



## ESTUDO DA DESPRESSURIZAÇÃO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS EM DUTOS

### **Rubem da Cunha Reis**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Depto. de Eng<sup>a</sup> Química  
Av. Ipiranga 6681- CEP 90619-200, Porto Alegre, RS

### **César Antônio Leal**

Univ. Federal do Rio Grande do Sul, Depto. de Eng<sup>a</sup> Nuclear e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFRGS  
Av. Sarmiento Leite 425 – CEP 90050-170, Porto Alegre, RS

***Resumo.** Devido à necessidade de vencer grandes distâncias entre uma unidade produtora e uma unidade consumidora, é comum ter-se fluidos escoando em condições de pressão muito elevadas. Quando esta pressão supera seu valor crítico, diz-se que o escoamento ocorre em condições supercríticas. Muitos acidentes e incidentes na indústria de processos químicos têm ocorrido em função da falha de acessórios de linha e/ou falhas mecânicas da própria tubulação devido a esta condição de pressão bastante severa. Neste trabalho visa-se determinar as condições de vazão, pressão, temperatura e estado do fluido durante a sua fuga para a atmosfera, decorrente da perda de contenção. A avaliação de conseqüências em análise de riscos industriais depende da caracterização da descarga de material que ocorre, em caso de acidente. Discute-se também a utilização da equação de estado termodinâmica para o levantamento de propriedades e sua influência no cálculo do escoamento crítico. Resultados da modelagem estacionária e transiente são apresentados.*

***Palavras-chave:** Escoamento crítico, Escoamento bifásico, Análise de riscos.*

## 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho visa-se discutir e apresentar o resultado das simulações do comportamento de um fluido escoando em um duto longo em condições supercríticas, decorrente de um vazamento para a atmosfera a uma dada distância da unidade produtora. O interesse maior reside em estimar a quantidade de material e em que condições de temperatura, pressão e estado físico se dá a liberação, para aplicação em análise de riscos industriais. Discute-se, também, as condições que se formam quando o fluido atinge a vazão crítica calculada com uma equação de estado cúbica, no caso, a equação de Peng-Robinson modificada por Melhem et al., (1989) Partiu-se de condições iniciais típicas utilizadas em etenodutos (10,13 MPa, 298,15 K) que levam a um escoamento bifásico com formação de equilíbrio líquido-vapor no processo de vazamento para a atmosfera.

O trabalho de Elias & Lellouche, (1994), apresenta uma revisão sobre escoamento crítico bifásico contendo vários modelos estacionários para descarga de vasos com fluidos armazenados em condições de saturação ou, em alguns casos, em condições de subresfriamento leve. Discute, também, os fundamentos básicos e critérios para avaliação do valor da vazão crítica. Outro trabalho, como Khajehnajafi & Shinde, (1994), apresenta comparações de modelos com resultados experimentais. Um trabalho de Seynhaeve et al., (1994), apresenta um estudo sobre o escoamento de fluidos em tubos longos, só que partindo de condições de saturação à pressões relativamente baixas. Enfim, há diversos trabalhos publicados que reportam resultados e estudos associados ao escoamento crítico de substâncias. Porém, quando o fluido escoar em condições supercríticas, não se verifica o mesmo número de trabalhos voltado para a modelagem desta situação. Também não se percebe uma preocupação maior com a equação de estado termodinâmica. Assim, a motivação para este trabalho é apresentar uma modelagem e os seus resultados para o escoamento em um duto longo, inicialmente à alta pressão (supercrítica), que sofre um acidente com perda de contenção. Além disto, a importância da equação de estado termodinâmica é um enfoque que pode dar uma contribuição importante no ponto de vista de reduzir o esforço computacional.

## 2. EQUAÇÕES BÁSICAS DO MODELO

### 2.1 Equações do Balanço

Nesta seção, as equações apresentadas a seguir, dão ênfase ao escoamento compressível unidimensional, com todas as variáveis e propriedades físicas sendo dadas iguais ao seu valor médio na seção transversal.

Assim, as equações do balanço podem ser escritas como:

- massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho w}{\partial x} = - \frac{\rho w}{A} \frac{dA}{dx} \quad (1)$$

- quantidade de movimento:

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} + \frac{\partial (\rho w^2 + p)}{\partial x} = - \rho g \cos \varphi - \frac{\partial p}{\partial x} I_{fr} - \frac{\rho w^2}{A} \frac{dA}{dx} \quad (2)$$

- energia:

$$\frac{\partial \rho \left( u + \frac{w^2}{2} \right)}{\partial t} + \frac{\partial \rho w \left( h + \frac{w^2}{2} \right)}{\partial x} = - \rho w g \cos \varphi - \frac{\rho w}{A} \left( h + \frac{w^2}{2} \right) \frac{dA}{dx} - \frac{Q_c}{A} + \rho \cdot P \quad (3)$$

onde  $\rho$  é a massa específica,  $w$  é a velocidade na coordenada  $x$ ,  $t$  é o tempo,  $A$  é a área de seção perpendicular ao escoamento,  $p$  é a pressão,  $\varphi$  é o ângulo do duto com a vertical,  $I_{fr}$  são os efeitos de parede,  $u$  é a energia interna,  $h$  é a entalpia,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $Q_c$  é a energia trocada por convecção e  $P$  é o termo de geração de energia.

Estas equações podem ser escritas na forma vetorial. Assim, utiliza-se o vetor  $U$  das variáveis independentes como :

$$U = \begin{bmatrix} \rho \\ G \\ e \end{bmatrix} \quad (4)$$

Onde  $\rho$ ,  $G$  e  $e$  são definidos por unidade de volume, respectivamente, massa, quantidade de movimento e energia, se relacionam da seguinte forma:

$$G = \rho w \quad (4.a)$$

$$e = \rho \left( u + \frac{w^2}{2} \right) \quad (4.b)$$

Em termos de  $U$ , as Eq.(1) a Eq.(3) podem ser escritas na forma:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F(U)}{\partial x} = V(U) \quad (5)$$

Onde:

$$F(U) = \begin{bmatrix} G \\ p + \frac{G^2}{\rho} \\ \frac{G}{\rho}(e + p) \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$V(U) = \begin{bmatrix} -\frac{G}{A} \frac{dA}{dx} \\ -\rho g \cos \varphi - \frac{G^2}{\rho A} \frac{dA}{dx} - \frac{\partial p}{\partial x} I_{fr} \\ -\frac{G}{\rho A}(e + p) \frac{dA}{dx} - Gg \cos \varphi - \frac{Q_c}{A} + \rho P \end{bmatrix} \quad (7)$$

Nos casos estudados neste texto, o escoamento não possui geração interna de energia e a descarga dos dutos para a atmosfera será considerada adiabática. Assim  $P = Q_c = 0$ .

## 2.2 As Equações de Estado

A equação de estado adotada neste texto foi a equação de Peng – Robinson modificada por Melhem. Ela é da forma

$$p = \frac{R^* T \rho}{1 - b \rho} - \frac{a \rho^2 \exp \left[ m(1 - T_R) + n(1 - \sqrt{T_R})^2 \right]}{1 + 2b\rho - b^2 \rho^2} \quad (8)$$

onde  $m, n, a, b$  são constantes que dependem do fluido,  $T$  é a temperatura,  $T_R$  é a temperatura reduzida, calculada por  $T/T_C$ , onde  $T_C$  é a temperatura crítica do fluido e  $R^*$  é a constante de gás.

Esta equação pode ser expressa em termos do fator de compressibilidade  $Z$ , em termos da pressão reduzida  $p_R$  ( $p/p_C$ ,  $p_C$  sendo a pressão crítica) e da temperatura reduzida  $T_R$ :

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + B^3 + B^2 - AB = 0 \quad (9)$$

$$A = 0.45724 \frac{p_R}{T_R^2} \exp \left[ m(1 - T_R) + n(1 - \sqrt{T_R})^2 \right] \quad (9.a)$$

$$B = 0.07780 \frac{p_R}{T_R} \quad (9.b)$$

As demais equações de estado utilizadas como  $s=s(\rho,T)$  (entropia) e  $u=u(\rho,T)$  (energia interna), foram obtidas a partir da Eq.(8) através de procedimento descrito em várias obras de termodinâmica aplicada à engenharia química, como, por exemplo, em Kyle, (1992). Assim sendo, para a entropia, a equação é da forma ( $a_1, a_2, a_3, a_4$  são constantes que dependem do fluido, o índice 0 representa o ponto de referência e  $\Delta s^*$  é a propriedade residual):

$$\Delta s = s - s_0 =$$

$$s = \Delta s_0^* + a_1 \ln \frac{T}{T_0} + a_2 (T - T_0) + \frac{a_3}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{a_4}{4} (T^3 - T_0^3) - R^* \ln \frac{p}{p_0} - \Delta s^* \quad (10)$$

$$\Delta s^* = \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}bT_C} \left( \frac{n}{\sqrt{T_R}} + m - n \right) \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} - R^* \ln(Z - B) \quad (10.a)$$

### 2.3 Tratamento Numérico do Modelo

O esquema numérico adotado neste trabalho foi o método explícito de Godunov, (1959)

$$\iint \left( \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F(U)}{\partial x} \right) = \iint V(U) \quad (11)$$

A Eq.(5) é integrada em um domínio retangular  $\mathbf{P}(\Delta \mathbf{x}, \Delta \mathbf{t})$ , como mostrado na Eq.(11) e o resultado desta integração fornece a seguinte equação:

$$U_j^{n+1} = U_j^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left( F_{j+\frac{1}{2}} - F_{j-\frac{1}{2}} \right) + V(U_j^n) \Delta t \quad (12)$$

No esquema de Godunov, considera-se que a melhor estimativa do valor  $F$  no lado vertical do retângulo  $\mathbf{P}$  é

$$F_{j\pm\frac{1}{2}} = F \left( U_{j\pm\frac{1}{2}}^{n+1} \right) \quad (13)$$

Onde os valores aproximados de  $U$  são dados por:

$$U_{j+\frac{1}{2}}^{n+1} = \frac{1}{2}(U_{j+1}^n + U_j^n) - \frac{\Delta t}{\Delta x} [F(U_{j+1}^n) - F(U_j^n)] + \frac{1}{2} [V(U_{j+1}^n) + V(U_j^n)] \Delta t \quad (14a)$$

$$U_{j-\frac{1}{2}}^{n+1} = \frac{1}{2}(U_j^n + U_{j-1}^n) - \frac{\Delta t}{\Delta x} [F(U_j^n) - F(U_{j-1}^n)] + \frac{1}{2} [V(U_j^n) + V(U_{j-1}^n)] \Delta t \quad (14b)$$

A solução deste problema a cada intervalo de tempo requer a determinação das direções características  $\lambda_k$ . Valores de  $\lambda_k$  são os autovalores do jacobiano de  $F(U)$  dados pela condição

$$J(U) = \frac{\partial F(U)}{\partial U}, \quad \det[J(U) - \lambda I] = 0 \quad (15)$$

Para evitar alguma perda de informação física no desenvolvimento do procedimento de Godunov, ou seja, para bem caracterizar a propagação da pressão e da vazão, é necessário impor, segundo Seynhaeve et al., (1994), que  $\Delta t \cdot \max(|\lambda_k|) \leq \Delta x$ .

Isto conduz à definição do número de Courant

$$IC = \frac{c \cdot \Delta t}{\Delta x}, \quad c = \max(|\lambda_k|) \quad (16)$$

Nestas bases, a condição Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) pode ser escrita segundo Seynhaeve et al., (1994), como  $IC \leq 1$ .

### 3. REDUÇÃO DO MODELO

#### 3.1 Considerações Termodinâmicas

As equações de estado termodinâmicas do tipo cúbicas, como é a equação de Peng-Robinson modificada por Melhem, Eq. (8) são capazes, segundo Reid et al., (1987), de representar a fase líquida.

Neste texto, o objetivo é estudar o escoamento devido a uma despressurização de um fluido no estado supercrítico que passe pela zona bifásica (equilíbrio líquido-vapor) utilizando uma equação cúbica. Assim, faz-se uma analogia com o comportamento de um líquido subresfriado com um alto nível de pressurização, que venha a sofrer uma queda brusca de pressão, vaporizando a seguir.

A despressurização foi estabelecida resolvendo-se um sistema formado pelas Eq.(9) e Eq.(10) para cada pressão. Para identificar quando o fluido chega na região bifásica, analisam-se as raízes da Eq.(9). Enquanto ela fornecer duas raízes complexas e uma raiz real, o fluido ainda não começou a vaporizar. Quando todas estas raízes forem reais, o fluido está na região de líquido-vapor.

Na região bifásica, a fração de vapor,  $X$ , foi calculada pela regra da alavanca

$$X = \frac{s - s_L}{s_G - s_L} \quad (17)$$

O uso das considerações termodinâmicas permite relacionar as variáveis, como por exemplo, pressão e densidade, conforme pode ser visto na Figura 1.

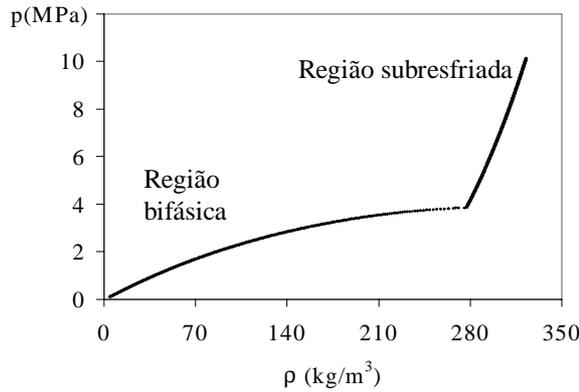


Figura 1 - Despressurização do eteno (condições iniciais: 10,13 MPa e 298,15 K)

### 3.2 O Sistema de Equações Simplificado

O modelo descrito pelas Eq.(1) a Eq.(3), utilizando a Eq.(8), quando trata do escoamento de um fluido nas condições supercríticas, pode conduzir para uma situação de difícil solução. Mesmo com a adoção de um método numérico robusto, como o esquema de Godunov, as características não-lineares deste sistema de equações são muito fortes e conduzem à instabilidade numérica, além de uma forte característica "stiff".

Em decorrência deste fato, adotou-se uma simplificação no sistema de equações. Analisando a Figura 1, onde está a curva da pressão como função da densidade obtida na despressurização, percebe-se que as duas regiões do gráfico (líquido subresfriado e equilíbrio líquido-vapor) podem ser ajustadas facilmente a um polinômio do segundo grau por mínimos quadrados. O comportamento da temperatura também poderia ser tratado da mesma forma, pois os dados da despressurização são formados por uma relação de  $p, \rho$  e  $T$ . Assim, optou-se por um ajuste polinomial de segunda ordem dos pontos  $(\rho, p)$  da seguinte forma:

$$p^*(\rho) = \begin{cases} c_1 + c_2\rho + c_3\rho^2 \\ \rho \geq \rho_{SAT} \\ c_4 + c_5\rho + c_6\rho^2 \\ \rho < \rho_{SAT} \end{cases} \quad (18)$$

Através deste ajuste, a relação  $(\rho, p, T)$  fica preservada, pois os pontos  $(\rho, p^*)$ , onde  $p^*$  são os valores de pressão obtidos pelo ajuste, continuam representando o mesmo processo. A temperatura é relacionada diretamente, pois para cada  $(\rho, p^*)$  da Eq.(18), existe um único  $(\rho, p, T)$  obtido pela solução do sistema formado pelas Eq.(9) e Eq.(10). Assim, esta relação  $p^*(\rho)$ , representando o processo, transforma o sistema das Eq.(1) a Eq.(3) e Eq.(8) em um sistema simplificado, formado, apenas, pelas Eq.(1) e Eq.(2), cujas direções características  $\lambda_k$  são

$$\lambda_1 = \frac{G}{\rho} + \sqrt{\left(\frac{\partial p^*}{\partial \rho}\right)_s} \quad \lambda_2 = \frac{G}{\rho} - \sqrt{\left(\frac{\partial p^*}{\partial \rho}\right)_s} \quad (19)$$

Esta simplificação evita a utilização da Eq.(3), que possui termos com um alto grau de não-linearidade. Como exemplo, podemos citar a definição da função  $e$ . Em sua definição aparece a energia interna, além de compor, junto com a pressão, duas fontes de forte não-linearidade, quando utilizadas para descrever a temperatura do escoamento de um fluido supercrítico a partir de uma equação de estado cúbica.

Assim, com a simplificação, a temperatura pode ser calculada de forma paralela à solução do sistema, também, através de um ajuste de um polinômio.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Regime Estacionário

O regime estacionário do modelo permite definir qual o fluxo de massa crítico que se estabelecerá em uma descarga para a atmosfera de uma tubulação a uma distância  $L$  da fonte produtora do fluido. Assim, a Eq.(1) e a Eq.(2) ficam, respectivamente

$$G = \text{constante} \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{G^2}{\rho} + p^*(\rho) \right] + \frac{\partial p}{\partial x} I_{fr} = 0 \quad (21)$$

$$\text{sendo } \frac{\partial p}{\partial x} I_{fr} = \frac{f}{2D} \frac{G^2}{\rho} \quad (22)$$

Integrando-se a Eq.(21) obtém-se

$$G = \sqrt{\frac{2 \int_{p_2}^{p_1} \rho dP}{2 \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} + f \frac{L}{D}}} \quad (23)$$

Para se determinar a vazão crítica, vários autores, como Elias & Lellouch, (1994) e Khajehnajafi & Shinde, (1994), reportam que  $G$  será máximo quando

$$\frac{\partial G}{\partial p} = 0 \quad (24)$$

A Figura 2 mostra os resultados obtidos, para o eteno, inicialmente a 10,13 MPa e 298,15 K, com o vazamento ocorrendo a uma distância de 500m. Percebe-se que a vazão atinge um máximo com relação à variação de pressão, satisfazendo o critério proposto na Eq.(24).

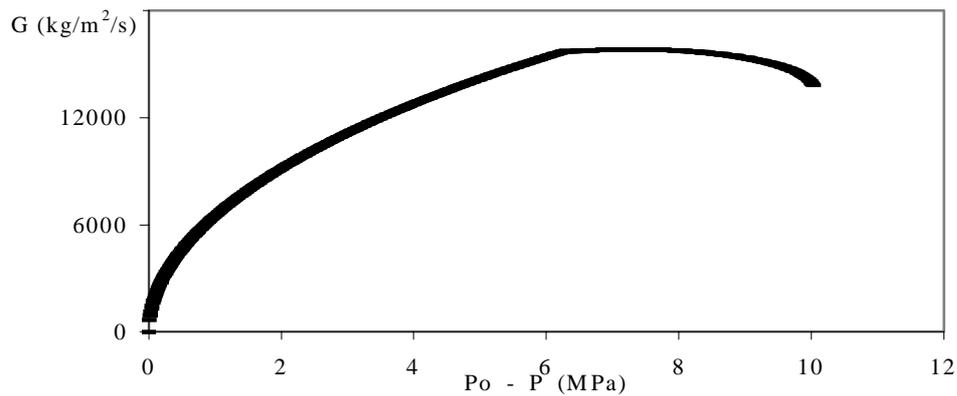


Figura 2 - Vazão máxima inicialmente a 10,13 MPa e 298,15 K, com o vazamento ocorrendo a uma distância de 500m.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para outras distâncias, admitindo as mesmas condições iniciais para o eteno, e compara com os valores de velocidade mássica ( $G_{med}$ ) medidos por Pilz e van Herck, (1976). Os resultados de Pilz e van Herck estão apresentados em um gráfico que relaciona o valor de velocidade mássica de fluidos contidos em tanques, com a variação de pressão, entre a estagnação e o ponto de descarga e não há muita precisão para tomada de valores para comparação.

Tabela 1. Vazão do eteno para várias distâncias ( $P_o = 10,13$  MPa  $T = 298,15$  K) Comparação com resultados de Pilz e van Herck, (1976)

L(m)	$G(\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1})$	$G_{med}(\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1})$	$(G_{med}-G)/G_{med}$ %	P(MPa)	T(K)
5	91337	130000	29	4,0	275
10	79174	70000	13	3,8	274
50	45819	70000	35	3,8	274
100	33857	70000	51	3,8	274
500	15838	20000	21	2,8	260
1000	11568	15000	23	2,0	246

Os resultados obtidos foram para um tubo liso, com um fator de atrito  $f$  igual a 0,003. Este valor é uma indicação de Perry, (1980), que, para as condições de escoamento do eteno estabelecidas neste texto, é uma boa estimativa.

A discretização, com relação à pressão, foi de um intervalo de 10 kPa (0,1 atm).

#### 4.2 – Regime Transiente

A Figura 3 e a Figura 4 apresentam, respectivamente, a variação da velocidade mássica de eteno  $G$  e da pressão  $p$  em função da distância  $L$  em vários instantes, até o limite de 1000 m. As condições iniciais de temperatura e pressão foram mantidas constantes sendo, respectivamente, de 298,15 K e 10,13 MPa. A velocidade mássica inicial foi admitida nula ( $G_o = 0$ ).

A discretização no regime transiente observou a condição Courant-Friedrichs-Lewy descrita no item 2.3. Nos primeiros instantes do processo de descarga para a atmosfera, a razão  $dt/dx$  apresentou um valor igual a  $2,7 \cdot 10^{-4}$  s/m e foi sendo gradativamente aumentada até obter o valor de  $7,4 \cdot 10^{-4}$  s/m.

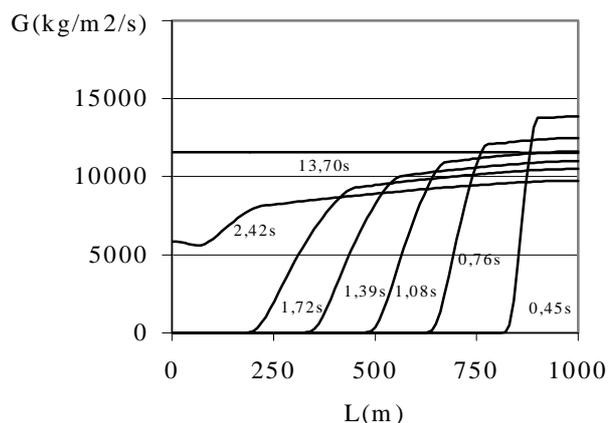


Figura 3 - Perfis de velocidade mássica em vários instantes

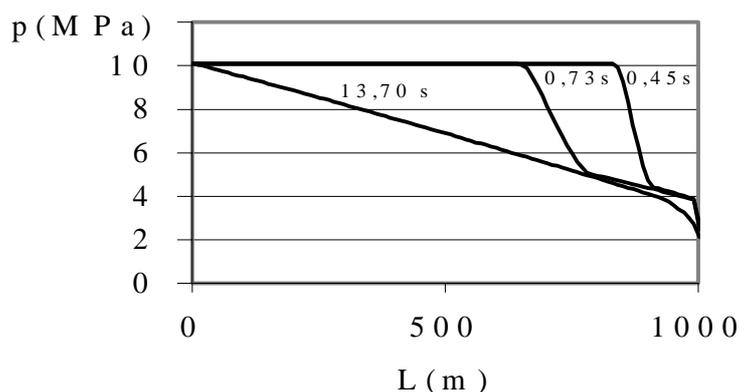


Figura 4 – Perfis de pressão em vários instantes.

Conforme pode-se observar na Figura 3 e na Figura 4, os resultados obtidos, tanto para pressão como para a velocidade mássica, comportam-se como seria esperado durante o transiente. Vê-se claramente que os efeitos da depressurização decorrente da ruptura do duto levam mais tempo até se manifestarem em pontos mais afastados do local da ruptura.

## 5. CONCLUSÃO

Infelizmente, na literatura não existem resultados experimentais que reproduzam as mesmas condições utilizadas neste texto. De qualquer forma, os resultados obtidos na simulação do regime estacionário apresentam mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Pilz & van Herck, (1976), que estudaram a descarga de tanques com vários fluidos e relacionaram a velocidade mássica com a variação de pressão, entre o ponto de estagnação e o ponto de descarga.

Com relação ao regime transiente, o tratamento numérico adotado mostrou ser bastante adequado. O método de Godunov é bastante robusto, mas pode apresentar instabilidade em função de não-linearidades presentes nas relações, equações de estado, no caso, a equação de Peng-Robinson modificada por Melhem et al., (1989) e no próprio modelo de escoamento.

Outro fato importante são as condições de contorno, que numericamente requerem um cuidado especial, não sendo fácil tratá-las eficientemente, fato este observado também no trabalho de Seynhaeve et al., (1994).

## REFERÊNCIAS

- Elias, E. e Lellouche, G.S., 1994, Two-phase critical flow, Int. J. Multiphase Flow, vol.20, p.91.
- Godunov, S.K., 1959, A finite difference method for the numerical computation and discontinuous solutions of the equations of fluid dynamics, Mat. Sb., vol.47, p.271.
- Khajehnajafi, S. e Shinde, A., 1994, Prediction of discharge rate from pressurized vessel blowdown through sheared pipe, Process Safety Progress, vol 13 n.2, p. 75.
- Kyle, B.G., 1992, Chemical and Process Thermodynamics, 2nd ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Melhem, G.A., Little, A.D., Goodwin, B.M. e Saini, R., 1989, A modified Peng-Robinson equation of state. Fluid Phase Equilibria, vol.47, p.189.
- Perry, R.H. e Chilton, C.H., 1980, Manual de Engenharia Química, 5ª ed. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro.
- Pilz, V e van Herck, W., 1976, Chemical engineering investigations with respect to the safety of large chemical plants, Third Symposium on Large Chemical Plants. European Federation of Chemical Engineering, Antwerp.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E. 1987, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, Boston.
- Seynhaeve, J.M.; Lombré, R.; Ducrocq, J. e Bolle, L., 1994, Physical modelling of rapid transients in long pipes, in case of vaporization: an efficient method for safety management, Process Safety Progress, vol 13, n. 2, p. 95.

## SUPERCRITICAL FLUID DISCHARGE IN PIPELINES

**Abstract** *The need to overcome large distances in the transport of gases between supplier and consumer units imposes the use of high levels of pressure, sometimes higher than the fluid critical pressure. Many accidents in ducts or components present in lines happen due to these severe pressure conditions. In case of an accident involving the release of a dangerous substance, from the risk analysis point of view, there is a need to determine the discharge rate and the conditions (temperature and liquid/vapor ratio) of the escaping material in order to evaluate the consequences. In this work, the rupture of a pipeline initially at a supercritical pressure is modeled for the calculation of mass flow, temperature, and pressure as a function of space and time, as the material is released to the atmosphere. Also, it is presented a discussion of the use of a thermodynamic equation of state for the evaluation of physical properties and its influence in the results. Values for calculation results for both transient and stationary cases are presented for several distances between supply unit and rupture point, for a typical realistic case of initial conditions ( $P_0 = 10,13 \text{ MPa}$  and  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ).*

**Key Words:** *two-phase flow, critical flow, choked flow.*