm)	Velocidade média(m/s)	Pressão (kgf/cm ²)
6	77,01	4	16
8	104,76	2, 4 e 8	11, 16, 35
10	131,37	4	16

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a obtenção destes perfis, utilizou-se um modelo com malha relativamente refinada, com extensão pequena, de apenas 20 m, porém suficiente para que o perfil de velocidade seja plenamente desenvolvido. A Figura 4.4 mostra a malha utilizada.

Figura 4.4 - Malha para a obtenção dos perfis de velocidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1 Qualidade da malha utilizada para obter os perfis de velocidade

O COMSOL permite avaliar a qualidade da malha através de uma função que gera dados estatísticos sobre a malha. A recomendação é que a qualidade mínima dos elementos seja igual ou maior que 0,1. A Tabela

4.9 apresenta os resultados estatísticos sobre a qualidade da malha utilizada para gerar os perfis de velocidade neste trabalho.

Tabela 4.9 - Qualidade da malha.

Elementos	Qualidade Mínima	Qualidade Média
Triangulares	0,3743	0,9239
Quadrilaterais	0,1754	0,3243

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 PERFIS DE VISCOSIDADE TURBULENTA

O principal objetivo de utilizar o modelo $k - \varepsilon$ não é obter os perfis de velocidade, que poderiam ser obtidos de maneira mais simplificada, por exemplo, utilizando a equação de potência. No entanto para que se possa considerar a difusividade turbulenta no modelo matemático é imprescindível saber o perfil da viscosidade turbulenta, μ_T , uma vez que esta não é constante, mas varia com o raio da tubulação. Estes perfis uma vez obtidos a partir do modelo $k - \varepsilon$ são utilizados para o cálculo da difusividade turbulenta, D_T .

4.6 TRANSPORTE DAS ESPÉCIES DILUÍDAS

O odorante foi considerado como uma única espécie e atribuiu-se a ele as propriedades físicas e físico-químicas da mistura de mercaptanas correspondente a sua formulação. As seguintes equações são utilizadas para o cálculo da dispersão de odorante na tubulação de gás natural.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{eff} \nabla c_i) + \mathbf{U} \cdot \nabla c_i = 0 \quad (4.36)$$

$$N_i = -D_{eff} \nabla c_i + \mathbf{U} c_i \quad (4.37)$$

$$D_{eff} = D + \frac{\mu_T}{\rho S c_t} \quad (4.38)$$

A difusividade efetiva D_{eff} empregada na equação 4.36 é a soma da difusividade molecular D , calculada para cada condição de operação conforme a equação de Fuller (4.19) e a difusividade turbulenta D_T , calculada conforme a equação 3.34 para cada condição de operação.

Como apresentado no item 4.5, a viscosidade turbulenta é uma função do raio da tubulação assim também a difusividade turbulenta será uma função do raio da tubulação.

O mecanismo de transporte predominante é a convecção, uma vez que o escoamento é plenamente desenvolvido e turbulento.

4.6.1 Propriedades do transporte

Considera-se a parede impermeável, ou seja, não há fluxo de odorante através da carcaça da tubulação. Considera-se também que não há reação nem adsorção do odorante na parede da tubulação.

$$-n \cdot N_i = 0 \quad (4.39)$$

Valores iniciais

$$c_1 = 0 \quad (4.40)$$

onde o subscrito 1 refere-se ao odorante.

4.6.2 Condições na entrada da tubulação

O odorante é injetado na tubulação sempre na mesma quantidade, porém com uma frequência que depende da pressão de operação, diâmetro da tubulação e velocidade do escoamento.

A injeção de odorante é definida a partir de um trem de pulsos retangulares, suavizados nas bordas, com amplitude igual a 1 e período de pulso definido pela seguinte equação:

$$I_j = \frac{X_i t_j}{X_f} \quad (4.41)$$

sendo $t_j < I_j$, pois de outra forma a injeção de odorante seria contínua,

onde:

I_j é o intervalo de tempo entre injeções de odorante (período do pulso);

t_j é o intervalo de tempo em que ocorre a injeção de odorante;

X_i é a concentração de odorante na injeção nas condições de operação;

X_f é a concentração final de odorante nas condições de operação.

A concentração final, X_f é a concentração de odorante que se deseja na RDGN quando o odorante encontra-se totalmente disperso. Esta concentração é estabelecida no SDO e neste trabalho sempre será igual à 15 mg/m³ nas condições de base ou seja, 1 atm e 20 °C. Uma vez que X_f é dada nas condições de operação, esta concentração vai depender da pressão de operação e assumirá valores conforme mostrado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Relação entre pressão de operação e concentração final de odorante.

P (manométrica) (kgf/cm²)	P (absoluta) (kPa)	X_f (mg/m³)
11	1.176,8	178,27
16	1.667,1	255,54
35	3.530,4	566,44

O cálculo de X_f é realizado utilizando a seguinte equação:

$$X_f = \frac{P}{P_B} \frac{Z_B}{Z} C_o \quad (4.42)$$

onde:

X_f é a concentração final de odorante nas condições de operação;

P é a pressão de operação;

P_B é a pressão de base (sempre 1 atm);

Z_B é o fator de compressibilidade nas condições de base;

Z é o fator de compressibilidade nas condições de operação;

C_o é a concentração de odorante nas condições de base (mg/m³).

A concentração de odorante na injeção X_i é calculada da seguinte forma:

$$X_i = \frac{m_e}{v\pi R_i^2 t_j} \quad (4.43)$$

onde:

X_i é a concentração de odorante na injeção nas condições de operação (mg/m^3);

m_e é a massa de odorante injetada por embolada (mg);

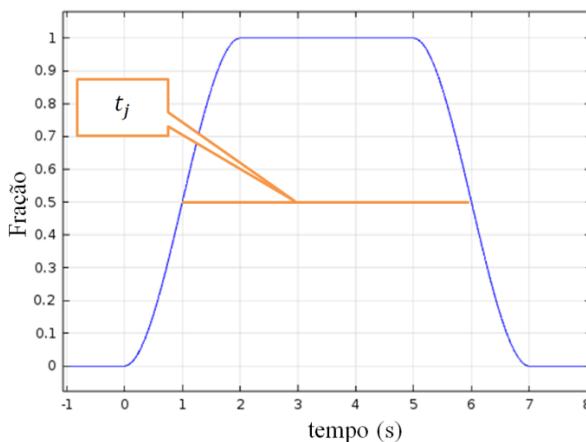
v é a velocidade média de escoamento do gás (m/s);

R_i é o raio interno da tubulação (m);

A massa de odorante injetada por embolada a ser considerada neste trabalho será sempre de 1 mL, que é equivalente a 806 mg de odorante a 20 °C.

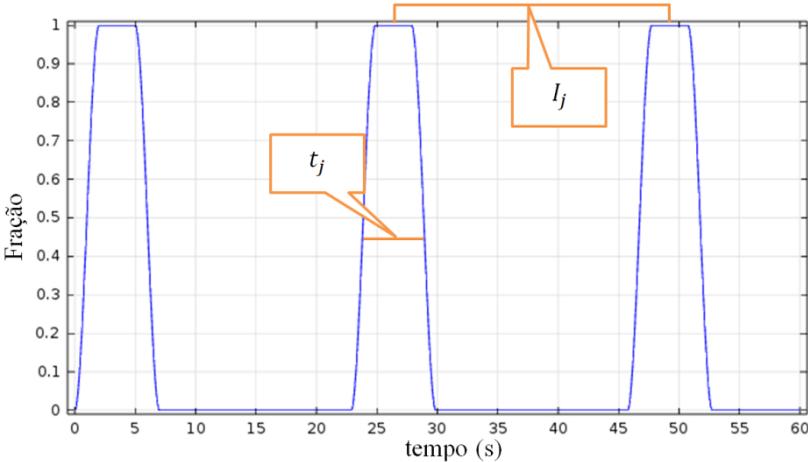
O pulso retangular utilizado para representar a injeção de odorante, mostrado na Figura 4.5, é em forma de rampa suavizada nas bordas para evitar uma possível instabilidade durante a execução do programa e a geração de valores negativos para a concentração. Esta forma evita também que haja dois valores de concentração associados a um mesmo valor de tempo. O pulso assume valores entre 0 e 1 e pode ser entendido como a fração da concentração que está sendo injetada.

Figura 4.5 - Definição do pulso quadrado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.6 - Trem de pulsos gerado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A condição da concentração na entrada da tubulação é estabelecida pelo produto entre a concentração inicial X_i e a função que gera o trem de pulso (*pulse*) conforme a seguinte equação:

$$c_0 = X_i pulse \quad (4.44)$$

onde:

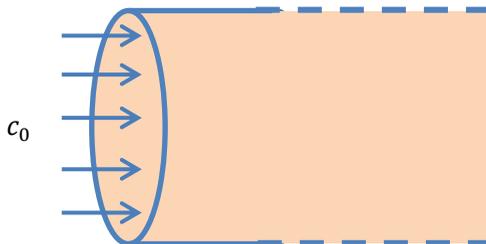
c_0 é a concentração de odorante na entrada da tubulação (mg/m^3);

X_i é a concentração de odorante durante a injeção nas condições de operação (mg/m^3);

pulse é função que define o trem de pulsos.

A função c_0 é definida na entrada do domínio computacional (Figura 4.7), como sendo o valor de concentração de odorante variando com o tempo de forma a simular a injeção de odorante. Quando a função pulse apresenta o valor 1, a corrente de gás apresentará a concentração X_i ; quando a função pulse apresentar o valor zero a concentração de odorante na corrente de gás será zero. Como já foi estabelecido na equação 4.41, I_j define o intervalo de tempo entre os pulsos e t_j a duração de cada pulso.

Figura 4.7 - Condições de contorno para a concentração na entrada da tubulação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6.3 Condições na saída da tubulação

$$-\mathbf{n} \cdot D_i \nabla c_i = 0 \quad (4.45)$$

A saída da tubulação também é a saída do domínio computacional e, para este caso específico, pode ser considerado uma condição de contorno de segunda espécie (Neumann) ou seja a propriedade apresenta derivada nula na saída.

4.6.4 Malha para simular a dispersão de odorante

Para simular a dispersão de odorante, utilizou-se um modelo com malha suficientemente refinada, para atender aos requisitos enunciados no item 3.2.7. A forma de construir esta malha foi igual para todos os modelos empregados, ou seja, independente da extensão considerada para a tubulação e independente do diâmetro desta tubulação (6, 8 ou 10 in). A malha genérica utilizada foi do tipo estruturada com duas distribuições definidas, uma radial e outra axial ilustrada na Figura 4.8.

Para a divisão radial empregou-se uma distribuição de sequência geométrica com 10 elementos a uma razão de 0,1, dispostos em ordem decrescente a partir do eixo central ($r = 0$). Para a divisão axial empregou-se uma distribuição de sequência geométrica com L elementos, sendo L a extensão da tubulação em metros, a uma razão de 0,1, dispostos em ordem crescente a partir da entrada do domínio.

Figura 4.8 - Malha para simular a dispersão de odorante: divisão radial e axial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para obter dados experimentais que validem o modelo matemático, seria necessário um experimento controlado com temperatura, vazão e pressão constantes. O que inviabiliza este tipo de experimento é o seu custo, pois seriam necessárias tubulações de 6, 8 e 10 polegadas com extensões de até 12 km escoando gás natural.

Neste trabalho, a fim de validar os resultados obtidos através de simulação numérica, foram realizados experimentos em uma RDGN real onde as condições não são controladas, portanto podem haver pequenas variações na temperatura e variações na vazão, que a depender do local e hora, podem oscilar bastante. Outra dificuldade é que não se pode escolher um ponto estratégico, uma localização ideal, para realizar o experimento, pois o custo de um furo em carga, ou seja, perfurar a RDGN em plena operação é alto, além de envolver questões de segurança. Desta forma escolheu-se um local já existente na RDGN para realizar a coleta de amostras e verificar a variação da concentração de odorante neste ponto.

Os resultados obtidos são úteis, portanto, para uma comparação qualitativa, indicando a variação de concentração em determinado ponto da RDGN.

5.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

5.1.1 Medição da concentração de odorante

Para medir a concentração de odorante, utilizou-se um equipamento portátil próprio para esta aplicação: um odorímetro da marca Huberg modelo Odorgas. Este equipamento possui acessórios, como um redutor de pressão, para que a medição seja realizada sempre em condições apropriadas. O sensor é do tipo eletroquímico e com faixa de medição entre 0 e 100 mg/m³ de odorante do tipo TBM. A medição leva em torno de 3 minutos para ser realizada, de forma a ter uma medida estável no visor do equipamento. Entre uma medição e outra, deve se aguardar pelo menos 2 minutos. A Figura 5.1 mostra um odorímetro utilizado neste trabalho.

O odorímetro é calibrado através do uso de um gás padrão que possui a mesma formulação utilizada na RDGN. Tanto o odorímetro como o gás de calibração possuem certificados de calibração.

Figura 5.1 – Odorímetro.



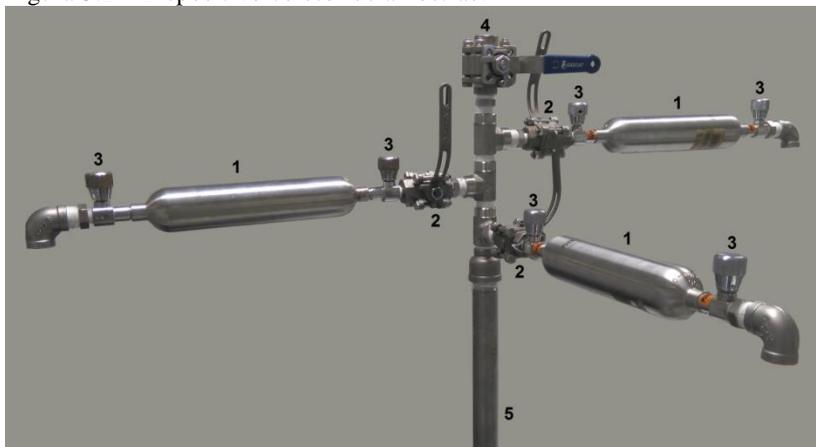
Fonte: Arquivo pessoal do autor.

5.1.2 Coletor de amostras

Para coletar as amostras diretamente da RDGN, construiu-se um dispositivo que pode ser acoplado às válvulas existentes na RDGN. Este dispositivo possui três cilindros em aço inox 316 com revestimento interno em teflon e resistência a pressões de até 300 bar, próprios para coleta de amostras de gás. O revestimento interno em teflon evita que parte do odorante presente no gás seja adsorvido pela porosidade na superfície do aço, conforme apresentado no item 3.2.3, bem como facilita a limpeza do cilindro.

Além dos cilindros, todos os tubos e válvulas utilizados neste dispositivo são de aço inox 316, o que evita a possibilidade de haver óxido de ferro em qualquer parte do dispositivo. A presença de óxido de ferro é indesejada, pois reage com o odorante, conforme apresentado nos itens 3.2.4 e 3.2.5. Uma ilustração do dispositivo coletor de amostras é mostrada na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Dispositivo coletor de amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

onde:

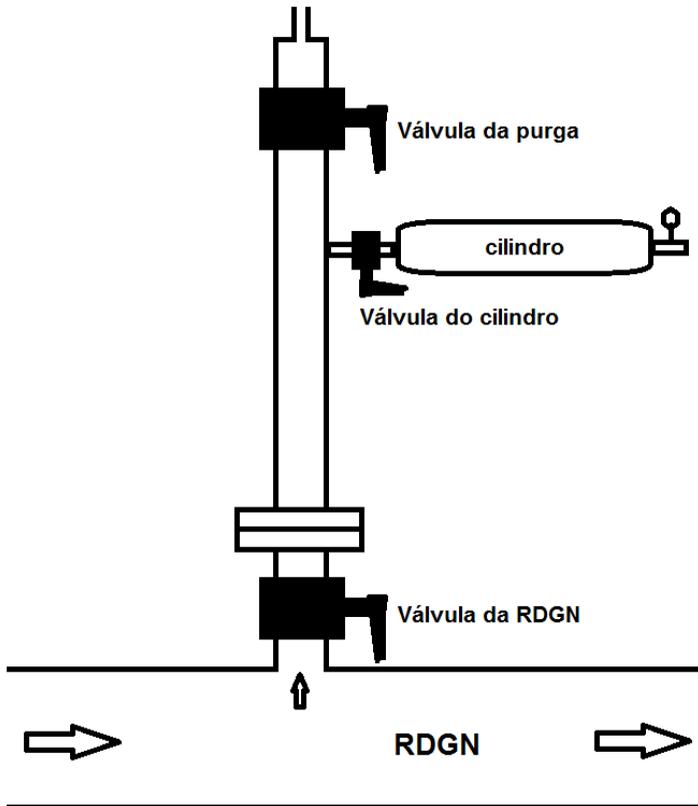
1. Cilindros de aço inox;
2. Válvulas esféricas dos cilindros;
3. Válvulas tipo agulha dos cilindros;
4. Válvula esférica para purga;
5. Tubo de aço inox;

5.2 METODOLOGIA DE COLETA DE AMOSTRAS

Para que se possa coletar uma amostra de gás que indique a concentração de odorante em um determinado instante, é necessário que este procedimento seja rápido, pois a amostra coletada terá uma concentração média sobre o período de coleta.

O dispositivo desenvolvido para coletar as amostras de gás odorado é dotado de uma tubulação que se conecta à RDGN através de um flange. Esta tubulação serve como uma armadilha para a amostra de gás, de forma que o tempo de coleta de gás não seja mais um fator tão relevante. Uma ilustração do coletor de amostras é apresentada na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Ilustração do coletor de amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O procedimento para coletar as amostras de gás é executado da seguinte forma:

1. Abre-se a válvula da RDGN;
2. Abre-se a válvula da purga;
3. Após um tempo determinado fecha-se a válvula da purga;
4. Abre-se a válvula do cilindro por 4 segundos;
5. Fecha-se a válvula do cilindro;

Repete-se o procedimento acima a partir do ponto 2 para coletar as amostras nos outros cilindros.

O “tempo determinado” a que se refere o item 3 é o tempo entre as amostragens e depende do tempo de injeção do odorante, bem como da estratégia empregada pelo pesquisador para obter os dados desejados.

Depois de realizada a análise da concentração de odorante nos 3 cilindros, descarta-se o gás residual contido nos cilindros e promove-se uma limpeza dos mesmos utilizando nitrogênio. Esta limpeza é realizada purgando o gás residual no sentido oposto ao da coleta de amostra, ou seja, da extremidade externa do cilindro em direção ao tubo central do dispositivo coletor de amostras. Este sentido de fluxo é importante, pois garante a inertização total do cilindro sem precisar desconectá-lo do dispositivo coletor de amostras. Depois da limpeza dos cilindros, o coletor de amostras de gás está pronto para realizar uma nova amostragem.

A Figura 5.4 mostra o dispositivo para coleta de amostras de gás instalado em uma válvula na RDGN.

Figura 5.4 - Coletor de amostras de gás instalado.



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Uma boa estratégia para obter os dados desejados inicia-se na escolha de um SDO em que a injeção de odorante na RDGN tenha uma frequência com período longo o suficiente para realizar a coleta de amostras, uma vez que esta é realizada manualmente. O ideal é que este período seja maior do que 30 s. Tal condição foi observada em alguns SDOs da SCGAS.

Para obter dados suficientes para se observar de forma clara a dispersão de odorante realizando o mínimo de coletas de amostras, uma vez que esta operação é de alto risco e demorada, utilizou-se o plano de amostragem apresentado no Quadro 5.1, supondo um período de injeção (I_j) igual a 40 segundos.

Quadro 5.1 – Plano de amostragem

Amostragem	Intervalo de tempo entre coletas (s)	
	1° cilindro	2° cilindro
I	0	40
II	0	10
III	0	15
IV	0	20

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de gás são coletadas de forma que a primeira coleta é realizada no 1° cilindro no instante zero. A partir daí cronometra-se 40 segundos para realizar a coleta da segunda amostra no 2° cilindro. Finaliza assim a amostragem I. Faz-se as análises de concentração de odorante para cada cilindro, inertiza-se os cilindros com nitrogênio e inicia-se a amostragem II seguindo o mesmo procedimento empregado na amostragem I, porém com diferente intervalo de tempo entre as coletas, neste caso 10 segundos.

A partir dos 8 pontos experimentais, obtidos da forma descrita acima, é possível construir uma curva que represente a variação da concentração no ponto analisado.

5.3 TRATAMENTO DOS DADOS COLETADOS

Quando se faz a coleta de amostras de gás nos cilindros coletores, estes estão sempre preenchidos totalmente por nitrogênio, proveniente do processo de limpeza realizado sempre após a coleta de gás. Este

nitrogênio irá diluir a amostra de gás coletada e por isso se faz necessária a correção da concentração de odorante.

Esta correção é realizada aplicando a equação 6.1.

$$C_R = \frac{\frac{P_{RDGN}}{Z_{RDGN}}}{\left(\frac{P_{RDGN}}{Z_{RDGN}} - \frac{P_c}{Z_c}\right)} C_c \quad (6.1)$$

onde:

C_R é a Concentração corrigida de odorante, correspondente à concentração real na RDGN;

C_c é a concentração de odorante no cilindro coletor de amostra;

P_{RDGN} é a pressão na tubulação (ou RDGN);

P_c é a pressão atmosférica (pressão encontrada no cilindro antes da coleta);

Z_{RDGN} é o fator de compressibilidade relativo à pressão e composição do gás na RDGN;

Z_c é o fator de compressibilidade relativo à pressão e composição do gás no cilindro coletor de amostra.

Os dados de concentração corrigidos serão utilizados no próximo capítulo para comparar com os resultados obtidos numericamente.

Além da correção da concentração, é preciso arranjar estes pares de pontos em um gráfico de tal forma que os pontos experimentais possam ser apresentados em um mesmo segmento da curva resultante do modelo matemático. Como os pontos experimentais foram coletados em pares, é conhecido o intervalo de tempo entre os mesmos. O intervalo entre as injeções, I_j também é conhecido. Com estas informações é possível verificar onde os dados melhor se ajustam à curva gerada pelo modelo.

6 RESULTADOS

6.1 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A partir da coleta de amostras e devidas análises e tratamento dos dados, conforme descrito no capítulo 5, chegou-se aos resultados de concentração corrigida do odorante apresentados na Tabela 6.1.

O ponto escolhido para realizar a coleta estava localizado a 3.000 m de um SDO em uma RDGN de 8 polegadas operando a 16 kgf/cm². A velocidade média de operação durante o período da coleta era de 1,8 m/s, o intervalo entre as injeções (I_j), igual a 40 s e a concentração estabelecida em 19 mg/m³.

Tabela 6.1 - Concentração corrigida de odorante (C_R)

t (s)	C_R (mg/m ³)
0	11,5
40	12,0
0	11,8
10	16,3
0	17,2
15	14,3
0	19,9
20	18,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

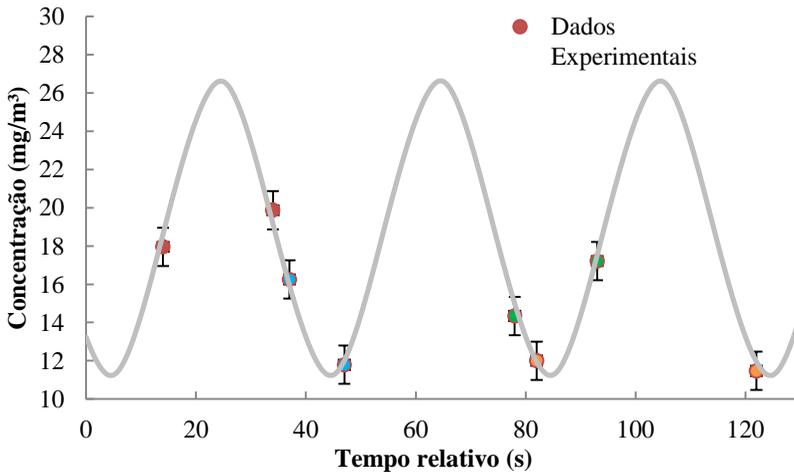
Os valores apresentados na Tabela 6.1 estão apresentados em pares, onde a primeira amostra é sempre coletada em $t = 0$ e a segunda amostra em um intervalo de tempo apresentado na tabela. Claramente nota-se que existe uma oscilação na concentração de odorante. Estes resultados serão utilizados mais adiante para comparar com os resultados numéricos obtidos para uma simulação nas mesmas condições.

6.1.1 Validação do modelo matemático

Para validar o modelo matemático, os valores dos dados experimentais, apresentados na Tabela 6.1, foram devidamente

arranjados para as posições relativas dentro de um intervalo equivalente ao período de injeção observado durante o experimento, ou seja, 40 s. Este arranjo é realizado da seguinte forma: na curva que representa o modelo matemático, inserem-se os pares de pontos experimentais, respeitando a posição relativa entre ambos, conforme exemplificado na Figura 6.1, utilizando cores diferentes para cada par de dados. O primeiro par de pontos (0,40), na cor laranja, representa relativamente o mesmo ponto, uma vez que o intervalo entre injeções é de 40 s, portanto estes pontos são colocados na mesma posição relativa na Figura 6.2. Da mesma forma os demais pontos, ou seja, o segundo par de pontos (0, 10) na cor azul, o terceiro par de pontos (0,15) na cor verde e o quarto par de pontos (0,20) na cor marrom são rearranjados em suas respectivas posições relativas na Figura 6.2 a partir da posição observada na Figura 6.1.

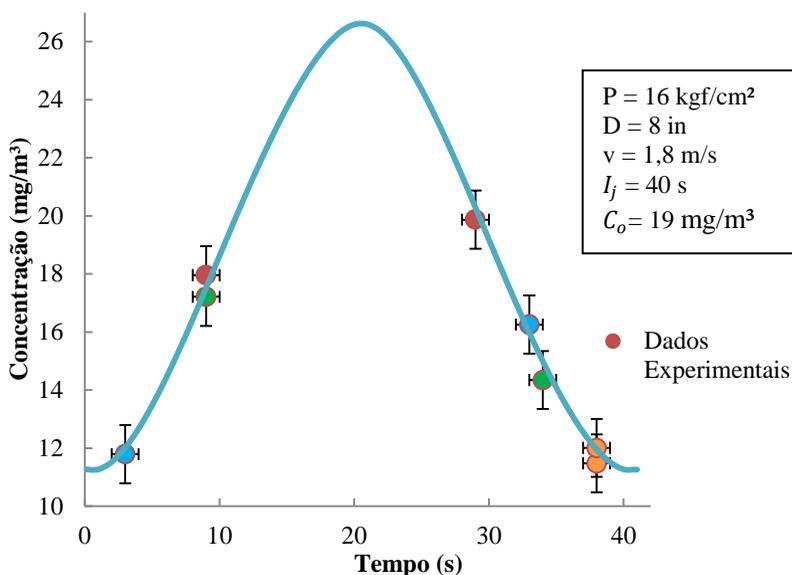
Figura 6.1 – Arranjo dos dados experimentais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo matemático foi simulado para as mesmas condições operacionais observadas durante o experimento, ou seja, pressão de 16 kgf/cm², velocidade de 1,8 m/s, intervalo entre as injeções igual a 40 s e a concentração de odorante 19 mg/m³.

Figura 6.2 – Comparação entre dados experimentais e numéricos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva do modelo numérico mostrada na Figura 6.2 mostra a oscilação da concentração de odorante em uma tubulação de 8 polegadas a 3.000 m do ponto de injeção. O modelo apresentou resultados coerentes e bem próximos dos dados experimentais.

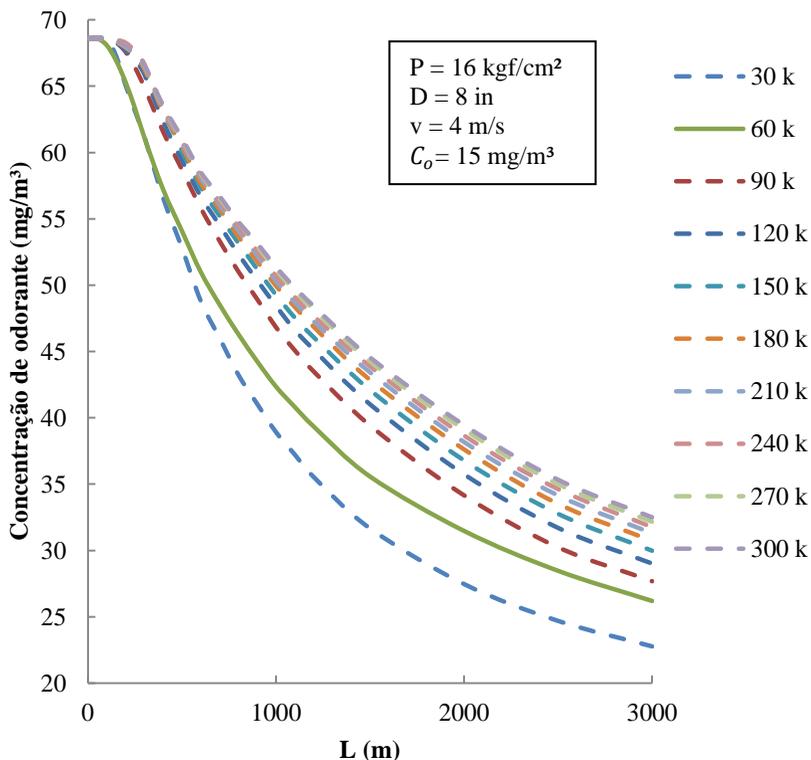
6.2 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS NUMÉRICOS

6.2.1 Testes de malha

Para avaliar a qualidade da malha empregada para realizar as simulações, utilizou-se um domínio computacional, representando uma tubulação de 8 in com 3.000 m de extensão. Este domínio foi construído da forma apresentada no item 4.6.4, com 10 divisões na direção radial. Na extensão axial, a malha foi construída inicialmente com 3.000 divisões e depois refinada somando sempre 3.000 divisões a malha anterior até chegar a 30.000 divisões. Ao todo foram construídas 10 malhas sendo a mais grosseira com 30.000 elementos e a mais refinada com 300.000 elementos.

A Figura 6.3 mostra os resultados de concentração máxima obtidos, empregando cada uma destas malhas.

Figura 6.3 Comparação entre resultados obtidos a partir de diferentes malhas



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 6.2 aponta o erro relativo entre os resultados obtidos com a Malha de 300.000 elementos, mais refinada, e a demais malhas. Optou-se pelo uso da Malha com 60.000 elementos para a realização deste trabalho, uma vez que os erros encontrados estão dentro de um valor aceitável, levando em consideração que a região do domínio analisada é justamente a que apresenta o maior gradiente de concentração, portanto onde se espera os maiores erros. Outro fator muito importante para a escolha desta malha foi o tempo de processamento, que embora longo, em torno de 60 horas quando considerada uma extensão de 12 km, foi considerado factível.

Tabela 6.2 Erros associados à análise das malhas.

Malha	Erro médio (%)
30.000	16,84
60.000	12,40
90.000	6,30
120.000	4,26
150.000	2,88
180.000	2,02
210.000	1,30
240.000	0,77
270.000	0,34

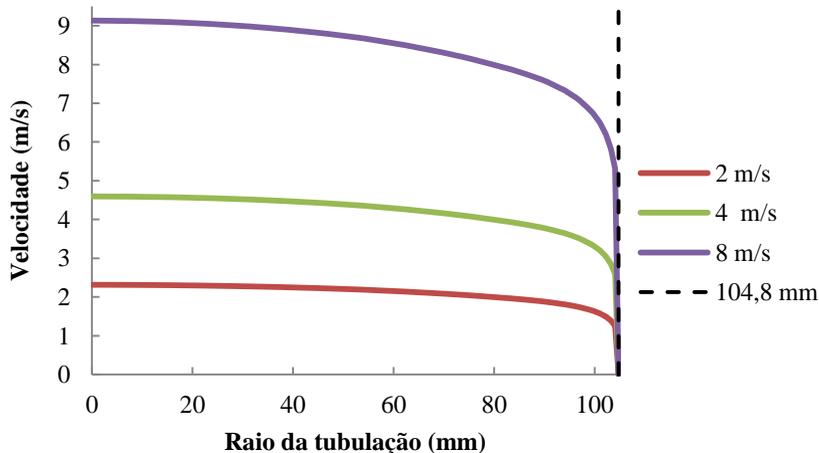
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.2 Perfis de velocidade

Conforme apresentado no item 4.4, foram obtidos diversos perfis de velocidade que serviram como dados de entrada na simulação da dispersão de odorante na RDGN.

As curvas dos perfis de velocidade obtidos são apresentadas na Figura 6.4.

Figura 6.4 - Perfis de velocidade para tubulação de 8 polegadas a 16 kgf/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico apresentado pela Figura 6.4, são apresentados os perfis de velocidade, considerando uma pressão de 16 kgf/cm², para as velocidades médias de 2, 4 e 8 m/s. O ponto 0 da abscissa representa o eixo central da tubulação ($r = 0$) e a linha tracejada ($r = 104,8$ mm) representa a parede interna da tubulação.

Da mesma forma como apresentado na Figura 6.4, foram obtidos os perfis de velocidade para as mesmas velocidades médias, no entanto nas pressões de 11 kgf/cm² e 35 kgf/cm².

Estes gráficos não são apresentados aqui, pois praticamente são uma sobreposição das curvas apresentada na Figura 6.4, ou seja, apresentam praticamente os mesmos perfis de velocidade. Isto ocorre por que o escoamento é considerado incompressível e o efeito da pressão sobre a viscosidade é quase nulo. Mesmo assim é apresentada na Tabela 6.3 a diferença percentual encontrada entre as velocidades máximas no centro da tubulação a diferentes pressões.

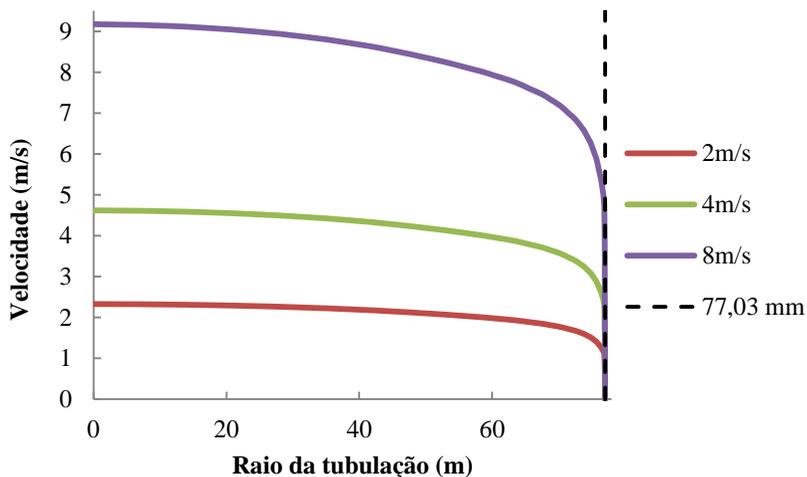
Tabela 6.3 - Diferença % entre velocidades máximas a diferentes pressões.

V_{média} (m/s)	Diferença %		
	Pressões (kgf/cm²)		
	11-16	16-35	11-35
2	0,45	0,83	1,28
4	0,37	0,71	1,08
8	0,32	0,62	0,94

Na Tabela 6.3, o valor de 0,45 corresponde à diferença percentual entre os valores encontrados para as velocidades no centro da tubulação a uma pressão de 11 kgf/cm² e 16 kgf/cm² para uma velocidade média de 2 m/s.

Para a tubulação de 6 polegadas, foram obtidos os perfis de velocidade mostrados na Figura 6.5.

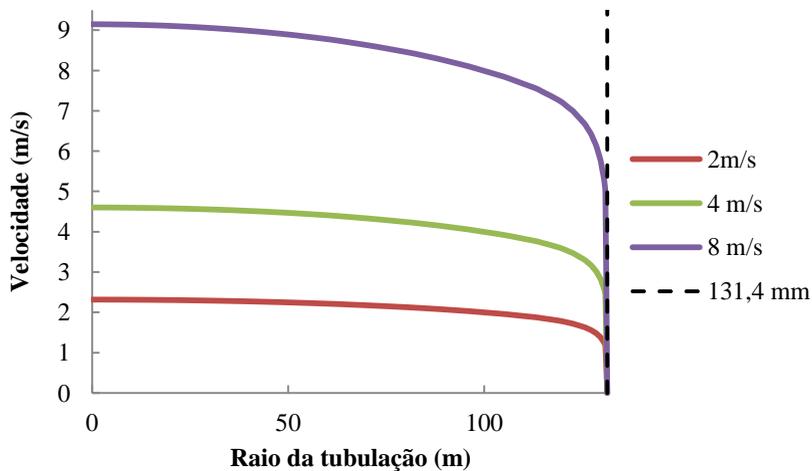
Figura 6.5 - Perfis de velocidade para tubulação de 6 polegadas a 16 kgf/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a tubulação de 10 polegadas foram obtidos os perfis de velocidade mostrados na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Perfis de velocidade para tubulação de 10 polegadas a 16 kgf/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando os perfis de velocidade obtidos a partir de diferentes diâmetros de tubulação, encontrou-se as diferenças apontadas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Diferença % entre velocidades máximas para diferentes diâmetros.

$V_{\text{média}}$ (m/s)	Diferença % Diâmetros (in)		
	6-8	8-10	6-10
2	0,55	0,04	0,51
4	0,50	0,13	0,37
8	0,45	0,17	0,28

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se, analisando os valores da Tabela 6.4, que as velocidades máximas no centro das tubulações apresentam apenas pequenas diferenças para diâmetros de tubulação diferentes. As velocidades máximas encontradas para cada diâmetro são apresentadas na Tabela 6.5.

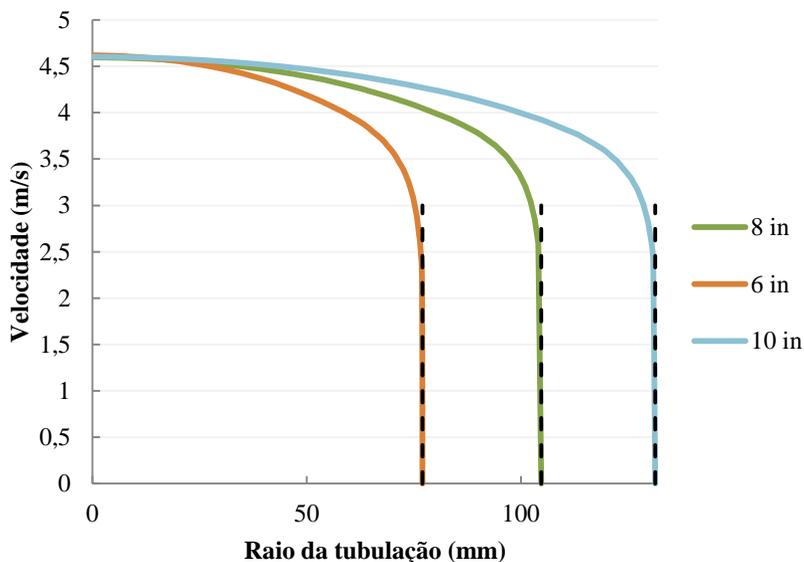
Tabela 6.5 - Velocidades máximas para diferentes diâmetros.

$V_{\text{média}}$ (m/s)	Velocidade máxima (m/s)		
	6 in	8 in	10 in
2	2,329	2,316	2,317
4	4,620	4,597	4,603
8	9,175	9,134	9,150

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora a velocidade máxima seja praticamente a mesma para diferentes diâmetros com a mesma velocidade média de escoamento, os perfis velocidade apresentam diferenças consideráveis como pode ser visto na Figura 6.7.

Figura 6.7 - Perfis de velocidade para tubulação de 6, 8 e 10 polegadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

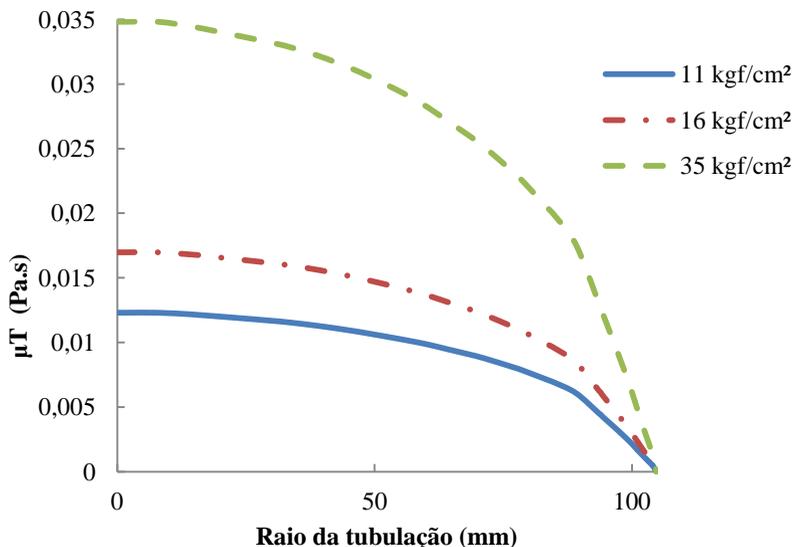
A Figura 6.7 apresenta as diferenças entre os perfis de velocidade para diferentes diâmetros considerando sempre a velocidade média de 4 m/s e a pressão de 16 kgf/cm².

6.2.3 Perfis de viscosidade turbulenta

Conforme apresentado no item 4.5, foram obtidos diversos perfis para a viscosidade turbulenta que, assim como os perfis de velocidade, serviram como dados de entrada para a simulação da dispersão de odorante na RDGN.

As curvas dos perfis de viscosidade turbulenta obtidos são apresentadas na Figura 6.8, para diferentes pressões.

Figura 6.8 - Perfis de μ_T para diferentes pressões.

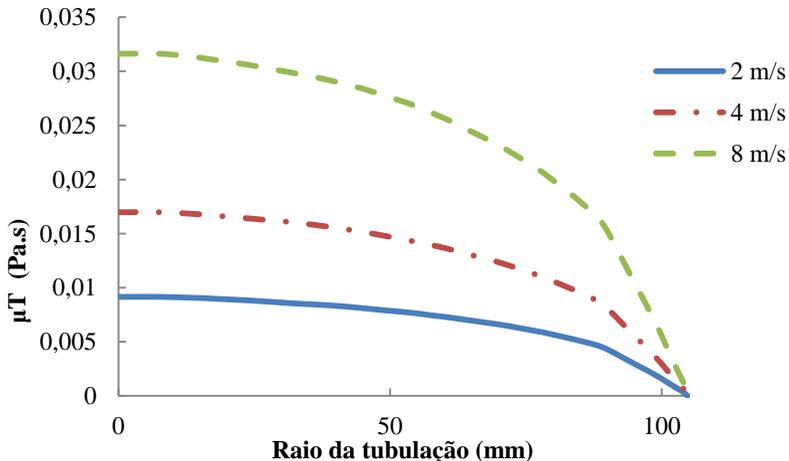


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.8 apresenta os perfis de viscosidade turbulenta, considerando uma tubulação de 8 in, velocidade média de 4 m/s e pressões de 11, 16 e 35 kgf/cm². O ponto 0 da abscissa representa o eixo central da tubulação ($r = 0$) e o ponto final, onde as curvas se encontram ($r = 104,8$ mm), representa a parede interna da tubulação. Pode-se observar que a viscosidade turbulenta aumenta proporcionalmente com o aumento da pressão, isto por que, ao aumentar a pressão, a densidade do gás também aumenta de forma proporcional.

Os perfis da viscosidade turbulenta para as velocidades médias de 2, 4 e 8 m/s a 16 kgf/cm² são apresentados na Figura 6.9.

Figura 6.9 - Perfis de μ_T para diferentes velocidades.

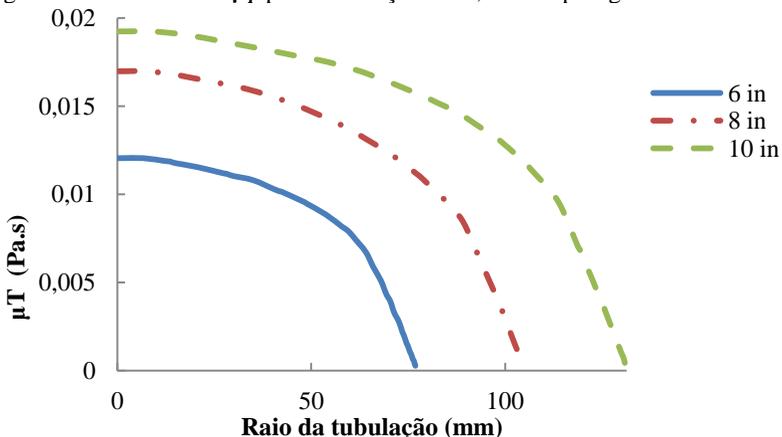


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.9 apresenta os perfis de viscosidade turbulenta, considerando uma tubulação de 8 in, pressão de 16 kgf/cm² e velocidades médias de 2, 4 e 8 kgf/cm². Como já era esperado, pode-se observar que a viscosidade turbulenta aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade.

Os perfis da viscosidade turbulenta para diferentes diâmetros de tubulação são apresentados na Figura 6.10.

Figura 6.10 - Perfis de μ_T para tubulação de 6, 8 e 10 polegadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 6.10 apresenta os perfis de viscosidade turbulenta para os diâmetros de tubulação de 6, 8 e 10 polegadas considerando sempre a velocidade média de 4 m/s e a pressão de 16 kgf/cm². O ponto 0 da abscissa representa o eixo central da tubulação ($r = 0$). Os pontos onde as curvas tocam a abcissa representam a parede interna das tubulações.

Nota-se a partir das curvas apresentadas na Figura 6.10 que a viscosidade turbulenta aumenta com o aumento do diâmetro das tubulações.

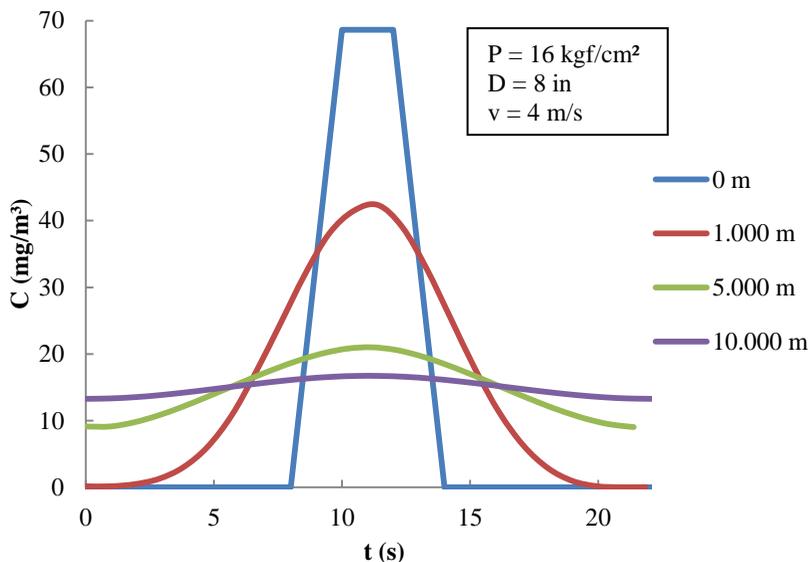
6.2.4 Dispersão de odorante na RDGN

O principal objetivo deste trabalho é saber como o odorante se dispersa ao longo da RDGN a partir da injeção em um SDO.

Os perfis de velocidade obtidos e apresentados no item 6.2.2 e os perfis de viscosidade turbulenta apresentados no item 6.2.3, são as principais fontes de informação para os modelos matemáticos de transporte das espécies diluídas (item 4.6), pois o mecanismo de transporte predominante é a convecção.

A Figura 6.11 ilustra o avanço de uma injeção de odorante na RDGN, obtida a partir dos dados numéricos, considerando uma tubulação de 8 in, pressão de 16 kgf/cm² e velocidade de 4 m/s. A medida que o gás natural misturado ao odorante injetado na tubulação (pulso inicial), indicado na Figura 6.11 por “0 m”, com alta concentração de odorante avança, ocorre o processo de dispersão. Neste processo o pulso adquire uma forma gaussiana apresentando uma simetria em torno da concentração máxima. A medida que avança mais, se distanciando do ponto de injeção, o pico da curva vai se achatando e as extremidades da curva, que antes tocavam a abcissa (concentração de odorante = 0) começam a aumentar de modo que em uma distância suficientemente longa toda a curva apresentará o mesmo valor, neste trabalho, 15 mg/m³. A partir deste ponto o odorante estará completamente disperso na RDGN.

Figura 6.11 – Avanço do pulso de odorante na RDGN.



Fonte: Elaborado pelo autor.

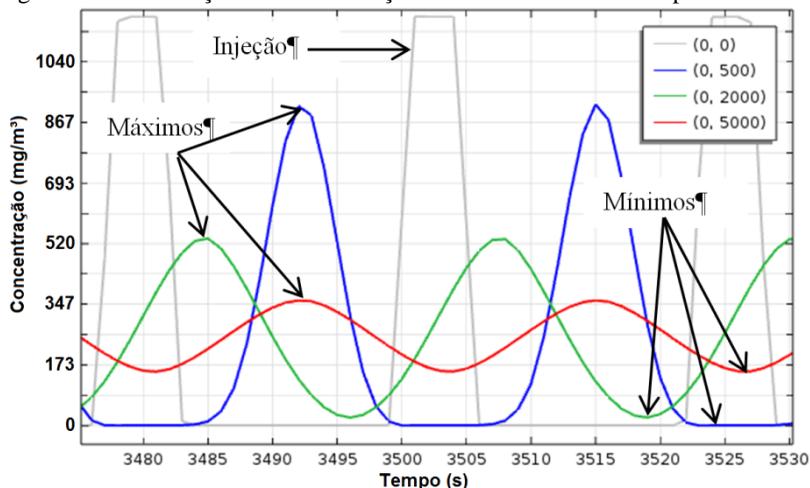
6.2.5 Análise da dispersão de odorante na RDGN

Os resultados obtidos numericamente através da simulação com o emprego do software COMSOL são apresentados a seguir.

Como apresentado no item 4.6 a injeção de odorante é simulada através de um trem de pulsos com uma frequência que depende das condições operacionais: pressão e velocidade de escoamento. Realizou-se simulações para 3 diferentes diâmetros de tubulação variando a velocidade média e a pressão de operação, conforme exposto na Tabela 4.8.

As curvas de dispersão, que serão apresentadas nos próximos itens, foram construídas a partir de resultados numéricos, tais como o mostrado na Figura 6.12. Nesta Figura está ilustrada a variação de concentração de odorante com o tempo, no centro da tubulação, nas posições, 0 m, 500 m, 2000 m, 5.000 m. As diferentes cores das curvas representam as diferentes posições na extensão da tubulação. A posição 0 m representa a injeção de odorante. Os valores máximos e mínimos de cada curva são extraídos e utilizados para construir um novo gráfico, gerando assim as curvas de concentração máxima e mínima para a dispersão de odorante.

Figura 6.12 - Variação da concentração de odorante com o tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que os resultados numéricos são gerados nas condições de operação, há a necessidade de tratar estes resultados de forma a alterar a unidade de concentração para mg/m³ nas condições de base, ou seja, 1 atm e 20 °C.

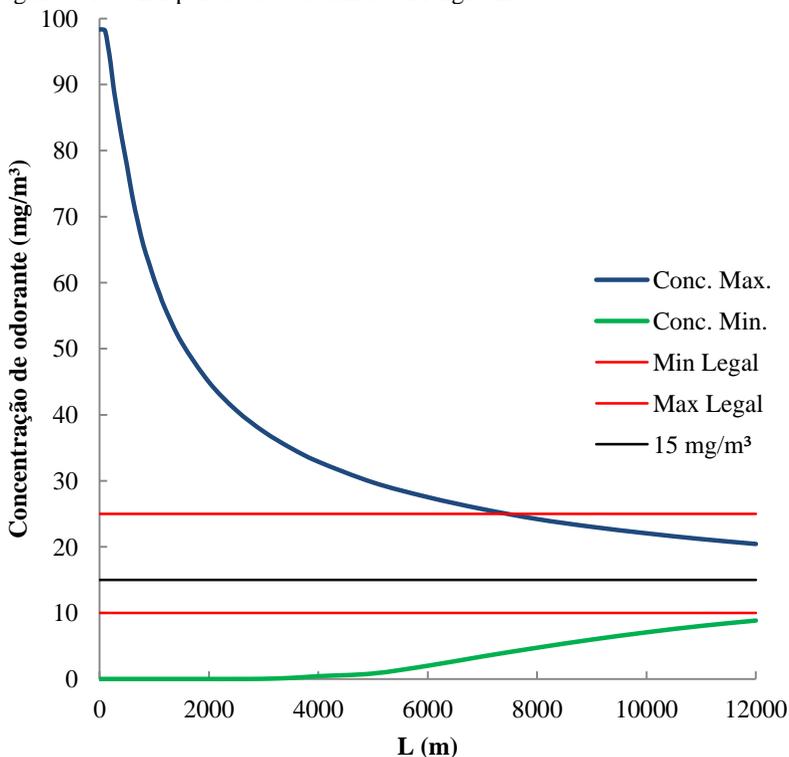
6.2.5.1 Análise da dispersão de odorante com a variação de pressão da RDGN

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos numericamente através do modelo matemático proposto neste trabalho, considerando sempre uma RDGN de 8 polegadas com uma velocidade de escoamento de 4 m/s.

A Figura 6.13 apresenta a dispersão de odorante a uma pressão de 11 kgf/cm². Nota-se que em 7.477 m a curva de concentração máxima cruza a linha que define o limite legal de concentração máxima e que a 12.631 m a curva de concentração mínima cruza a linha que define o limite legal para a concentração mínima de odorante na RDGN (AGESC 2010). Uma vez que tanto a concentração máxima como mínima devem ser observadas, o enquadramento deste parâmetro à legislação só ocorre a partir de 12.631 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. A dispersão total do odorante é considerada quando a curva de concentração máxima atinge 110% e a curva de concentração mínima atinge 90% do valor de concentração estabelecido como alvo, neste caso

15 mg/m³. Para este caso em particular a dispersão total do odorante não foi calculada, pois está muito além de 12.000 m de extensão, que é o tamanho do domínio computacional empregado para todas as simulações, e uma estimativa extrapolando os dados apresentados na Figura 6.13 incorreria em um erro muito grosseiro.

Figura 6.13 - Dispersão de odorante a 11 kgf/cm².

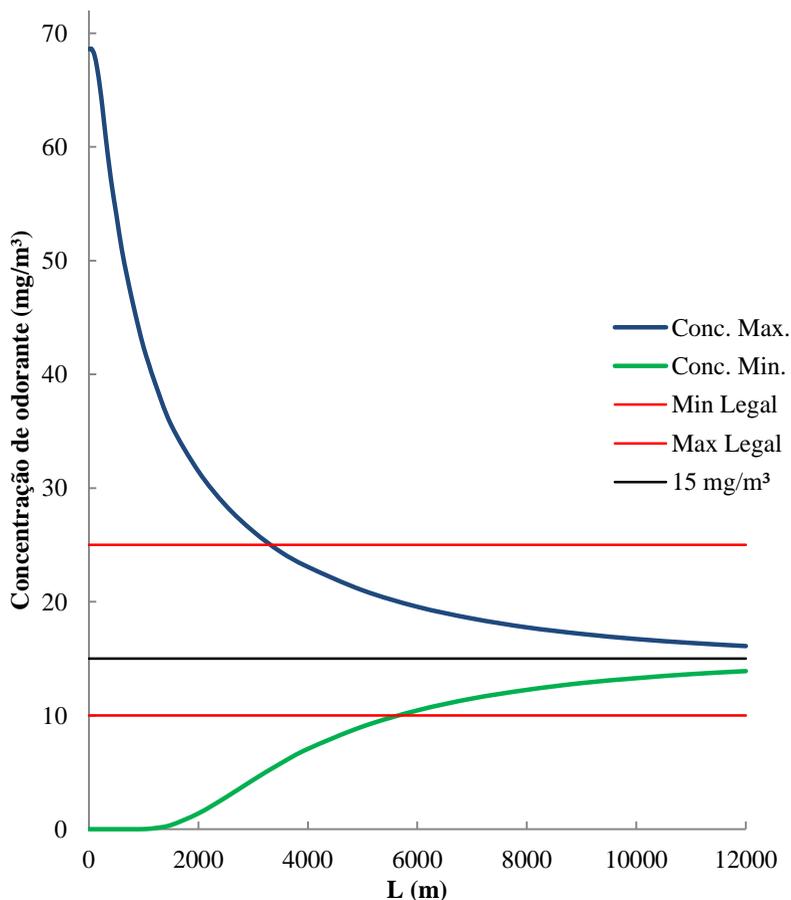


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.14 apresenta a dispersão de odorante a uma pressão de 16 kgf/cm². Nota-se neste caso que as curvas de concentração máxima e mínima cruzam as respectivas linhas de limite legal em 3.331 m e 5.686 m respectivamente, portanto, o enquadramento deste parâmetro à legislação só ocorre a partir de 5.686 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. A dispersão total do odorante é atingida a 10.641

m para a curva de concentração máxima e 10.621 m para a curva de concentração mínima.

Figura 6.14 - Dispersão de odorante a 16 kgf/cm².

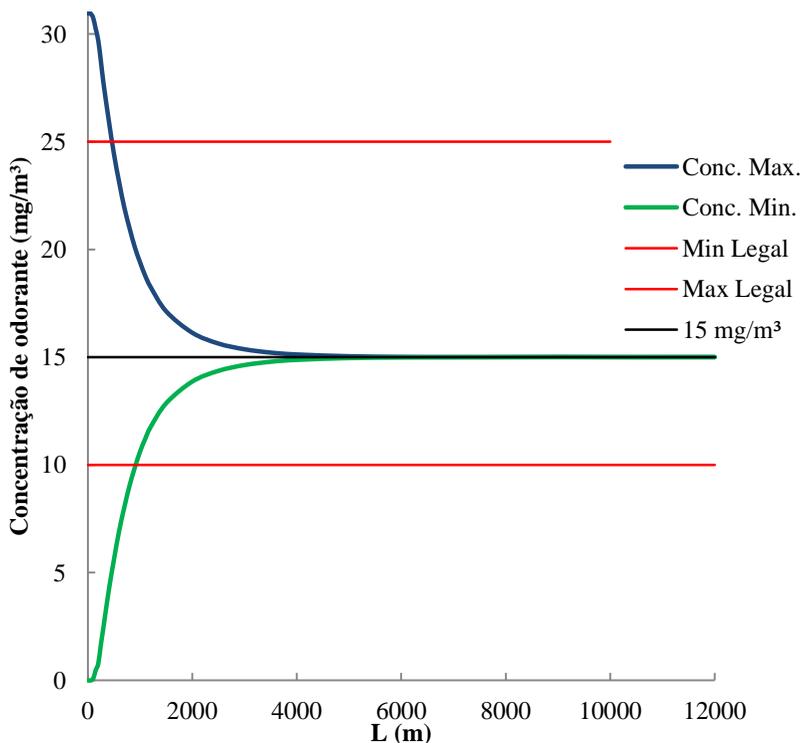


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.15 apresenta a dispersão de odorante a uma pressão de 35 kgf/cm². Nota-se neste caso que as curvas de concentração máxima e mínima cruzam as respectivas linhas de limite legal em 464 m e 917 m respectivamente. O enquadramento deste parâmetro à legislação ocorre, portanto, a partir de 917 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. A dispersão total do odorante é atingida a 1.816 m para a

curva de concentração máxima e 1.816 m para a curva de concentração mínima.

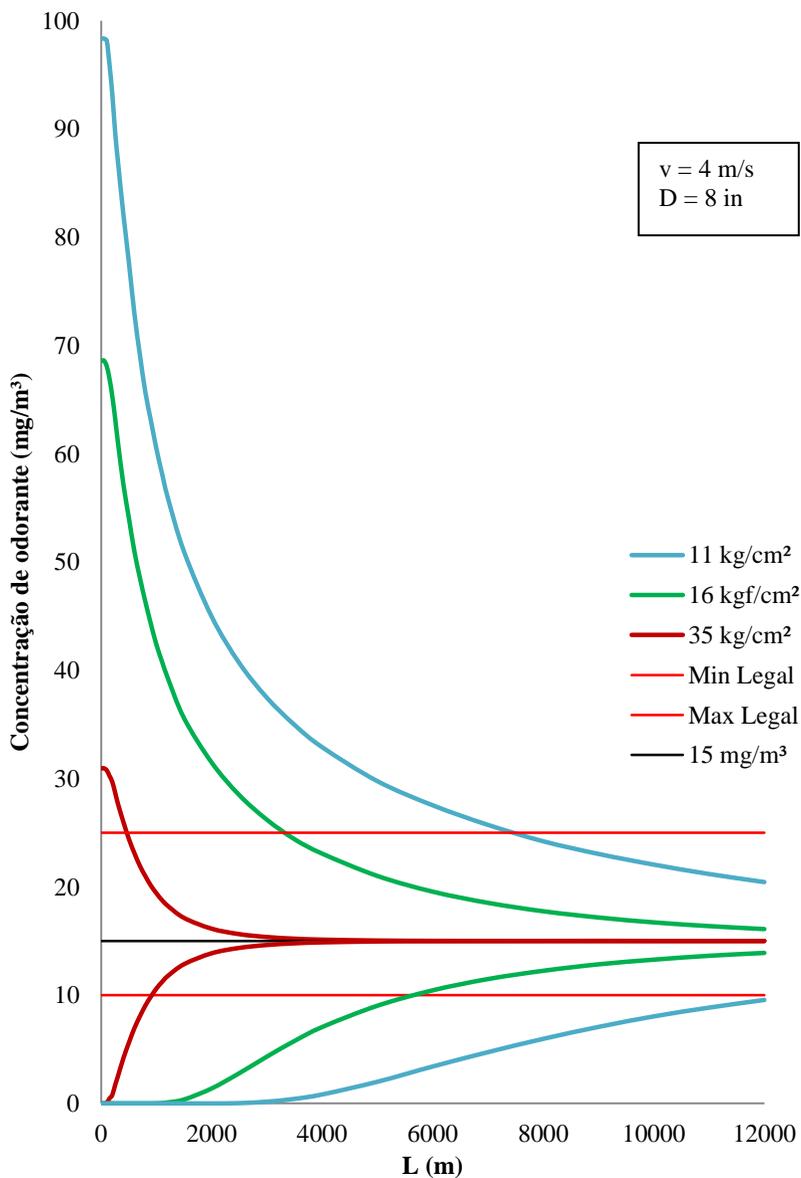
Figura 6.15 - Dispersão de odorante a 35 kgf/cm².



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.16 mostra uma comparação de todas as curvas apresentadas anteriormente. Nota-se uma diferença muito grande no comportamento da dispersão de odorante, especialmente para as curvas a 35 kgf/cm² que rapidamente seguem para a concentração alvo estabelecida em 15 mg de odorante por m³ de gás natural. Verifica-se também que as curvas de máximo e mínimo apresentam uma simetria em torno da linha de concentração alvo (15 mg/m³) a partir do momento em que a curva de mínimo passa a apresentar valores maiores do que zero.

Figura 6.16 - Comparação entre as curvas de dispersão de odorante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para comparar as principais diferenças entre as curvas, alguns valores peculiares são destacados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Comparação entre os resultados obtidos para as curvas de dispersão a diferentes pressões.

P (kgf/cm ²)	Distância A (m)		Distância B (m)	
	Curva de dispersão		Concentração	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
11	12.631	7.477	-	-
16	5.686	3.331	10.621	10.641
35	917	464	1.816	1.816

Fonte: Elaborado pelo autor.

Distância A: É a extensão entre o SDO e o ponto em que a concentração de odorante atinge o limite legal superior ou inferior;

Distância B: É a extensão entre o SDO e o ponto em que a dispersão é total, segundo o critério estabelecido, ou seja, quando a curva de concentração máxima atinge 110% e a curva de concentração mínima atinge 90% do valor de concentração estabelecido como alvo.

A partir de uma análise dos valores apresentados na Tabela 6.6, observa-se que com o aumento da pressão, diminui drasticamente a distância necessária, a partir do SDO, para que a dispersão do odorante seja completa, ou atinja o limite legal, na RDGN. Este comportamento já era esperado uma vez que em pressões mais elevadas a frequência de injeção de odorante também é maior, o que implica em um período de injeção (I_j) menor a fim de manter a concentração final em 15 mg/m³.

Uma relação entre a pressão e o período de injeção de odorante é apresentada na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Relação entre pressão e período de injeção de odorante.

P (kgf/cm ²)	I_j (s)
11	32,781
16	22,869
35	10,317

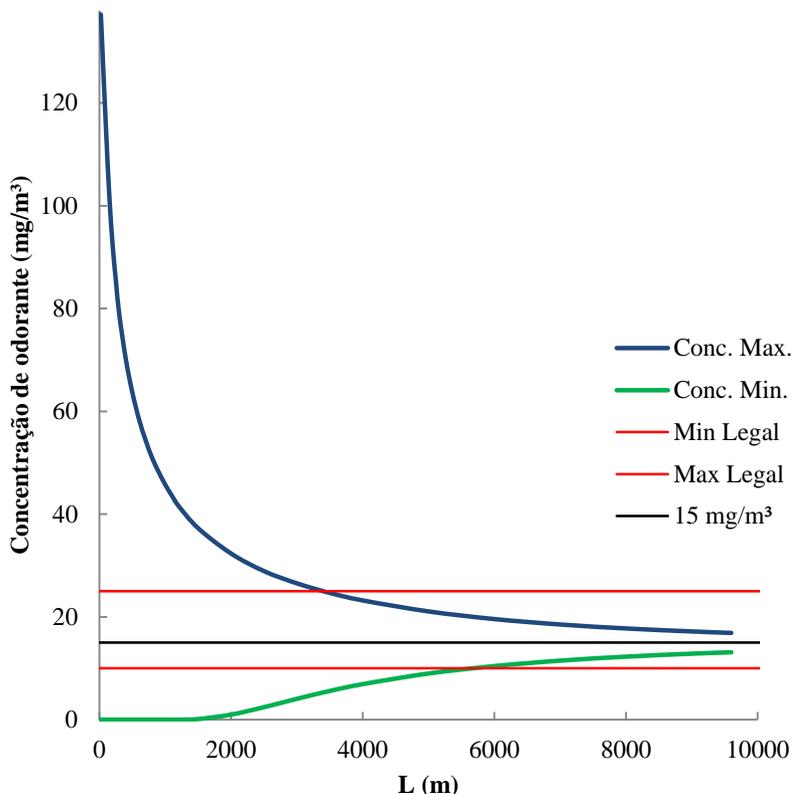
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.5.2 Análise da dispersão de odorante com a variação de velocidade de escoamento

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos numericamente através do modelo matemático proposto, considerando sempre uma RDGN de 8 polegadas com uma pressão de 16 kgf/cm² a fim de avaliar o efeito da velocidade do escoamento na dispersão de odorante.

A Figura 6.17 apresenta a dispersão de odorante quando a velocidade de escoamento é de 2 m/s. Neste caso em 3.408 m a curva de concentração máxima cruza a linha que define o limite legal de concentração máxima e a 5.706 m a curva de concentração mínima cruza a linha que define o limite legal para a concentração mínima de odorante na RDGN (AGESC 2010). Uma vez que tanto a concentração máxima como mínima devem ser observadas, o enquadramento deste parâmetro à legislação só ocorre a partir de 5.706 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. A dispersão total do odorante, como já exposto no item anterior, é considerada quando a curva de concentração máxima atinge 110% e a curva de concentração mínima atinge 90% do valor de concentração estabelecido como alvo, neste caso 15 mg/m³. Portanto, a dispersão total do odorante é atingida a 10.388 m para a curva de concentração máxima e 10.467 m para a curva de concentração mínima.

Figura 6.17 - Dispersão de odorante a 2 m/s.

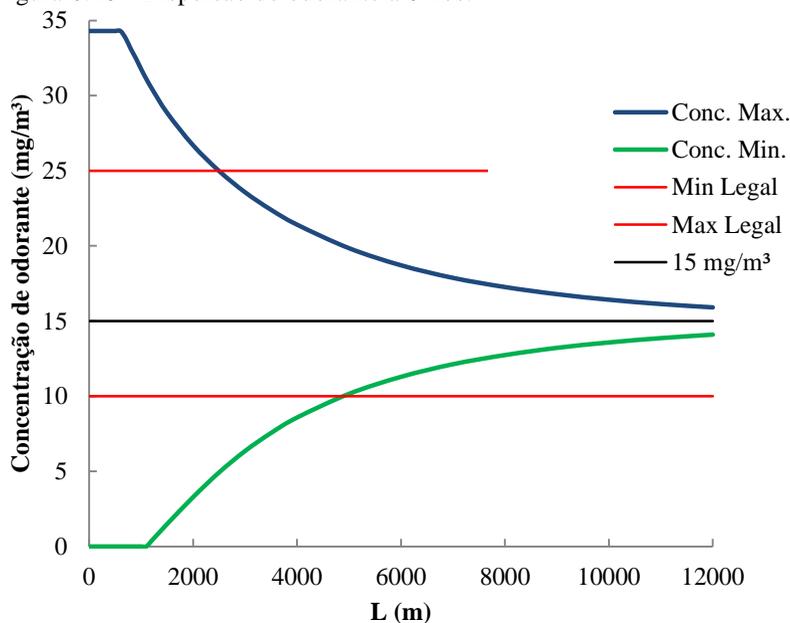


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.14, já apresentada no item 6.2.5.1, mostra a dispersão de odorante quando a velocidade de escoamento é de 4 m/s. Como estes resultados já foram devidamente apresentados e comentados não serão repetidos aqui.

A Figura 6.18 apresenta a dispersão de odorante quando a velocidade de escoamento é de 8 m/s. Nota-se neste caso que as curvas de concentração máxima e mínima cruzam as respectivas linhas de limite legal em 2.495 m e 4.900 m respectivamente. O enquadramento deste parâmetro à legislação ocorre, portanto, a partir de 4.900 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. A dispersão total do odorante é atingida a 9.785 m para a curva de concentração máxima e 9.787 m para a curva de concentração mínima.

Figura 6.18 - Dispersão de odorante a 8 m/s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

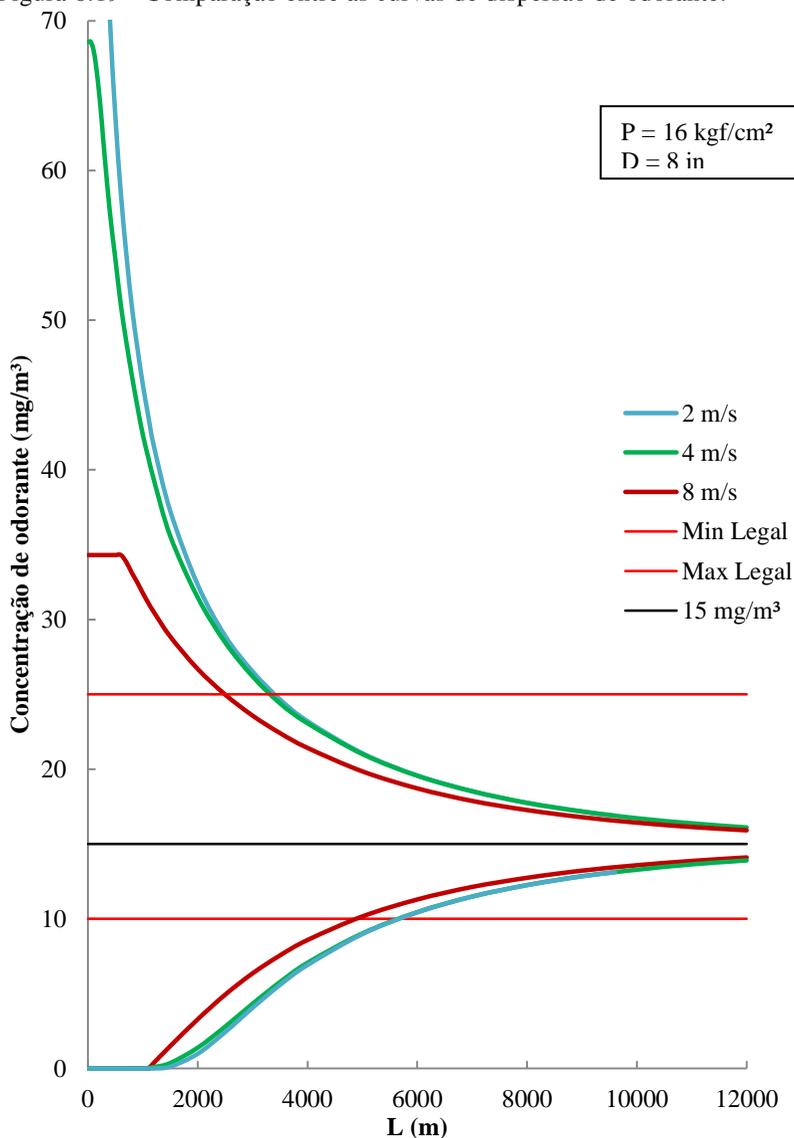
A Figura 6.19 mostra uma comparação de todas as curvas apresentadas anteriormente nesta seção. Nota-se claramente que todas as curvas de concentração tendem a se encontrar a uma certa distância relativa à injeção de odorante. As curvas que representam as velocidades médias de 2 m/s e 4 m/s comportam-se de maneira semelhante desde o início para as curvas de concentração mínima e a partir de 3.000 m para as curvas de concentração máxima. A curva de 8 m/s fica mais descolada das outras duas no início, mas tende igualmente a se juntar com elas, encontrando-se com ambas a partir de 8.000 m.

É interessante notar que as curvas de concentração com velocidade média de escoamento, 2 m/s e 4 m/s, praticamente cruzam as linhas de concentração máxima e mínima legal às mesmas distâncias.

Uma vez que o período de injeção I_j diminui proporcionalmente com o aumento da velocidade de escoamento do gás, era de se esperar, que a dispersão total ocorresse no mesmo ponto. De fato isto pode ser facilmente observado na Figura 6.19, onde a partir de 8.000 m a diferença máxima das concentrações para as diferentes curvas é de aproximadamente 3%. Nota-se também aqui, que as curvas de

concentração máxima e mínima apresentam uma simetria em torno da linha de concentração alvo (15 mg/m^3) a partir do momento em que a curva de mínimo passa a apresentar valores maiores do que zero.

Figura 6.19 - Comparação entre as curvas de dispersão de odorante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 6.8 apresenta uma comparação entre as curvas de concentrações máximas e mínimas obtidas a partir de diferentes velocidades de escoamento. Os principais pontos, onde estas curvas cruzam os limites legais ou alcançam a dispersão total, são apresentados nesta tabela.

Tabela 6.8 - Comparação entre os resultados obtidos para as curvas de dispersão a diferentes velocidades.

v (m/s)	Distância A (m)		Distância B (m)	
	Curva de dispersão		Curva de dispersão	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
2	5.706	3.408	10.467	10.388
4	5.686	3.331	10.620	10.641
8	4.900	2.495	9.787	9.785

Fonte: Elaborado pelo autor.

Distância A: É a extensão entre o SDO e o ponto em que a concentração de odorante atinge o limite legal superior ou inferior;

Distância B: É a extensão entre o SDO e o ponto em que a dispersão é total, segundo o critério estabelecido, ou seja, quando a curva de concentração máxima atinge 110% e a curva de concentração mínima atinge 90% do valor de concentração estabelecido como alvo.

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 6.8, é possível verificar que os pontos em que as curvas de concentração mínima cruzam o limite legal inferior, apresentam valores maiores do que as curvas de concentração máxima, portanto esta curva é determinante para analisar o enquadramento da oscilação da concentração à legislação. Pode-se notar também que com o aumento da velocidade do escoamento do gás, a extensão necessária para que as curvas de concentração máxima e mínima cruzem os limites legais é praticamente a mesma para as velocidades médias de 2 e 4 m/s e diminui mais acentuadamente quando estes valores são comparados aos apresentados para a velocidade média de 8 m/s.

Uma relação entre a velocidade de escoamento e o período de injeção de odorante é apresentada na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 - Relação entre velocidade de escoamento e período de injeção de odorante.

v (m/s)	I_j (s)
2	45,738
4	22,869
8	11,435

Fonte: Elaborado pelo autor.

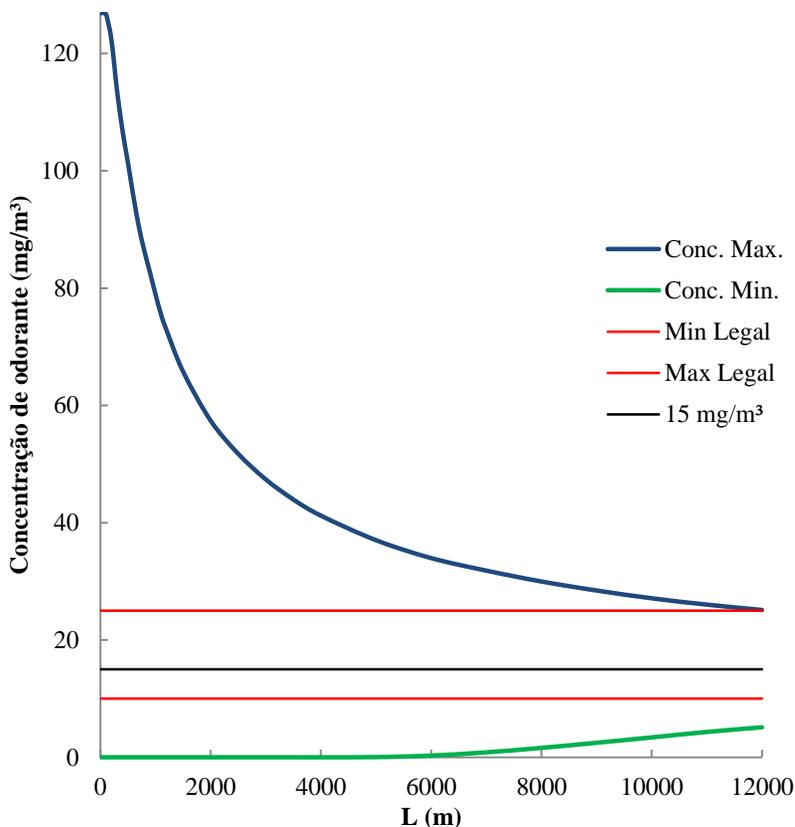
A Tabela 6.9 mostra que o intervalo de injeção de odorante é proporcional à velocidade de escoamento e os resultados apresentados na Figura 6.19 mostram que nestas condições a dispersão de odorante tem um comportamento semelhante, indiferente da velocidade de escoamento do gás.

6.2.5.3 Análise da dispersão de odorante com a variação de diâmetro da tubulação.

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos considerando sempre uma velocidade de escoamento de 4 m/s e uma pressão de 16 kgf/cm² a fim de avaliar como se comporta a dispersão de odorante em RDGN com diâmetros diferentes.

A Figura 6.20 apresenta a dispersão de odorante para uma tubulação de 6 polegadas. Neste caso em 12.127 m a curva de concentração máxima cruza a linha que define o limite legal de concentração máxima e a 18.120 m a curva de concentração mínima cruza a linha que define o limite legal para a concentração mínima de odorante na RDGN. Uma vez que tanto a concentração máxima como mínima devem ser observadas, o enquadramento deste parâmetro à legislação só ocorre a partir de 18.120 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. Para este caso em particular a dispersão total do odorante não foi calculada, pois está muito além de 12.000 m de extensão, que é o tamanho do domínio computacional empregado para todas as simulações, e uma estimativa extrapolando os dados apresentados na Figura 6.20 incorreria em um erro muito grosseiro.

Figura 6.20 - Dispersão de odorante em RDGN de 6 in.

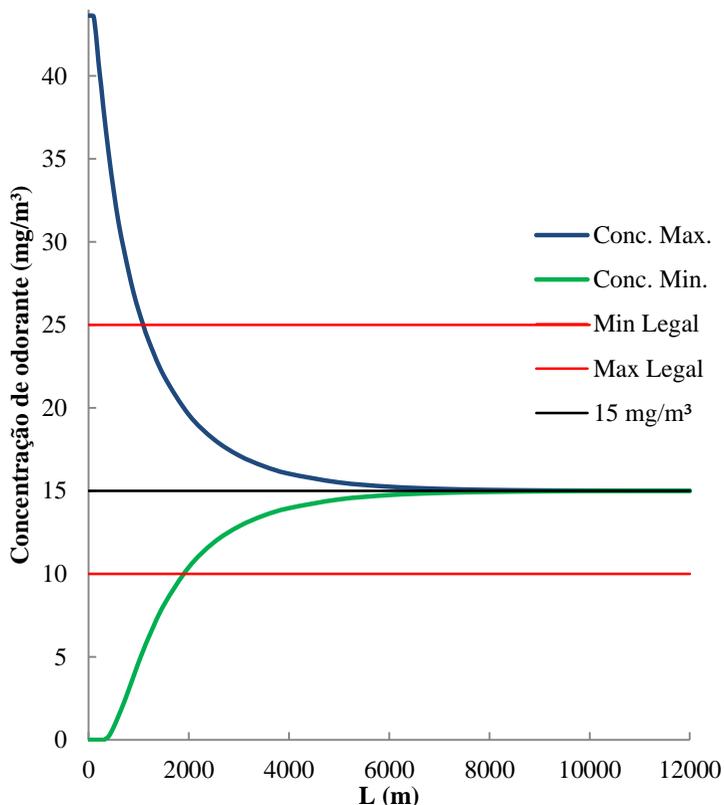


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.14, já apresentada no item 6.2.5.1, mostra a dispersão de odorante para uma RDGN de 8 in. Como estes resultados já foram devidamente apresentados e comentados não serão repetidos aqui.

A Figura 6.21 apresenta a dispersão de odorante para uma tubulação de 10 polegadas. Nota-se neste caso que as curvas de concentração máxima e mínima cruzam as respectivas linhas de limite legal em 1.090 m e 1.911 m respectivamente. O enquadramento deste parâmetro à legislação ocorre, portanto, a partir de 1.911 m do SDO onde a injeção de odorante é realizada. A dispersão total do odorante é atingida a 3.488 m para a curva de concentração máxima e 3.486 m para a curva de concentração mínima.

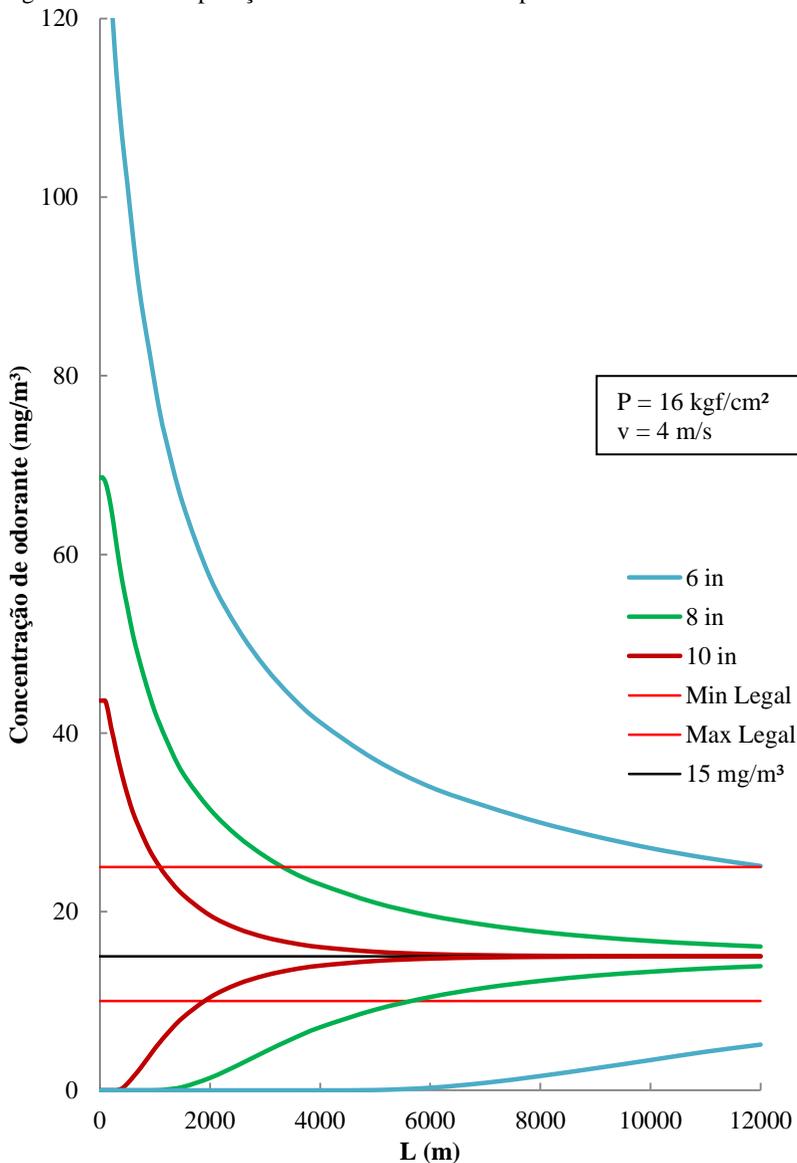
Figura 6.21 - Dispersão de odorante em RDGN de 10 in.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 6.22 mostra uma comparação de todas as curvas apresentadas anteriormente nesta seção. Nota-se claramente que tanto a dispersão total quanto os limites legais são atingidos muito mais rapidamente para os diâmetros maiores. Este resultado já era esperado, pois para a mesma velocidade e pressão, para os diâmetros maiores, escoará uma quantidade maior de gás, proporcional à área de escoamento, e com isto o período de injeção, I_j , será menor levando a uma dispersão do odorante mais rápida. Também neste caso é perceptível que as curvas de concentração máxima e mínima apresentam uma simetria em torno da linha de concentração alvo (15 mg/m^3) a partir do momento em que a curva de mínimo passa a apresentar valores maiores do que zero.

Figura 6.22 - Comparação entre as curvas de dispersão de odorante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 6.10 apresenta uma comparação entre as curvas de concentrações máximas e mínimas obtidas a partir de diferentes

velocidades de escoamento. Os principais pontos, onde estas curvas cruzam os limites legais ou alcançam a dispersão total, são apresentados nesta tabela.

Tabela 6.10 - Comparação entre os resultados obtidos para as curvas de dispersão a diferentes diâmetros.

D (in)	Distância A (m)		Distância B (m)	
	Curva de dispersão		Curva de dispersão	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
6	18.120	12.127	-	-
8	5.686	3.331	10.620	10.641
10	1.911	1.090	3.486	3.488

Fonte: Elaborado pelo autor.

Distância A: É a extensão entre o SDO e o ponto em que a concentração de odorante atinge o limite legal superior ou inferior;

Distância B: É a extensão entre o SDO e o ponto em que a dispersão é total, segundo o critério estabelecido, ou seja, quando a curva de concentração máxima atinge 110% e a curva de concentração mínima atinge 90% do valor de concentração estabelecido como alvo.

Pode-se observar através da Tabela 6.10 que os pontos em que as curvas de concentração mínima cruzam o limite legal inferior, apresentam valores maiores do que as curvas de concentração máxima. Outra característica facilmente observável é que com o aumento do diâmetro, diminui a extensão necessária para que as curvas de concentração máxima e mínima cruzem os limites legais ou atinjam a dispersão total.

Uma relação entre a velocidade de escoamento e o período de injeção de odorante é apresentada na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Relação entre diâmetro da RDGN e período de injeção de odorante.

D (in)	I_j (s)
6	42,305
8	22,869
10	14,544

Fonte: Elaborado pelo autor.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 CONCLUSÕES

O modelo matemático desenvolvido foi devidamente validado atendendo satisfatoriamente aos propósitos deste trabalho.

Foi possível avaliar o comportamento da dispersão de odorante em RDGN comparando os resultados obtidos a partir de diferentes diâmetros e condições de operação (pressão e velocidade).

Ficou claro que as exigências legais relativas à concentração mínima e máxima de odorante podem não ser atingidas, mesmo a uma distância relativamente longa a partir do SDO, a depender das condições operacionais e características do SDO e da RDGN.

As RDGN que operam com 35 kgf/cm^2 são dimensionadas para escoar grandes quantidades de gás natural. Para o sistema de odoração estudado neste trabalho, estas RDGN não apresentaram nenhuma preocupação quanto à dispersão de odorante, pois esta se mostrou efetiva em curtas distâncias a partir do SDO.

Deve se ter um cuidado especial com RDGN com diâmetros de 6 in ou menores ou que operem com pressões de 11 kgf/cm^2 , pois nestas condições a dispersão de odorante é menos efetiva.

7.2 SUGESTÕES

É importante que as companhias distribuidoras de gás natural façam uma avaliação criteriosa de seus SDOs e de suas RDGN para verificar e mapear a real condição da dispersão de odorante, pois mesmo que na condição atual a oscilação de concentração seja satisfatória, sempre há a possibilidade de um novo cliente vir a se instalar em um ponto da RDGN em que esta condição não seja atendida.

Quando as RDGN apresentam problemas de dispersão, é recomendável realizar modificações em seu SDO. Uma forma de adequar a dispersão é reduzir o tempo entre as injeções de odorante, o que pode ser realizado substituindo o injetor instalado por outro de volume menor.

Uma vez que o modelo matemático foi comparado a apenas uma situação real, é interessante realizar outros experimentos em condições diferentes de velocidade, diâmetro de tubulação e pressão de operação para certificar-se com mais propriedade da validade do modelo.

Estudar a cinética de reação das mercaptanas com o hidróxido férrico. Este estudo tem importância em análise de situações em que as

tubulações não estão passivadas. Estas situações podem ocorrer em uma RDGN quando há a substituição de um trecho de tubulação, pois nestes casos não é realizada a passivação, uma vez que a rede está em operação. Empresas novas também possuem redes internas não passivadas.

Estudar formas de passivação de RDGN mais eficientes com outras substâncias.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA REGULADORA DE SERVIÇOS PÚBLICOS DE SANTA CATARINA – AGESC. PORTARIA Nº 003, DE 18 DE FEVEREIRO DE 2010. **Estabelece as disposições e os requisitos básicos relativos à garantia da qualidade na prestação do serviço público de distribuição de gás canalizado.** Florianópolis, 2010. 33p.

AGN. AGN – Associação Portuguesa das Empresas de Gás Natural. Disponível em: <<http://agnatural.pt/pt/o-gas-natural/breve-historia-do-gas-natural>>. Acesso em: fevereiro de 2016.

AKHMADULLINA, A. G. et al. Heterogeneous catalytic demercaptization of light hydrocarbon feedstock. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**. v. 29, n. 3, p. 108-109, 1993.

AMERICAN GAS ASSOCIATION. **Speed of Sound in Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases**, Report Nº 10. Washington, 2003. 179 p.

AMERICAN GAS ASSOCIATION. **Compressibility Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases**, Report Nº 8. Arlington, 1992. 204 p.

ARKEMA. Odores comerciais da empresa Arkema e suas formulações. Disponível em: <<http://www.arkema.com/en/>> Acessado em: outubro de 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Odoração do gás natural canalizado**, NBR 15616. Rio de Janeiro, 2008. 18 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Rinologia – análise olfativa no gás natural**, NBR 15614. Rio de Janeiro, 2008. 18 p.

BATCHELOR, G.K. **An Introduction To Fluid Dynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1967. 615 p.

BIRD, B. R.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2002. 895 p.

BRASIL. ANP. Resolução ANP Nº 16, de 17 de junho de 2008. Estabelece a especificação do gás natural, nacional ou importado, a ser comercializado em todo território nacional. **Lex:** Disponível em: <<http://anp.gov.br/>>. Acesso em: dezembro de 2012.

BRASIL. Lei 9.478, de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. **Lex:** Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478.htm>. Acesso em: dezembro de 2012.

CFD Module User's Guide. COMSOL 5.0. 2014.

DAVIDSON, J. F. et al. Gas mixing in long pipelines. **Chemical Engineering Science**. v. 4, n. 5, p. 202-205, 1955.

DURBIN, A. On the k-e Stagnation Point Anomaly. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 17, p. 89–90, 1986.

FLOWSOLV. **Integrated oil and gas fluid and flow calculation software designed for metering engineers**. Disponível em: <<http://www.flowsolv.com/>>. Acesso em: dezembro de 2015.

FOX, R.W.; McDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 884 p.

FULLER, E.N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 19-27, 1966.

GROTJANS, H.; MENTER, F. R. Wall functions for general application CFD codes. In: ECCOMAS 98, 4, 1998, Athens. **Proceedings of the Fourth European Computational Fluid Dynamics Conference**. New York: John Wiley & Sons, 1998. p. 1112–1117.

HEIDARYAN, E.; MOGHADASI, J.; RAHIMI, M. New correlations to predict natural gas viscosity and compressibility factor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 73, p. 67-72, 2010.

HINZE, J.O. **Turbulence**. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1975. 790 p.

IVANOV, I.; JONES, L.; STRMEN, J. Pre-odorization or “pickling” of new natural gas pipe. **Pipeline and Gas Journal**. v. 236, n. 11, p. 48–54, 2009.

JACOBUS, J.; YAEGER, A. G. Jr. Odorant loss in new gas distribution steel pipelines. **Pipeline & Gas Journal**, v. 235, n. 4, p. 48-49, 2008.

JEJE, O.; MATTAR, L. Comparison of correlations for viscosity of sour natural gas. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 45, n. 7, p. 10-13, 2006.

KOELTZSCH, K. The height dependence of the turbulent Schmidt number within the boundary layer. **Atmospheric Environment**, v.34, p. 1147–1151, 2000.

KUZMIN, A.; LUISIER, M.; SCHENK, O. Fast methods for computing selected elements of the Greens functions in massively parallel nanoelectronic device simulations. In: Euro-Par 2013 Parallel Processing, Aachen, 8, 2013. **Lecture Notes in Computer Science**. Springer Berlin Heidelberg. v. 8097, p. 533-544, 2013.

KUZMIN, D.; MIERKA, O.; TUREK, S. On the Implementation of the k-e turbulence model in incompressible flow solvers based on a finite element discretization. **International Journal of Computing Science and Mathematics**, v. 1, n. 2–4, p. 193–206, 2007.

LAUNDER, B.E. Heat and Mass Transport. In: Bradshaw P. (Ed.), **Topics in Applied Physics, Turbulence**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg v. 12, 1978.

LEE, A. L.; GONZALEZ, M. H.; EAKIN, B. E. The viscosity of natural gases. **Journal of Petroleum Technology**, p.997-1000, 1966.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**. v. 21, n. 3, p. 510-527, 1975.

NIEUWSTAD, F. T. M.; BOERSMA, B. J.; WESTERWEEL, J. **Turbulence** Introduction to Theory and Applications of Turbulent Flows. Cham: Springer International Publishing Switzerland, 2016. 284 p.

P&GJ. Odorization: Simply a matter of safety. **Pipeline and Gas Journal**, v. 233, n. 11, p. 50, 2006.

PANTON, R.L. **Incompressible Flow**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 1996. 912 p.

PARK, C. H.; PARK S. O. On the limiters of two-equation turbulence models. **International Journal of Computational Fluid Dynamics**, v. 19, n. 1, p. 79–86, 2005.

PONTIGGIA, M. et al. Hazardous Gas dispersion: A CFD model accounting for atmospheric stability classes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 171, p. 739-747, 2009.

PubChem. Open Chemistry Database. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: outubro de 2015.

PURI, A. N.; KUO, C. Y.; CHAPMAN, R. S. Turbulent diffusion of mass in circular pipe flow. **Applied Mathematical Modelling**. v. 7, p. 135-138, 1983.

SAADATMAND, M. et al. Odor fading in natural gas distribution systems. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 94, p. 131-139, 2015.

SALIM, S. M.; CHEAH, S. C. Wall y^+ strategy for dealing with wall-bonded turbulent flows. In: IMECS 2009, 2009, Hong Kong. **Proceedings of the International Multi Conference of Engineers and Computer Scientists**. Hong Kong: Newswood Limited, 2009. Vol II. p. 1106-2210

SCHENK, O.; GÄRTNER, K. Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with PARDISO. **Journal of Future Generation Computer Systems**. v. 20, n. 3, p. 475-487, 2004.

SCHIESTEL, R. **Modeling and Simulation of Turbulent Flows**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2008. 725 p.

SPALDING, D.B. Concentration fluctuations in a round turbulent free jet. **Journal of Chemical Engineering Science**, v. 26, p. 95-107, 1971.

SVENNINGSSON, A. **Turbulence transport modeling in gas turbine related applications**. Gothenburg, 2006. 68 f. doctoral dissertation - Department of Applied Mechanics, Chalmers University of Technology.

TAYLOR, G. The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe. **Proceedings of The Royal Society**. London, 1954, v. 223, p. 446-468.

TBG. **TBG – Transportadora Brasileira Gasoduto Bolívia-Brasil**. Disponível em: < http://www.tbg.com.br/pt_br/a-tbg/perfil.htm>. Acesso em: dezembro de 2012.

TOMINAGA, Y.; STATHOPOULOS, T. Turbulent Schmidt numbers for CFD analysis with various types of flowfield. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8091-8099, 2007.

UNION OF CONCERNED SCIENTISTS. How Natural Gas Is Formed. Disponível em: <http://www.ucsusa.org/clean_energy/our-energy-choices/coal-and-other-fossil-fuels/how-is-natural-gas-formed.html#.V-gLifArKiM12>. Acessado em setembro de 2016.

USHER, M. J. Odor fade - Possible causes and remedies. CGA Gas Measurement School, London, June 1999. Disponível em: <<http://psc.che.tamu.edu/wp-content/uploads/odorfadecause.pdf>> Acesso em: outubro de 2012.

VÁZQUEZ, M. et al. The robustness issue on multigrid schemes applied to the Navier-Stokes equations for laminar and turbulent, incompressible and compressible flows. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**. v. 45, p. 555-579, 2004.

VIEIRA, P. L. et al. **Gás natural: benefícios ambientais no Estado da Bahia**. Salvador: Solisluna Design e Editora, 2005. 132 p.

WALKER, J.; HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentals of physics**. 10th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. 1448 p.

WILCOX, D. C. **Turbulence Modeling for CFD**. 2nd ed. [S.l.]: DCW Industries, 1998.

ZURAWSKI, R. L.; GRISNIK, S. P.; HARDY, T. L. The effect of Eddy distribution on momentum and heat transfer near the wall in turbulent pipe flow. **NASA Technical Memorandum 100257**. 1987.

APÊNDICE

Exemplos de cálculos que podem ser utilizados para validar os programas utilizado para estimar o fator de compressibilidade. Extraído da AGA 8.

Componente	Porcentagem molar do componente para o gás indicado				
	Gulf Coast	Amarillo	Ekofisk	Alto N ₂	Alto CO ₂ N ₂
Metano	96,5222	90,6724	85,9063	81,4410	81,2110
Nitrogênio	0,2595	3,1284	1,0068	13,4650	5,7020
Dióxido de Carbono	0,5956	0,4676	1,4954	0,9850	7,5850
Etano	1,8186	4,5279	8,4919	3,3000	4,3030
Propano	0,4596	0,8280	2,3015	0,6050	0,8950
i-Butano	0,0977	0,1037	0,3486	0,1000	0,1510
n-Butano	0,1007	0,1563	0,3506	0,1040	0,1520
i-Pentano	0,0473	0,0321	0,0509	0,0000	0,0000
n- Pentano	0,0324	0,0443	0,0480	0,0000	0,0000
n-Hexano	0,0664	0,0393	0,0000	0,0000	0,0000

Resultados Esperados para o fator de compressibilidade (Z).

Temp °F	Pressão Psia	Gulf Coast	Amarillo	Ekofisk	Alto N ₂	Alto N ₂ CO ₂
32.00	14.73	.997406	.997302	.996780	.997670	.997207
32.00	100.00	.982355	.981641	.978025	.984188	.980985
32.00	200.00	.964648	.963200	.955792	.968411	.961854
32.00	400.00	.929176	.926209	.910650	.937108	.923376
32.00	600.00	.893928	.889390	.864910	.906452	.884920
32.00	800.00	.859409	.853295	.819226	.876929	.847047
32.00	1000.00	.826341	.818725	.774778	.849159	.810594
32.00	1200.00	.795680	.786763	.733467	.823883	.776728
50.00	14.73	.997707	.997615	.997145	.997949	.997531
50.00	100.00	.984432	.983798	.980555	.986107	.983218
50.00	200.00	.968877	.967597	.960982	.972303	.966411
50.00	400.00	.937934	.935332	.921580	.945093	.932857
50.00	600.00	.907485	.903542	.882159	.918684	.899675
50.00	800.00	.877958	.872693	.843307	.893470	.867343
50.00	1000.00	.849909	.843400	.805921	.869925	.836503
50.00	1200.00	.824023	.816427	.771264	.848583	.807970
100.00	14.73	.998363	.998294	.997938	.998556	.998233
100.00	100.00	.988930	.988466	.986020	.990258	.988043
100.00	200.00	.977982	.977052	.972107	.980676	.976194
100.00	400.00	.956545	.954687	.944605	.962084	.952923
100.00	600.00	.935904	.933136	.917786	.944418	.930426
100.00	800.00	.916308	.912670	.892018	.927895	.908982
100.00	1000.00	.898041	.893601	.867748	.912751	.888917
100.00	1200.00	.881410	.876265	.845491	.899227	.870584
130.00	14.73	.998660	.998602	.998296	.998830	.998551
130.00	100.00	.990959	.990570	.988479	.992127	.990215
130.00	200.00	.982066	.981290	.977078	.984429	.980571
130.00	400.00	.964796	.963255	.954735	.969620	.961787
130.00	600.00	.948352	.946071	.933202	.955716	.943829
130.00	800.00	.932911	.929933	.912747	.942869	.926898
130.00	1000.00	.918669	.915051	.893675	.931237	.911214
130.00	1200.00	.905826	.901645	.876312	.920975	.897008