



METROLOGIA DO GÁS NATURAL: AVALIAÇÃO DE INCERTEZA DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Elcio Cruz de Oliveira¹

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

O poder calorífico é uma medida de conformidade de um gás puro ou de uma mistura de gases para uso como combustível. Ele indica a quantidade de energia transferida na forma de calor, pela combustão completa e ideal de uma unidade de volume do gás com o ar, na condição de temperatura e pressão especificada. Como agentes de aquecimento, gases de origens e/ou composições diferentes podem ser comparados baseados em seus poderes caloríficos. Consequentemente, o poder calorífico é usado como um parâmetro para determinar o preço do gás em transferência da custódia. Nas transações entre clientes e fornecedores, o gás natural é comercializado em termos de energia. A perda da qualidade do gás, por exemplo, no cálculo do poder calorífico, calculado a partir da sua composição química pode gerar um custo de US\$ 30.000,00 ao ano, pela incerteza de $\pm 1 \text{ kJ/m}^3$. O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia de cálculo de incerteza das propriedades físico-químicas do gás natural, baseada nas normas exigidas pela Portaria 104 de 2002, da Agência Nacional de Petróleo. Os valores encontrados de incerteza de medição para uma composição típica de gás natural são: 0,017% para o fator de compressibilidade; 0,28% para a densidade relativa real do gás; 0,28% para o poder calorífico superior e 0,31 % para índice de Wobbe.

Abstract

The heat value is a measure of conformity of a pure gas or a mixture of gases for use as combustible. It indicates the amount of energy transferred in the heat form, for ideal the complete combustion and of a unit of volume of the gas with air, in the condition of temperature and specified pressure. As agents of heating, different gases of origins and/or compositions they can be compared based in its heat values. Consequently, the heat value is used as a parameter to determine the price of the gas in custody transference. In the transactions between customers and suppliers, the natural gas is commercialized in energy terms. The loss of the quality of the gas, for example, in the calculation of the heat value, calculated from its chemical composition can generate a cost of US\$ 30,000.00 to the year, for the uncertainty of $\pm 1 \text{ kJ/m}^3$. The objective of this work is to present a methodology of uncertainty calculation of the natural gas physical-chemical properties, based in the norms demanded for Portaria 104 of 2002, of the National Agency of Oil. The joined values of uncertainty of measurement for a typical natural gas composition are: 0.017% for the compressibility factor; 0.28% for real the relative density of the gas; 0.28% for heat value and 0.31 % for Wobbe index.

1. Introdução

A Portaria ANP 104/2002 especifica uma faixa bem definida para valores de poder calorífico superior de gás natural nacional ou importado, a ser comercializado no país; por importadores, produtores, carregadores, transportadores e distribuidores. O cálculo desta característica de qualidade deve ser efetuado a partir das normas ASTM D-3588 ou ISO 6976, que são metrologicamente equivalentes, embora a norma ASTM não efetue estes cálculos diretamente a 20°C. Essas metodologias calculam o poder calorífico superior, a partir da composição, do fator de compressibilidade e da densidade relativa do gás natural. Com base na norma ISO 6976, ainda é possível se calcular o índice de Wobbe.

¹ Doutor, Consultor Técnico – PETROBRAS TRANSPORTE S.A.

No entanto, um resultado de medição não pode corretamente ser interpretado sem conhecimento sobre a sua incerteza. Assim sendo, o objeto deste trabalho é avaliar a incerteza destas propriedades físico-químicas do gás natural, que é parte essencial do processo de medição. De posse destas informações, poderemos avaliar o custo da perda da qualidade do gás natural.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia de cálculo de incerteza das propriedades físico-químicas do gás natural, baseada nas normas exigidas pela Portaria 104 de 2002, da Agência Nacional de Petróleo: fator de compressibilidade, densidade relativa real do gás, poder calorífico superior e índice de Wobbe.

3. Parte Experimental

Neste trabalho, o poder calorífico e a massa específica do gás ideal na condição base (101,325 kPa e 293,15 K) são calculados a partir da composição molar e dos respectivos valores ideais para os componentes, baseados na norma ISO 6976 – 95. Estes valores são então ajustados por meio de um fator de compressibilidade.

A incerteza de medição é calculada a partir da expansão da série de Taylor, considerando as grandezas não-correlacionadas entre si e um fator de abrangência, igual a 2, para um nível de confiança de 95,45%.

3.1. Fator de compressibilidade

O fator de compressibilidade¹ é calculado pela Equação 1:

$$Z_{(t,p)} = 1 - \left[\sum_{j=1}^n x_j \sqrt{\beta_{jj}} \right]^2 \quad (1)$$

Onde:

- $Z_{(t,p)}$ = fator de compressibilidade do gás, na condição base de temperatura e pressão ;
- p = 101,325 kPa (1 atmosfera);
- x_j = fração molar do componente j;
- n = número total de componentes;
- $\sqrt{\beta_{jj}}$ = fator de adição do componente j (valores contidos da Tabela 1);
- t = 293,15 K (20°C).

A incerteza do fator de compressibilidade é dada pelas Equações 2 e 3:

$$u_{c(z)}^2 = \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} u_{x_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \beta_{jj}} u_{\beta_{jj}} \right)^2 \quad (2)$$

$$u_{c(z)}^2 = \left(-2x_j \beta_{jj} u_{x_j} \right)^2 + \left(x_j^2 u_{\beta_{jj}} \right)^2 \quad (3)$$

3.2. Densidade relativa² ideal do gás

A densidade relativa ideal do gás é calculada pela Equação 4:

$$DRI = \sum_{j=1}^n x_j \frac{M_j}{M_{ar}} \quad (4)$$

¹ Relação entre o volume real de uma dada massa de gás e o volume dessa massa, calculada com base na lei dos gases ideais, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

² Relação entre a massa específica de um gás e a massa específica do ar seco, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Onde:

- DRI = densidade relativa ideal do gás;
- n = número total de componentes;
- x_j = fração molar do componente j;
- $\frac{M_j}{M_{ar}}$ = razão entre a massa molecular do componente j e a massa molecular do ar (Tabela 1).

A incerteza da densidade relativa ideal do gás é dada pelas Equações 5 e 6:

$$u_{c(DRI)}^2 = \left(\frac{\partial DRI}{\partial x_j} u_{x_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial DRI}{\partial M_j} u_{M_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial DRI}{\partial M_{ar}} u_{M_{ar}} \right)^2 \quad (5)$$

$$u_{c(DRI)}^2 = \left(\frac{M_j}{M_{ar}} u_{x_j} \right)^2 + \left(\frac{x_j}{M_{ar}} u_{M_j} \right)^2 + \left(\frac{-x_j M_j}{M_{ar}^2} u_{M_{ar}} \right)^2 \quad (6)$$

3.3. Densidade relativa real do gás

A densidade relativa real do gás, nas condições base de temperatura e pressão é calculada pela Equação 7:

$$DRR = DRI \frac{Z_{ar}}{Z} \quad (7)$$

Onde:

- DRR = densidade relativa real do gás;
- DRI = densidade relativa ideal do gás;
- Z_{ar} = fator de compressibilidade do ar seco, na condição base ($Z_{ar} = 0,99963$);
- Z = fator de compressibilidade do gás.

A incerteza da densidade relativa real do gás é dada pelas Equações 8 e 9:

$$u_{c(DRR)}^2 = \left(\frac{\partial DRR}{\partial DRI} u_{DRI} \right)^2 + \left(\frac{\partial DRR}{\partial Z_{ar}} u_{Z_{ar}} \right)^2 + \left(\frac{\partial DRR}{\partial Z} u_Z \right)^2 \quad (8)$$

$$u_{c(DRR)}^2 = \left(\frac{Z_{ar}}{Z} u_{DRI} \right)^2 + \left(\frac{DRI}{Z} u_{Z_{ar}} \right)^2 + \left(-\frac{DRI Z_{ar}}{Z^2} u_Z \right)^2 \quad (9)$$

3.4. Poder calorífico ideal por unidade de volume

O poder calorífico superior ideal por unidade de volume é calculado pela Equação 10:

$$PCSI = \sum_{j=1}^n x_j PCSI_j \quad (10)$$

Onde:

- PCSI = poder calorífico superior ideal do gás por unidade de volume;
- x_j = fração molar do componente j;
- n = número total de componentes;
- $PCSI_j$ = poder calorífico superior ideal por unidade de volume do componente j (Tabela 1).

A incerteza do poder calorífico ideal por unidade de ideal do gás é dada pelas Equações 11 e 12:

$$u_{c(PCSI)}^2 = \left(\frac{\partial PCSI}{\partial x_j} u_{x_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial PCSI}{\partial PCSI_j} u_{PCSI_j} \right)^2 \quad (11)$$

$$u_{c(PCS\text{I})}^2 = \left(PCS\text{I}_j u_{x_j} \right)^2 + \left(x_j u_{PCS\text{I}_j} \right)^2 \quad (12)$$

3.5. Poder calorífico real por unidade de volume

O poder calorífico superior real por unidade de volume é calculado pela Equação 13:

$$PCSR = \frac{PCS\text{I}}{Z} \quad (13)$$

Onde:

- PCSR = poder calorífico superior real do gás por unidade de volume;
- PCSI = poder calorífico superior ideal do gás por unidade de volume;
- Z = fator de compressibilidade do gás.

A incerteza do poder calorífico real por unidade de volume do gás é dada pelas Equações 14 e 15:

$$u_{c(PCSR)}^2 = \left(\frac{\partial PCSR}{\partial PCS\text{I}} u_{PCS\text{I}} \right)^2 + \left(\frac{\partial PCSR}{\partial Z} u_Z \right)^2 \quad (14)$$

$$u_{c(PCSR)}^2 = \left(\frac{1}{Z} u_{PCS\text{I}} \right)^2 + \left(-\frac{PCS\text{I}}{Z^2} u_Z \right)^2 \quad (15)$$

3.6. Índice de Wobbe

$$W = \frac{PCSR}{\sqrt{DRR}}$$

(16)

Onde:

- W = índice de Wobbe, em kJ/m³.

A incerteza do índice de Wobbe do gás é dada pelas Equações 17 e 18:

$$u_{c(W)}^2 = \left(\frac{\partial W}{\partial PCSR} u_{PCSR} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial DRR} u_{DRR} \right)^2 \quad (17)$$

$$u_{c(W)}^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{DRR}} u_{PCSR} \right)^2 + \left(-\frac{PCSR}{2\sqrt{DRR}^3} u_{DRR} \right)^2 \quad (18)$$

4. Resultados e Discussão

Uma composição típica de gás natural é determinada, de acordo com a norma ISO 6974, incluindo todos os componentes que têm quantidades maiores ou iguais a 0,1% v/v em termos de componentes ou grupos de componentes como listado na Tabela 1. A partir destes dados, são calculadas as propriedades físico-químicas deste gás natural e suas respectivas incertezas. Neste trabalho, consideramos a incerteza proveniente da variação da composição do gás – repetitividade e do fator de adição como 0,1%.

Tabela 1. Exemplo de cálculo das propriedades para gás natural a 293,15 K (20°C) e 101,325 kPa (1 atm)

Componentes	x_j	u_{xi}	$U\%_{MRC}$	$\sqrt{\beta_{jj}}$	u_{Mj}	$x_j \sqrt{\beta_{jj}}$	M_j / M_{ar}	$x_j M_j / M_{ar}$	$PCSI_j$ KJ/m ³	$x_j PCSI_j$ KJ/m ³
Metano	0,92082	0,04209	0,50	0,04360	0,00049	0,04015	0,55392	0,51006	37044	34111
Etano	0,05359	0,02895	0,52	0,08940	0,00096	0,00479	1,03824	0,05564	64910	3479
Propano	0,01451	0,00935	1,19	0,12880	0,00142	0,00187	1,52255	0,02209	92290	1339
Isobutano	0,00061	0,00099	1,34	0,17030	0,00189	0,00010	2,00683	0,00122	119280	73
Butano	0,00085	0,00142	1,34	0,17830	0,00189	0,00015	2,00683	0,00171	119660	102
Isopentano	0,00006	0,00000	1,15	0,21680	0,00236	0,00001	2,49114	0,00015	146760	9
Pentano	0,00006	0,00063	1,15	0,23450	0,00236	0,00001	2,49114	0,00015	147040	9
Neopentano	0,00000	0,00000	1,15	0,20250	0,00236	0,00000	2,49114	0,00000	146160	0
Hexano	0,00007	0,00000	1,78	0,28460	0,00283	0,00002	2,97546	0,00021	174460	12
Nitrogênio	0,00590	0,00382	1,19	0,01730	0,00023	0,00010	0,96723	0,00571	0	0
CO ₂	0,00353	0,00297	1,19	0,07280	0,00058	0,00026	1,51955	0,00536	0	0
Oxigênio	0,00000	0,00000	0,00	0,00000	0,00039	0,00000	1,10483	0,00000	0	0
$\sum_{j=1}^n$ do gás	1,00000	–	–	1,6389	–	0,04746	21,16886	0,60230 (DRI)	–	39133

4.1. Fator de compressibilidade do gás (Z):

A partir da Equação 1, o valor do fator de compressibilidade é:

$$Z_{(101,325 \text{ kPa}, 20 \text{ °C})} = 0,99775$$

A incerteza do fator de compressibilidade, a partir das Equações 2 e 3, é:

$$u_{c(Z)} = 8,93534E - 05$$

$$U_{(Z)} = 0,018 \%$$

4.2. Densidade relativa ideal do gás (DRI):

$$M_{ar} = 28,9626$$

A partir da Equação 4, calcula-se a densidade relativa ideal do gás:

$$DRI = 0,60230$$

A incerteza da densidade relativa ideal do gás, a partir das Equações 5 e 6 é:

$$u_{c(DRI)} = 0,00084$$

$$U_{(DRI)} = 0,28\%$$

4.3. Densidade relativa real do gás (DRR):

A partir da Equação 7, calcula-se a densidade relativa real do gás:

$$DRR = 0,60344$$

A incerteza da densidade relativa real do gás, a partir das Equações 8 e 9 é:

$$u_{c(DRR)} = 0,00084$$

$$U_{(DRR)} = 0,28\%$$

4.4. Poder calorífico superior ideal do gás por unidade de volume (PSCI):

A partir da Equação 10, calcula-se o poder calorífico superior ideal do gás:

$$PCSI = 39133 \text{ kJ/m}^3$$

A incerteza do poder calorífico ideal por unidade de ideal do gás, a partir das Equações 11 e 12 é:

$$u_{c(PCSI)} = 55 \text{ kJ/m}^3$$

$$U_{(PCSI)} = 0,28\%$$

4.5. Poder calorífico superior real do gás por unidade de volume (PCSR):

A partir da Equação 13, calcula-se o poder calorífico superior real do gás:

$$PCSR = 39221 \text{ kJ/m}^3$$

A incerteza do poder calorífico ideal por unidade de real do gás, a partir das Equações 14 e 15 é:

$$u_{c(PCSR)} = 55 \text{ kJ/m}^3$$

$$U_{(PCSR)} = 0,28\%$$

4.6. Índice de Wobbe:

A partir da Equação 16, calcula-se o índice de Wobbe:

$$W = 50490 \text{ kJ/m}^3$$

A incerteza do índice de Wobbe do gás , a partir das Equações 17 e 18 é:

$$u_{c(W)} = 79 \text{ kJ/m}^3$$

$$U_{(W)} = 0,31\%$$

5. Conclusões

Através da avaliação de incerteza das propriedades físico-químicas do gás natural, aqui apresentado, pudemos observar que os fatores que mais influenciam nestas grandezas são:

- material de referência certificado utilizado na calibração dos cromatógrafos;
- repetitividade das medições.

Assim sendo, recomenda-se para minimizar a incerteza do poder calorífico superior – propriedade de maior interesse – utilizar um material de referência certificado com baixa incerteza e realizar análises em curto espaço de tempo, de modo que a repetitividade não seja alterada, quando a composição do gás se apresenta instável ao longo do tempo.

6. Referências

- ABNT NBR 15213:2005: Cálculo do poder calorífico, densidade, densidade relativa e índice de Wobbe de combustíveis gasosos a partir da composição;
- ASTM D 1945 – 03: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography;

- ASTM D 3588 – 98 (2003): Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels;
- Guia Para a Expressão da Incerteza de Medição – Terceira edição brasileira em língua portuguesa – Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, SBM, 2003. SERIFA Editoração e Informática S/C Ltda;
- ISO 6976:1995(E): Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition;
- N-2535, Revisão A, 2001: Cálculo do poder calorífico, fator de compressibilidade, índice de Wobbe e densidade relativa de combustíveis gasosos.