



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia química

JOYCE TAVARES LOPES

MODELAGEM DE TERMO FONTE DE VAZAMENTO ACIDENTAL DE
DIÓXIDO DE CARBONO PRESSURIZADO

CAMPINAS - SP
2017

Joyce Tavares Lopes

MODELAGEM DE TERMO FONTE DE VAZAMENTO ACIDENTAL DE
DIÓXIDO DE CARBONO PRESSURIZADO

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Co-orientador: Prof. Dr. Sávio Souza Venâncio Vianna

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por Joyce Tavares Lopes e orientada por Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi.

CAMPINAS - SP

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 151918/2015-5
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4313-6501>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L881p Lopes, Joyce Tavares, 1991-
Modeling of source term from accidental release of pressurized carbon dioxide / Joyce Tavares Lopes. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Artur Zaghini Francesconi.
Coorientador: Sávio Souza Venâncio Vianna.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Dióxido de carbono. 2. Gás - Vazamento. 3. Escoamento multifásico. 4. Fluidos termodinâmica. 5. Dinâmica dos fluidos. 6. Escoamento multifásico - Modelos matemáticos. I. Francesconi, Artur Zaghini, 1945-. II. Vianna, Sávio Souza Venâncio, 1975-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modelagem de termo fonte de vazamento acidental de dióxido de carbono pressurizado

Palavras-chave em inglês:

Carbon dioxide

Gas - Leakage

Multiphase flow

Thermodynamic fluids

Fluid dynamics

Multiphase flow - Mathematical models

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Artur Zaghini Francesconi [Orientador]

Guilherme José de Castilho

Waldyr Luiz Ribeiro Gallo

Data de defesa: 29-06-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Joyce Tavares Lopes e aprovada em 29 de Junho de 2017 pela banca examinadora constituída por

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi (Orientador)

Prof. Dr. Guilherme José de Castilho

Prof. Dr. Waldyr Luiz Ribeiro Gallo

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedico este trabalho a Deus, pois tudo vem dEle, é por Ele e para Ele, aos meus pais, Jovina e Jorge, e à minha irmã Juliana.

“Todos os que se empenham seriamente na busca da ciência convencem-se de que há um Espírito vastamente superior ao dos homens, um Espírito diante do qual, com nossos modestos poderes, devemos nos sentir humildes”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus não somente pela oportunidade, como também pela força e inspiração durante toda essa jornada. O Seu amor é real.

À minha família, principalmente aos meus pais e minha irmã, pelo apoio, paciência e por vibrarem com meus êxitos. Também à minha avó Edina pelas incansáveis orações. Vocês são parte essencial de todas as minhas conquistas.

Aos Profs. Drs. Artur Zaghini Francesconi e Sávio S.V. Vianna, por todo o conhecimento compartilhado, pelo empenho em me ajudar a desenvolver um trabalho cada vez melhor e por agregarem tanto à minha vida profissional e acadêmica.

Aos meus colegas da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, especialmente à Thays e ao Rafael, pela amizade, conversas e conselhos.

Aos amigos, pelas palavras de encorajamento, orações, momentos de lazer e descontração. Aos amigos de Campinas também agradeço por todo o auxílio na cidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e à Unicamp pela oportunidade.

RESUMO

A combinação de altas pressões e da alta quantidade de dióxido de carbono envolvida em processos de CCS (*Carbon Capture and Storage*) e reinjeção em poços do pré-sal representa um risco de vazamento acidental. Para o controle dos riscos e consequências, é necessário um modelo de vazamento que preveja a taxa mássica de CO₂, parâmetro indispensável para a modelagem da dispersão do mesmo no ambiente. A modelagem da liberação de CO₂ pressurizado é relativamente complexa devido às suas particularidades termofluidodinâmicas. O dióxido de carbono possui um ponto triplo a 216K e 0,51MPa e um alto coeficiente Joule-Thompson dependendo das condições de temperatura e pressão, o que levaria a um escoamento de duas fases e formação de sólido durante uma despressurização até a pressão atmosférica. A vibração molecular do CO₂ também pode ser importante em determinados cenários de vazamento. Há muitas abordagens na literatura que tratam diferentemente os aspectos do escoamento, principalmente no que se refere ao equilíbrio térmico e mecânico. O presente trabalho apresenta uma abordagem inovadora para o cálculo da descarga em vazamentos acidentais pressurizados. O chamado *Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM)* é proposto, o qual considera os efeitos do não-equilíbrio tanto em relação à metaestabilidade quanto aos efeitos da relaxação vibracional da molécula. A modelagem leva em conta a possível transição de fases e a formação de gelo seco e é aplicável em condições de regime permanente. O modelo foi testado com dados experimentais do projeto CO₂PIPETRANS, HSE e do programa de pesquisa Cooltrans. O modelo apresentou uma boa performance, levando a resultados próximos aos experimentais. A proposta de modelagem é relativamente simples de ser implementada e não demanda esforço numérico. O modelo HNM se mostra uma boa alternativa aos modelos existentes.

Palavras-chave: CO₂, vazamentos acidentais, termo fonte, escoamento multifásico, não-equilíbrio, relaxação vibracional, metaestabilidade

ABSTRACT

Storage and transportation in CCS technology involve dealing with CO₂ at high pressures, which can lead to accidental releases. To assess and control risks and to calculate the minimum safe distance from tanks and pipelines to populated areas, the source term model of the leakage is extremely important, as it serves as input to model the dispersion of CO₂ into the atmosphere. The modelling of high pressurised CO₂ releases is relatively complex due to its thermofluidynamics particularities. Its triple point pressure is higher than the atmospheric pressure and it has a relatively high Joule-Thomson coefficient depending on the temperature and pressure conditions. Hence, it might lead to a two-phase flow and to solid formation when the depressurisation to atmospheric pressure occurs. Also, the molecular vibration of CO₂ might be important in some leakage scenarios. There are several approaches in the literature which address differently the aspects of the flow, especially regarding thermal and mechanical equilibrium or non-equilibrium. The present work provides an innovative approach for the discharge calculation in accidental high pressure releases. The Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM) is proposed, which accounts for non-equilibrium effects regarding not only metastability but also vibrational relaxation of the molecule. It considers the possible phase transitions and dry ice formation and it is applicable to steady-flow conditions. The model was tested with experimental data from CO₂PIPETRANS project, HSE experiments and Cooltrans research programme. It was found that the model works well leading to results which agree with available experimental data. The proposed source model is relatively simple to implement and it does not demand numerical effort. The discussed discharge approach for CO₂ releases emerges as a good alternative to existing models.

Keywords: CO₂, accidental releases, source term, multiphase flow, non-equilibrium, vibrational relaxation, metastability.

Lista de Símbolos e Unidades

A: área [m^2]

c_d = coeficiente de descarga [adimensional]

c_p : calor específico a pressão constante [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

C_p : capacidade calorífica molar a pressão constante: [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

C_s = Fator de Escoamento Crítico [adimensional]

c_v : calor específico a volume constante [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

C_v : capacidade calorífica molar a volume constante: [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

d: diâmetro do orifício [m]

e: energia interna específica [J.kg^{-1}]

G: fluxo mássico [$\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$]

h: entalpia específica [J.kg^{-1}]

L: comprimento do orifício [m]

\dot{m} = vazão mássica [kg.s^{-1}]

Ma: número de Mach [adimensional]

P: pressão [Pa]

R: constante dos gases ideais [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

T: temperatura [K]

U: velocidade [m.s^{-1}]

x: fração mássica de vapor [adimensional]

Δv : Variação entre o volume específico das fases [$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$]

γ = razão de calores específicos [adimensional]

θ : tempo [s]

ρ : massa específica [kg.m^{-3}]

τ : Razão entre tempo de formação de bolha e tempo de residência no orifício

Φ : Razão entre tempo de relaxação e tempo de residência no orifício

v : volume específico [$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$]

Lista de Índices

0: condição de estagnação

1: no tanque

f: final

fr: frozen

l → v: líquido para vapor

l → s: líquido para sólido

l: líquido

M: no disco de Mach

res: residência no orifício

rot: rotacional

sat: saturação

som: propriedades do som

t: total

tr: no ponto triplo

trans: translacional

v: vapor

vib: vibracional

Lista de Abreviações

HEM: Homogeneous Equilibrium Model (página 29)

HNM: Homogeneous Non-Equilibrium Model (página 44)

HRM: Homogeneous Relaxation Model (página 32)

HSM: Hybrid Switch Model (página 31)

NHNE: Non-Homogeneous Non-Equilibrium Model (página 33)

Sumário

CAPÍTULO 1	16
1. Introdução.....	16
1.1. Contextualização.....	16
1.2. Objetivo	17
1.3. Visão Geral do Trabalho	18
CAPÍTULO 2.....	19
2. Revisão bibliográfica.....	19
2.1. Termo fonte	19
2.2. Descrição fenomenológica do vazamento	21
2.3. Equações de Estado.....	23
2.4. Caminhos Termodinâmicos	24
2.5. escoamentos Bifásicos Críticos.....	24
2.5.1. Considerações acerca do escoamento bifásico.....	25
2.5.1.1. Equilíbrio Termodinâmico	25
2.5.1.2. Deslizamento entre as fases (<i>Slip Condition</i>)	26
2.6. Formação de Sólidos	26
2.7. Efeito da Relaxação Vibracional em escoamentos Críticos	27
2.8. Modelos de escoamentos.....	28
2.8.1. Modelo Simplificado de Fauske e Epstein	28
2.8.2. <i>Homogeneous Equilibrium Model</i>	29
2.8.1. <i>Slip Flow Model (SFM)</i>	30
2.8.2. Método Ômega	30
2.8.1. Modelo de Troca Híbrido (<i>HSM</i>)	31
2.8.2. <i>Homogeneous Relaxation Model (HRM)</i>	32
2.8.1. <i>Non-Homogeneous Non-Equilibrium Model</i>	33
2.8.2. Modelo DISC da Phast	33

2.8.3. Evolução dos Modelos.....	34
CAPÍTULO 3.....	35
3. Fundamentação Teórica.....	35
3.1. Análise de Riscos e Consequências.....	35
3.2. Estimativa Conservativa	35
3.3. Equações de Conservação em uma direção	36
3.4. Termodinâmica	36
3.4.1. Energia Interna	36
3.4.2. Metaestabilidade.....	37
3.4.3. Efeito Joule-Thompson.....	38
3.5. Fenômenos de Transporte.....	38
3.5.1. Coeficiente de Descarga.....	38
3.5.2. escoamento Incompressível.....	39
3.5.3. escoamento Compressível	40
3.5.4. escoamento Sônico	40
3.5.5. Ondas de Choque.....	41
3.5.6. escoamento Crítico ou Estrangulado.....	41
3.5.1. Jato Sub Expandido.....	42
3.5.2. Disco de Mach	43
CAPÍTULO 4.....	44
4. Metodologia	44
4.1. Hipóteses do Modelo	44
4.2. Formulação Geral do <i>HNM</i>	45
4.3. Cálculo dos fluxos mássicos.....	46
4.3.1. Região A ao B.....	46
4.3.2. Região B ao C.....	47
4.3.3. Região C ao D	49

4.4.	Metaestabilidade do CO ₂	49
4.5.	Cálculo dos Coeficientes de Descarga	51
4.5.1.	Estimativa do C_{dAB}	51
4.5.2.	Efeitos da Relaxação Vibracional, C_{dBC} e C_{dCD}	51
4.6.	Procedimento para Aplicação do <i>HNM</i>	52
4.7.	Cálculo da Velocidade Final	54
4.8.	Cálculo da Temperatura Final.....	55
CAPÍTULO 5.....		57
5.	Resultados e Discussão	57
5.1.	Testes da British Petroleum.....	57
5.2.	Testes da Shell	59
5.3.	Comparação com os resultados do DISC.....	60
5.4.	Estimativa Conservativa	62
5.5.	Análise de Sensibilidade do cd_{AB}	63
5.6.	Experimentos Cooltrans e Health and Safety Executive	64
5.7.	Análise da Contribuição Mássica das Regiões	65
5.8.	Análise da Metaestabilidade do CO ₂	67
5.9.	Análise da Relaxação Vibracional no Escoamento.....	68
5.10.	Velocidade e Temperatura Final Calculada pelo Modelo.....	69
CAPÍTULO 6		71
6.	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	71
6.1.	Conclusões	71
6.2.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		74
APÊNDICE		79

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1. Contextualização

Nos últimos anos uma preocupação comum aos países ao redor do mundo, da qual muito tem sido falado, é em relação aos impactos que a geração e consumo de energia causam ao meio ambiente. A emissão de gases do efeito estufa tem gerado um aumento na concentração destes na atmosfera, levando a uma potencialização do efeito para além das suas condições naturais de aquecimento do planeta. Entre suas principais consequências futuras, estão o aquecimento global, derretimento das calotas polares e aumento do nível do mar. Acredita-se que as emissões de dióxido de carbono representam aproximadamente 75% da emissão dos gases do efeito estufa. O aumento da concentração destes gases na atmosfera possivelmente levará a mudanças climáticas significativas que trarão efeitos econômicos e sociais negativos (HUAMAN e JUN, 2014).

O processo de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage - CCS*) é uma das alternativas possíveis para a mitigação do aquecimento global, pois tem grande potencial de redução das emissões do mesmo na atmosfera, e vem ganhando considerável atenção nos últimos anos (MARTYNOV et al., 2013b). No cenário nacional, a tecnologia CCS pode exercer importante papel na diminuição do impacto ambiental gerado pela exploração de petróleo nos poços do pré-sal (BECK et al., 2011).

O gás carbônico, extraído dos reservatórios do pré-sal juntamente com o óleo, é comprimido a altas pressões para ser reinjetado nos poços de forma a aumentar a recuperação do petróleo (HOUSTON, 2009). Tipicamente nos projetos de *CCS*, o CO_2 também tem a sua pressão elevada para ser transportado nos estados líquido ou supercrítico (acima da pressão crítica), de forma a se evitar escoamentos bifásicos e aumentar sua densidade, facilitando dessa maneira o escoamento e reduzindo os custos de transporte, uma vez que permite a utilização

de tubulações com menores diâmetros e maiores vazões (MAZZOLDI et al., 2011; XIE et al., 2014).

A combinação das altas pressões no transporte e reinjeção, e a elevada quantidade de dióxido de carbono envolvida em ambos os processos representa um potencial de risco de vazamento acidental (MAHGEREFTEH et al., 1999). O CO₂ liberado, devido às suas características físicas, apresenta ameaças à saúde humana, já que é um asfixiante sem cor ou cheiro (WAREING et al., 2012). Desta forma, para a análise e controle de riscos se faz necessário um modelo matemático que descreva bem o vazamento.

Devido às peculiaridades termofluidinâmicas do dióxido de carbono, como o fato de sua pressão do ponto triplo ser maior que a da atmosfera e seu alto coeficiente Joule-Thompson, um vazamento acidental do mesmo envolve escoamentos bifásicos e formação de sólidos. A modelagem de escoamentos bifásicos já é por si bastante complexa e ainda não é completamente entendida, assim sendo, as características específicas do CO₂ elevam o problema a um grau ainda maior de dificuldade. Muitos autores se empenharam em desenvolver modelos diversos que descrevessem bem o vazamento do dióxido de carbono, porém o comportamento deste durante a despressurização ainda não foi precisamente descrito. Desta maneira, se torna relevante um trabalho que proponha um modelo mais acurado para a descrição do vazamento.

1.2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é formular uma expressão para o cálculo do termo fonte em um vazamento acidental de dióxido de carbono pressurizado, levando-se em consideração as possíveis transições de fases e formação de sólidos. Serão considerados os efeitos da metaestabilidade do CO₂ e da relaxação vibracional no coeficiente de descarga. O modelo abrangerá a condição de dióxido de carbono inicialmente no estado líquido subresfriado até próximo à linha de saturação. Não serão levadas em consideração as possíveis impurezas presentes no CO₂.

1.3. Visão Geral do Trabalho

O capítulo 2 contém a revisão bibliográfica do trabalho. Nela discorre-se sobre as diferentes abordagens e considerações acerca do escoamento em vazamentos acidentais. Também são apresentados os principais modelos de escoamento multifásico já existentes na literatura.

No capítulo 3 a fundamentação teórica é apresentada, São explanados os conceitos necessários para a compreensão do desenvolvimento do modelo proposto neste trabalho.

O capítulo 4 expõe a metodologia do modelo desenvolvido, o *Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM)*. São apresentadas as hipóteses e estratégias para a modelagem do vazamento, as etapas de cálculo e formulação geral do modelo.

Os resultados da aplicação do HNM com dados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo 5. No mesmo capítulo as taxas mássicas calculadas pelo modelo são comparadas com as previsões de outros modelos teóricos.

As conclusões e sugestões para futuros trabalhos se encontram no capítulo 6. Uma memória de cálculo da aplicação do modelo para um dos testes experimentais é apresentada no Apêndice.

CAPÍTULO 2

2. Revisão bibliográfica

2.1. Termo fonte

Uma vez definido o incidente (ruptura ou quebra de uma tubulação, orifício no tanque ou no tubo, etc), modelos de termo fonte são escolhidos para descrever como os materiais são descarregados no processo, fornecem uma descrição da vazão mássica, fases envolvidas na descarga (sólido, líquido, gasoso, ou supercrítico), pressão e temperatura. Esses parâmetros são vitais para predição do modelo de dispersão subsequente, que determina os campos de concentração de CO₂ na atmosfera e serve de base, por exemplo, para a determinação da distância mínima segura entre as tubulações de transporte de dióxido de carbono e as áreas habitadas (AIChE/CCPS, 2000; BROWN et al., 2013). Na **Figura 1** encontra-se a representação das zonas de despressurização (ou termo fonte) e dispersão durante o vazamento.

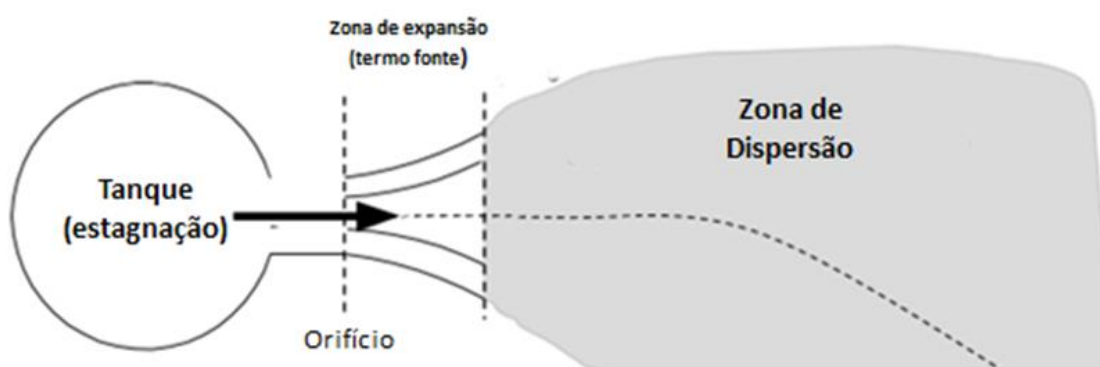


Figura 1 - Expansão e dispersão no vazamento (adaptado de (WITLOX et al., 2014))

O cálculo do termo fonte em vazamentos tradicionalmente é feito apropriadamente a partir de balanços de massa, energia e momento e relações termodinâmicas. No entanto, o dióxido de carbono possui características termofluidodinâmicas específicas que dificultam a modelagem da descarga. Ele possui um alto coeficiente Joule-Thompson (WOOLLEY et al., 2014), o que em uma depressurização levaria a uma queda de temperatura, e seu ponto triplo acontece a $-56,55^{\circ}\text{C}$ e $5,1\text{ atm}$ (WITLOX et al., 2009), pressão maior que a atmosférica. Posto isto, em um vazamento acidental de CO_2 pressurizado, além de ocorrer formação de sólidos (gelo seco), certamente haveria escoamentos bifásicos com transições de fases difíceis de serem previstas. Na **Figura 2** encontra-se o diagrama de fases do dióxido de carbono onde é possível observar pontos importantes como o crítico, triplo e de sublimação.

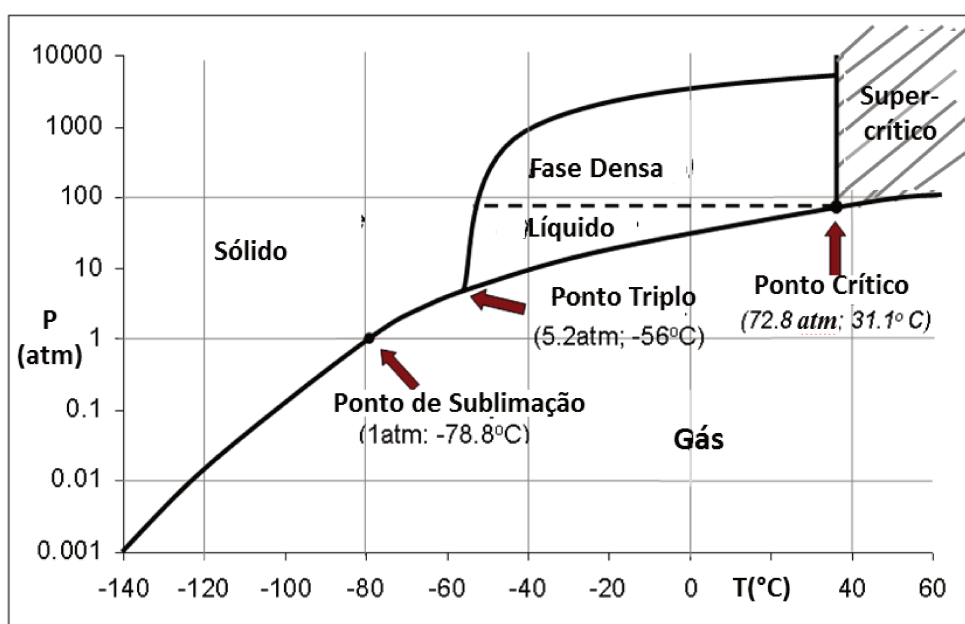


Figura 2 - Diagrama de Fases do CO_2 (adaptado de MAZZOLDI et al., 2011)

A modelagem de vazamentos bifásicos já é em si bastante complexa e o comportamento desse tipo de escoamento ainda não é totalmente compreendido (MANNAN, 2012) e devido às peculiaridades termofluidodinâmicas do dióxido de carbono ela se torna ainda mais complicada. Muitos autores se empenharam em

desenvolver modelos diversos que descrevessem bem o vazamento do CO₂, porém o comportamento deste durante a despressurização ainda não foi precisamente descrito.

2.2. Descrição fenomenológica do vazamento

O vazamento é um processo que ocorre em regime transiente e a maior vazão mássica ocorre assim que ele se inicia, uma vez que a taxa diminui em função do tempo conforme a pressão no tanque decresce. Um procedimento mais simples para o cálculo dessa descarga é determiná-la assumindo-se um valor fixo de pressão com o tempo no tanque ou tubo, de valor igual à pressão inicial de estagnação, e abordar o problema considerando regime permanente. Dessa forma o resultado conservativo de avaliação de consequência do acidente será garantido, visto que a vazão mássica real ao longo do tempo será sempre menor que a inicial(AICHE/CCPS, 2000).

O vazamento de CO₂ a altas pressões leva a uma rápida expansão da pressão de estagnação até a pressão do ambiente. Geralmente em vazamentos acidentais o escoamento é estrangulado e sônico no orifício. Esse tipo de escoamento ocorre quando a razão entre as duas pressões é maior que o valor crítico, que para o dióxido de carbono é de aproximadamente 1,89 (ENERGY INSTITUTE, 2010). Quando a razão é maior que cinco, ocorre formação de um jato sub expandido e do disco de Mach depois do orifício (ORESCANIN e AUSTIN, 2010), conforme a Figura 3.

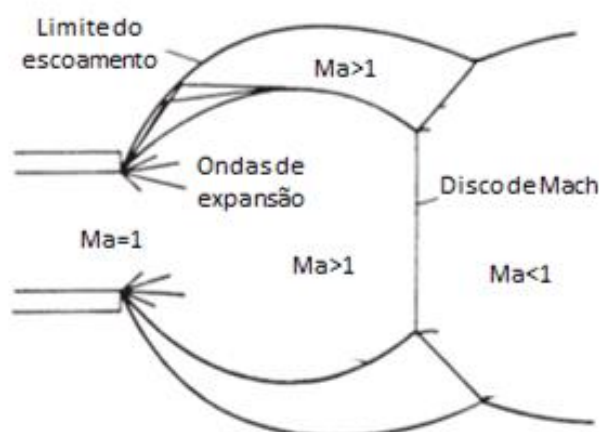


Figura 3 - Estrutura de um jato sub expandido - Disco de Mach (adaptado de MANNAN, 2012)

XU et al.(2005) observaram que na região do disco não há mistura com o ar devido a alta sub expansão. Posteriormente ao disco de Mach, começa a zona de dispersão, onde a mistura com o ar deve ser considerada.

Durante a depressurização ocorre uma queda da temperatura. MAZZOLDI; HILL; COLLS (2011) explicam o resfriamento como consequência do fato que a energia interna cinética é utilizada durante a expansão para vencer as forças atrativas que se desenvolvem entre as moléculas de CO_2 quando estão à alta pressão. MOLAG; DAM (2011) apontam que o jato resfria consideravelmente já que energia é utilizada para evaporar parcialmente o líquido, dando origem a um escoamento bifásico.

Conforme a pressão decresce, pode-se atingir ainda o ponto triplo, com coexistência das fases líquida, gasosa e sólida, visto que a pressão do ponto triplo do CO_2 é igual a 5,18 bar, ou seja, maior que a atmosférica, e também devido à queda de temperatura durante a expansão. Portanto, há formação de sólido nas regiões em que a pressão cai abaixo do ponto triplo (MARTYNOV et al., 2013c). À pressão atmosférica, o dióxido de carbono pode ocorrer na fase sólida ou gás. Efeitos sólidos podem também ocorrer à montante do orifício se a pressão no mesmo (antes da expansão atmosférica) for menor que a pressão do ponto triplo (WITLOX et al., 2009).

2.3. Equações de Estado

Em um processo que envolve transições de fases complexas como na despressurização do dióxido de carbono, é fundamental a utilização de uma equação de estado que auxilie na predição e que descreva bem as propriedades das fases envolvidas e do equilíbrio entre elas.

A equação de Peng-Robinson adapta, por meio de propriedades críticas e parâmetros ajustados a dados experimentais, a equação dos gases ideais de maneira que seja consistente ao comportamento de gases reais, levando em consideração os desvios da idealidade destes. Em relação ao CO₂, descreve bem a fase gasosa, porém, é relativamente inconsistente nos cálculos da fase líquida, especialmente próximo ao ponto crítico. (ZHOU et al., 2016).

Uma equação de estado considerada precisa para descrever o comportamento das fases do CO₂ é a de Span-Wagner, uma equação bastante complexa, de aproximadamente 50 termos, que aplica explicitamente a energia livre de Helmholtz e é válida para as fases líquida e gasosa acima do ponto triplo (WAREING et al., 2012).

Como a equação de Span-Wagner não se estende aos dados experimentais abaixo do ponto triplo e também não fornece as propriedades dos sólidos formados, WAREING et al.(2013) propuseram um novo método para uma modelagem mais acurada do vazamento de CO₂ pressurizado, levando-se em conta a fase vapor, a condensada e incluindo o calor latente de fusão para modelar as fases líquida e sólida.

No estudo desenvolvido pelos autores supracitados, a fase gasosa é computada a partir da equação de Peng-Robinson e as fases líquida e condensada por dados tabulados gerados pela equação de Span-Wagner e a base de dados DIPPR® Project 801, e dessa maneira propõe uma equação de estado trifásica. Segundo os autores, a nova equação desenvolvida pelos mesmos abrange a região do ponto-triplo já que inclui corretamente as propriedades da fase sólida, o que é uma limitação nas outras equações de estado.

MARTYNOV; BROWN; MAHGEREFTEH (2013), por sua vez, propuseram uma extensão da equação de Peng-Robinson (PREoS) de maneira que fosse possível prever o equilíbrio de fases na fusão e sublimação para o dióxido de

carbono e calcular suas propriedades. Para tanto, ajustaram os parâmetros da PREoS a dados experimentais na linha de equilíbrio sólido-vapor para modelar o equilíbrio de fases na sublimação e para a modelagem da linha de fusão, combinaram a equação original e a estendida ao igualarem a fugacidade do sólido e do líquido.

2.4. Caminhos Termodinâmicos

Comumente a expansão do dióxido de carbono pode ser considerada como isentálpica e muitos autores se valem dessa consideração para a modelagem do vazamento, porém essa é uma suposição imprecisa em muitos cenários, uma vez que a predição do caminho termodinâmico na despressurização é bastante complexa (CONNOLLY e CUSCO, 2007).

BENINTENDI (2014) chama atenção para o fato de que em um processo isentálpico, a variação na energia cinética seria desprezível, porém, a velocidade no jato de CO₂ liberado no vazamento é muito maior que a velocidade dentro do tanque ou tubulação. Por conseguinte, como a mudança na energia cinética não pode ser negligenciada, ele observa que muitos autores adotaram a consideração de expansão isentrópica, ainda que no mesmo estudo aponte pequenas variações de entropia durante a despressurização.

2.5. Escoamentos Bifásicos Críticos

O conceito de que o escoamento crítico é tal qual a vazão mássica deste não mais é depende de pequenas variações nas condições à jusante, é válido tanto para escoamentos de uma fase quanto para bifásicos. Porém, enquanto que para escoamentos de apenas uma fase, a velocidade crítica se iguala à velocidade isentrópica do som, para bifásicos a predição dessa velocidade é bem mais

complicada já que a rápida expansão do fluido pode levar a um não-equilíbrio mecânico e térmico entre as fases (ELIAS e LELLOUCHE, 1994).

A modelagem de escoamentos bifásicos no geral é bastante complexa e muitos modelos foram desenvolvidos na tentativa de realizá-la de forma acurada (MANNAN, 2012). As abordagens variam em relação às considerações feitas, desde modelos de equilíbrio homogêneo (*Homogeneous Equilibrium Model - HEM*), até modelos que tentam descrever aproximadamente as condições de não-equilíbrio. Há também modelos híbridos que tratam alguns dos aspectos de não equilíbrio adotando suposições ou dados empíricos (WALLIS, 1980).

2.5.1. Considerações acerca do escoamento bifásico

2.5.1.1. Equilíbrio Termodinâmico

Ao se considerar equilíbrio termodinâmico, assume-se que há efetivamente plena transferência entre as fases (MANNAN, 2012), neste caso a temperatura e pressão são as mesmas para ambas (ZHOU et al., 2016).

O oposto de se considerar o equilíbrio térmico, é chamado escoamento *frozen*, no qual se considera que não há intercâmbio entre as fases e então a energia interna continua “congelada” ou constante no seu valor de equilíbrio de antes da expansão. Esse tipo de modelo é adequado quando o tempo de residência é muito curto para permitir mudanças de fase (WALLIS, 1980). O crescimento de bolhas, a metaestabilidade do líquido e a formação de cristais atrapalham o fluido de atingir o equilíbrio.

2.5.1.2. Deslizamento entre as fases (*Slip Condition*)

Quando o escoamento é considerado homogêneo, significa dizer que há equilíbrio mecânico entre as fases, ou seja, as velocidades de ambas são iguais (velocidade relativa é zero) e não há deslizamento entre elas (*no slip condition*) (WOOLLEY et al., 2014).

2.6. Formação de Sólidos

Além da complexidade em se modelar escoamentos bifásicos, o vazamento de CO₂ pressurizado é ainda mais complicado devido à formação de sólido durante a expansão, já que a pressão do seu ponto triplo é maior que a pressão atmosférica, como foi discutido anteriormente. No ponto triplo ocorre a transição entre o sistema líquido-vapor para equilíbrio sólido-vapor (BENINTENDI, 2014), e à pressão atmosférica o dióxido de carbono pode ocorrer apenas nos estados vapor ou sólido.

As partículas sólidas de CO₂ formadas durante a expansão caem formando um depósito de gelo seco no chão, que posteriormente, devido à transferência de calor entre o subsolo, vento ou radiação solar, vão sublimar formando uma nuvem de vapor que se dissipará (MOLAG et al., 2011).

MARTYNOV et al. (2013) ressaltam a insuficiência dos modelos de escoamento bifásico em prever o vazamento de dióxido de carbono devido às suas singularidades. No estudo, formulam o *Homogeneous Equilibrium Model* de forma a se levar em consideração todas as transições de fase, determinando expressões de velocidade do escoamento no equilíbrio líquido-vapor, vapor-sólido e sólido-líquido-vapor. Afirmam que, diferentemente do escoamento bifásico no qual a taxa mássica é dependente da pressão, no caso da mistura das três fases no ponto triplo, a velocidade é função da fração mássica de sólidos.

BENINTENDI (2014) avalia as transições de fase na expansão (líquido sub-resfriado para equilíbrio líquido-vapor, até o ponto triplo e posteriormente para o equilíbrio sólido-vapor), discutindo o *Homogeneous Relaxation Model* juntamente

com conceitos de termodinâmica estatística para levar em consideração os efeitos do não equilíbrio térmico no processo.

2.7. Efeito da Relaxação Vibracional em Escoamentos Críticos

JOHNSON et al.(2000) avaliaram que, para moléculas com estruturas mais complexas como o CO₂, nas quais a energia molecular vibracional contribui de forma significativa para a energia interna total, o tempo de relaxação vibracional pode afetar o equilíbrio.

Apontaram que em processos com acelerações bruscas, como em vazamentos de fluidos pressurizados, há uma mudança no ambiente termodinâmico e o tempo que as energias internas levam para reestabelecer o equilíbrio é chamado de tempo de relaxação. Porém, os modos translacional e rotacional de armazenamento de energia relaxam muito mais rápido que o vibracional, portanto, a energia vibracional pode não se ajustar a tempo à queda de temperatura em uma expansão, desviando-se do equilíbrio. Em cenários de não equilíbrio a energia interna total será função não só da temperatura como também da energia vibracional.

Para contabilizar os efeitos no equilíbrio, implementaram uma expressão diferencial para o cálculo da energia vibracional local, incluindo na expressão o valor da energia vibracional no equilíbrio e uma razão entre o tempo de relaxação vibracional e o tempo de residência, conforme a expressão abaixo:

$$\frac{\theta_{vib}}{\theta_{res}} \frac{de_{vib}}{dz} = e_{vib}^{eq} - e_{vib} \quad (1)$$

Definiram o tempo de residência como a razão entre o comprimento característico ao longo de uma linha de corrente e a magnitude local da velocidade do fluido. O tempo de relaxação vibracional abaixa com o aumento da pressão ou temperatura e os autores apresentaram a expressão abaixo para o cálculo do mesmo:

$$\theta_{vib} = K_1 \frac{\exp(K_2/T)^{1/3}}{P} \quad (2)$$

Em que K_1 e K_2 são constantes dependentes das propriedades da molécula. Para o CO_2 , $K_1=4,15 \cdot 10^{-7}$ Pa/s e $K_2 = 10635,1$ K, valores determinados ajustando-se a equação acima a dados experimentais, para temperaturas entre 200K e 300K.

Com isto, avaliaram dois casos limites: quando o tempo de relaxação vibracional é muito maior que o de residência (a razão tende ao infinito), não há tempo suficiente para reestabelecer o equilíbrio e o escoamento é dito *frozen*, ou seja, o valor da energia vibracional local permanece igual ao da condição à montante, apesar da queda de temperatura. Por outro lado, se a razão tende a zero, há tempo suficiente para a energia vibracional local atingir o seu valor de equilíbrio.

2.8. Modelos de Escoamentos

PHAM e RUSLI (2016) apresentam uma revisão abrangente dos métodos experimentais e modelos teóricos presentes na literatura para o estudo do comportamento de vazamentos acidentais de dióxido de carbono pressurizado. Nesta seção serão apresentados os modelos mais relevantes para o presente trabalho.

2.8.1. Modelo Simplificado de Fauske e Epstein

FAUSKE; EPSTEIN (1988) desenvolveram um modelo simplificado para o cálculo da descarga em vazamentos acidentais. No estudo, determinam uma expressão para o fluxo mássico quando a pressão de estagnação é consideravelmente maior que a pressão de vapor referente à temperatura de estagnação, ou seja, quando o líquido é sub-resfriado na condição de estagnação. Para tanto, aplicaram a equação de Bernoulli, considerando a pressão crítica de escoamento estrangulado, no orifício, como sendo a pressão de vapor à temperatura de estagnação. Tal consideração é possível, pois, se o estado do líquido no tanque

está abaixo da pressão crítica termodinâmica ou bem à esquerda do ponto crítico, pode-se observar em um diagrama de pressão versus entalpia que as linhas de temperatura e entropia constantes estão praticamente paralelas. Portanto, admitindo-se que o líquido começa a evaporar no plano de saída, ao se expandir isentropicamente e isotermicamente até a linha de saturação, a pressão no orifício será igual a pressão de vapor na temperatura de estagnação dentro do tanque.

No mesmo trabalho, desenvolvem também uma equação para a fluxo no cenário que o líquido é saturado dentro do tanque. Para isto, partem da expressão da velocidade sônica isentrópica, aplicando a regra da alavanca para entalpia e volume específico de líquido e vapor e a equação de Clausius-Clapeyron para descrever a mudança entre as fases. Os autores combinam as duas equações desenvolvidas, para líquido saturado e sub-resfriado, de forma que seja aplicável na região de transição. Porém, para o dióxido de carbono, a formulação desenvolvida não é precisa, já que não leva em consideração as peculiaridades termofluidodinâmicas do mesmo.

2.8.2. Homogeneous Equilibrium Model

É o modelo de escoamento crítico bifásico mais popular. Nele, assume-se que a expansão é isentrópica e considera-se equilíbrio térmico e mecânico entre as fases, ou seja, ambas possuem a mesma velocidade, temperatura e pressão (SCHRÖDER e VUXUAN, 1987). Essa hipótese é baseada no entendimento que as transferências de energia e massa são tão rápidas que não causam mudanças significativas, assim o equilíbrio é atingido (BENINTENDI, 2014).

A expressão para o fluxo mássico é calculada a partir da equação de conservação de energia, momento e massa e relações termodinâmicas seguindo-se o caminho isentrópico. O fluxo é plotado em função da pressão no plano de saída e o fluxo mássico crítico é então encontrado no ponto de máximo da curva (WAXMAN et al., 2013). Esse é um processo iterativo e que demanda propriedades termodinâmicas tabuladas com detalhes (LEUNG e NAZARIO, 1990).

O modelo foi validado em estudos como os de WEBBER; FANNELOP; WITLOX(1999) e WITLOX; OKE(2008) demonstrando bom funcionamento.

MARTYNOV et al.(2013) aplicam o HEM de forma a incluir, além das fases vapor e líquido, a fase sólida. Porém, o modelo apresenta bons resultados apenas quando há tempo suficiente para se atingir o equilíbrio, como em longas tubulações (WALLIS, 1980). Em cenários nos quais o tempo de residência é curto, como em vazamento por orifícios curtos, as condições de não equilíbrio podem ter grande influência na determinação do escoamento (WAXMAN et al., 2013).

2.8.1. Slip Flow Model (SFM)

O *SFM* é um modelo de escoamento bifásico que difere do *Homogeneous Equilibrium Model* meramente por representar as propriedades e velocidades das fases de maneira individual, ou seja, leva em consideração o deslizamento entre elas. Dos modelos que consideram o não equilíbrio mecânico entre as fases, o *SFM* é um dos mais simples (KIM e MUDAWAR, 2015).

MOODY (1965) e FAUSKE (1985) descreveram o deslizamento entre as fases como a razão entre suas velocidades, e determinaram seu valor ajustando o parâmetro de forma a se obter a maior vazão mássica, levando-se em consideração o escoamento crítico. A diferença entre os dois trabalhos é no modo como determinaram as condições de saída, Fauske o faz por meio de balanço de momento enquanto Moody por balanço de energia.

2.8.2. Método Ômega

Originalmente EPSTEIN et al.(1983) propuseram um parâmetro “ ω ” que relaciona o volume específico local com a pressão local em uma expansão bifásica e isentrópica, e depende apenas das propriedades de estagnação. LEUNG(1986) posteriormente utilizou esse parâmetro para caracterizar as condições do fluido e propôs uma correlação para escoamentos críticos, bifásicos, homogêneos e em equilíbrio termodinâmico, de forma a tentar simplificar o *HEM*. O modelo ficou conhecido como método ômega (*omega method*).

O método tem como vantagem o fato de requerer apenas as condições de estagnação sem necessidade do processo iterativo do *HEM* de variar a pressão na saída, e como desvantagem geralmente só poder ser utilizado para pressões abaixo da crítica. Para pressões acima o parâmetro deve ser determinado de maneira diferente (ENERGY INSTITUTE, 2010).

No geral, foi observado que a equação tradicional de Bernoulli superestima o fluxo mássico, enquanto que os outros métodos, ômega, *HEM* e Bernoulli modificado subestimam (SCHRÖDER et al., 1987), como pode ser observado na **Figura 4**.

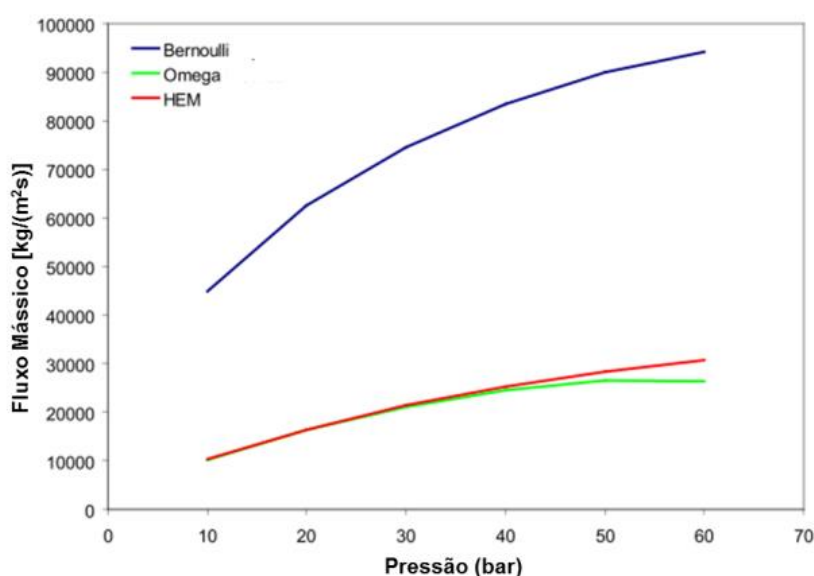


Figura 4 - Vazão mássica por unidade de área em função da pressão para condições de líquido sub-resfriado e estado supercrítico na estagnação. Nesse caso a temperatura é 0°C. (ENERGY INSTITUTE, 2010)

2.8.1. Modelo de Troca Híbrido (*HSM*)

No trabalho realizado por FIATES et al. (2016) para a modelagem da dispersão de gases pesados como o dióxido de carbono, foi desenvolvido um modelo que visa considerar no cálculo o equilíbrio, o não-equilíbrio e a formação de sólidos, o modelo de troca híbrido (*Hybrid Switch Mode - HSM*). Para tanto, é utilizada a formulação desenvolvida por FAUSKE; EPSTEIN, (1988), considerando-

se os efeitos da relaxação vibracional destacados por JOHNSON et al. (2000). Porém, o modelo não leva em consideração os efeitos da metaestabilidade do CO_2 e não inclui a região do escoamento entre o estado sub-resfriado e a saturação. Além disso, não fornece significado físico para a constante proposta para levar em consideração a transição entre equilíbrio e não-equilíbrio vibracional, a qual é ajustada com dados experimentais. Consequentemente, a performance do modelo é dependente de se ter dados experimentais disponíveis.

2.8.2. Homogeneous Relaxation Model (HRM)

O modelo foi proposto por BILICKI e KESTIN (1990) como uma forma de se levar em consideração o não equilíbrio termodinâmico do escoamento, mantendo-se a consideração de não deslizamento entre as fases ou equilíbrio mecânico. Diferentemente do *HEM*, no qual se considera que a fração de vapor assume o seu valor de equilíbrio instantaneamente, neste modelo a qualidade real da mistura leva um determinado tempo até alcançar o seu valor de equilíbrio, conhecido como tempo de relaxação. No *HRM*, além das equações de conservação de massa, momento e energia, adiciona-se uma quarta equação diferencial que descreve a variação temporal e espacial da qualidade da mistura tendendo à sua qualidade de equilíbrio termodinâmico, introduzindo nesta o tempo de relaxação como novo parâmetro. Tal equação é o primeiro termo da expansão da série de Taylor.

ANGIELCZYK et al. (2010) propuseram uma correlação empírica para o cálculo do tempo de relaxação e desenvolveram o *HRM* para escoamento supersônico e bifásico de dióxido de carbono. Concluíram que o modelo é mais consistente na predição da velocidade local do som do que o *HEM*. BENINTENDI (2014) avaliou teoricamente os modelos *HRM* e *HEM*, apontando as limitações do último em descrever a expansão multifásica de CO_2 . BROWN et al. (2013) apresentaram o *HRM* para modelar o vazamento de dióxido de carbono posterior a uma ruptura com diâmetro total do tubo e, comparando com os poucos dados experimentais disponíveis, concluíram que as previsões do modelo foram razoáveis. Também demonstraram que o *HEM* subestima a taxa mássica em comparação com a prevista pelo modelo de relaxação.

2.8.1. *Non-Homogeneous Non-Equilibrium Model*

O modelo foi proposto por DYER et al.(2007) como uma tentativa de levar em consideração a metaestabilidade do óxido nitroso, que, segundo ele, impede que o fluido alcance o equilíbrio termodinâmico. Para tanto, como o caminho termodinâmico seria muito difícil de ser previsto na região metaestável, determinou uma expressão para calcular a quantidade de vaporização do fluido. Propôs um parâmetro, cujo valor é a razão do tempo de formação de bolha pelo tempo de residência no injetor ou orifício, o qual utilizou para formular coeficientes para a taxa mássica calculada pelo HEM e pelo modelo clássico de fluido incompressível, Bernoulli. Os dois modelos, ponderados por seus coeficientes, foram somados dando origem à nova expressão para a taxa mássica, o modelo *non-homogeneous non-equilibrium*. Os coeficientes do novo modelo foram posteriormente corrigidos por SOLOMON(2011) de maneira a se atingir o que Dyer havia proposto inicialmente: quando o tempo de residência é baixo em relação ao tempo de formação de bolha, o valor da razão é alta e o escoamento pode ser previsto pelo modelo de fluido incompressível. Por outro lado, se o valor do parâmetro for baixo, a taxa mássica pode ser prevista pelo modelo *HEM*.

2.8.2. Modelo DISC da Phast

O pacote computacional de modelagem de análise de consequência, Phast, examina o progresso de um potencial incidente desde a descarga inicial até a dispersão (WITLOX et al., 2014). O DISC é um modelo de descarga em regime permanente incluso no pacote, para modelagem de vazamentos de substâncias tóxicas ou inflamáveis por orifícios em reservatórios.

O modelo DISC primeiramente calcula a despressurização entre as condições de estagnação e o plano à jusante do orifício por meio de balanços de energia e

entropia. Para tanto, considera que o líquido se encontra em um estado metaestável (sem iniciar a vaporização mesmo à pressão ambiente) na *vena contracta*.

2.8.3. Evolução dos Modelos

A **Figura 5** compara os modelos discutidos anteriormente em relação às suas considerações e vantagens. O *Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM)* será apresentado no capítulo 4 como uma alternativa aos modelos já existentes.

Modelo	Deslizamento entre as fases	Metaestabilidade	Relaxação Vibracional	Sem Esforço Numérico
HEM	X	X	X	X
SFM	✓	X	X	X
Método Ômega	X	X	X	✓
HSM	X	X	✓	✓
HRM	X	✓	X	X
NHNE	X	✓	X	X
HNM	X	✓	✓	✓

Figura 5 - Evolução comparativa dos modelos

CAPÍTULO 3

3. Fundamentação Teórica

3.1. Análise de Riscos e Consequências

Em todo processo há um potencial de risco. Para gerenciar apropriadamente os riscos, é imprescindível estimá-los e analisá-los corretamente.

Todo acidente envolvendo fluido pressurizado começa com um incidente, que geralmente consiste de perda de material devido a algum tipo de ruptura, quebra ou orifício nos tanques e tubulações do processo. Uma vez definido o incidente, modelos de termo fonte são utilizados para descrever como os materiais serão descarregados durante o processo.

3.2. Estimativa Conservativa

Em uma situação real a taxa máxima de descarga ocorre assim que o vazamento se inicia, e diminui em função do tempo conforme a pressão no tanque decresce. A solução desse regime transiente é bastante complexa e demanda, além do modelo de descarga, que se resolva simultaneamente um balanço material no tanque e é necessária uma equação de estado para o cálculo da pressão no mesmo, dada a massa total.

Um procedimento mais simples é calcular a taxa mássica em regime permanente, considerando-se fixas a temperatura e pressão, sendo estas iguais às iniciais. Dessa forma, considera-se a maior taxa mássica durante o vazamento, obtendo-se dessa forma um resultado chamado de conservativo. A estimativa conservativa maximiza a consequência(AICHE/CCPS, 2000).

3.3. Equações de Conservação em uma direção

A modelagem de escoamentos é feita a partir das equações de conservação de massa (Equação da Continuidade), momento (Segunda Lei de Newton) e energia (1ª Lei da Termodinâmica).

Conservação de Massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

Conservação de Momento

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial (\rho U^2 + P)}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

Conservação de Energia

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \frac{\partial (\rho U [h + \frac{U^2}{2} + z \cdot g])}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

As formulações 3,4 e 5 representam as equações de conservação unidimensionais e para regime transiente. Em que ρ é a massa específica do fluido, U a velocidade, t o tempo, z a direção do escoamento, P a pressão, e a energia interna, h a entalpia e g a gravidade.

3.4. Termodinâmica

3.4.1. Energia Interna

A energia interna é a soma da energia cinética associada aos movimentos rotacional, translacional e vibracional das moléculas, e da energia potencial associada às forças intermoleculares.

Teorema da Equipartição: Em um sistema dinâmico, toda molécula tem um número de graus de liberdade, que representa em quantas coordenadas ela pode se movimentar, ou o número de variáveis independentes necessárias para especificar a configuração do sistema (SINGH, 2011). Uma partícula movendo-se no espaço, por exemplo, possui três graus de liberdade (movimento nas coordenadas x,y e z). O teorema estabelece que cada grau de liberdade contribui com uma quantidade de energia cinética molecular igual a $\frac{1}{2}k_bT$, sendo k_b a constante de Boltzman e T a temperatura do sistema (BLUNDELL e BLUNDELL, 2006). Para um mol de gás ideal, cada grau de liberdade armazena $\frac{1}{2}RT$ de energia, sendo R a constante dos gases ideais.

O movimento translacional da molécula possui três graus de liberdade, então a quantidade de energia armazenada nessa forma é igual a $3x\frac{1}{2}RT$. O rotacional e vibracional possuem dois graus, sendo assim, cada uma das formas armazena uma quantidade igual a $2x\frac{1}{2}RT$. Moléculas monoatômicas possuem apenas movimento translacional, as diatômicas também possuem, além deste, o rotacional. Moléculas mais complexas, como o dióxido de carbono, apresentam os três tipos de armazenamento de energia cinética, então, a energia interna total pode ser expressa para condições de gás ideal como:

$$e_t = e_{trans} + e_{rot} + e_{vib} = \frac{3}{2}RT + RT + RT = \frac{7}{2}RT \quad (6)$$

3.4.2. Metaestabilidade

Quando a pressão do fluido cai abaixo da pressão de saturação, em um estado de equilíbrio estável entre as fases, imediatamente começa a formação de vapor, especialmente quando há disponíveis sítios para a nucleação (WAXMAN et al., 2013). Porém, dependendo do balanço de energia real, o líquido pode entrar na região metaestável, onde o segundo critério de estabilidade, $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$, não é satisfeito, tornando-se superaquecido. Neste estado, o líquido se encontra em uma

pressão abaixo da pressão de saturação, porém, ao sofrer até mesmo uma leve perturbação, vaporiza de forma violenta e explosiva (BENINTENDI, 2014; SANDLER, 2006).

3.4.3. Efeito Joule-Thompson

O efeito Joule-Thompson descreve a mudança de temperatura devido a uma expansão ou compressão do gás. É um processo que ocorre quando não há variação de entalpia, trabalho mecânico externo extraído do fluido e nem troca de calor com o ambiente. O coeficiente Joule-Thompson é descrito como:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (7)$$

Um alto coeficiente Joule-Thompson significa que há uma grande mudança na temperatura devido à variação de pressão. O dióxido de carbono possui um alto coeficiente Joule-Thompson para determinadas condições de temperatura e pressão. Segundo MAZZOLDI et al. (2011), a queda de temperatura causada pela mudança de pressão (aproximadamente 10 Mpa) depois de um vazamento em um instalação CCS seria de aproximadamente 130K.

3.5. Fenômenos de Transporte

3.5.1. Coeficiente de Descarga

O valor do coeficiente de descarga pode variar bastante dependendo do estado de agregação do fluido no reservatório, das fases envolvidas no escoamento e do tipo do orifício, como se pode observar na **Figura 6**.

AICHE/CCPS (2000) aponta que para orifício com bordas agudas, o coeficiente de descarga se aproxima de 0,62 para descargas líquidas, e se as

bordas são bem arredondadas o c_d se aproxima de 1, ou seja, do escoamento ideal (sem perdas por fricção). ENERGY INSTITUTE (2010) sugere um valor de 0,8 para líquido sub-resfriado.

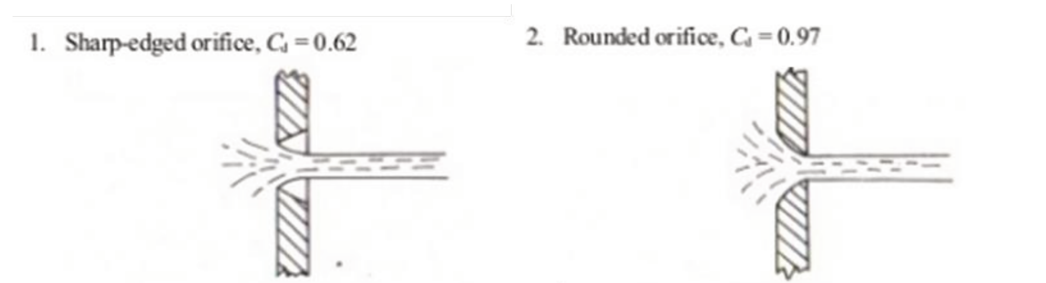


Figura 6 -Tipos de Orifício - <<https://pt.scribd.com/document/190889367/Fluid-Mechanics-Dynamics>> Acesso em Janeiro de 2017.

3.5.2. Escoamento Incompressível

A equação geralmente mais utilizada em escoamentos incompressíveis e em regime permanente é a **Equação de Bernoulli** (Equação 8). Ela é deduzida a partir da conservação de energia (Equação 5) em uma linha de corrente onde são desprezados os efeitos de compressibilidade e fricção. Afirma que, em regime permanente, as energias de escoamento, cinética e potencial podem se converter entre si, mas a energia mecânica total permanece constante, uma vez que não há atrito e, portanto, não ocorre a dissipação desta em energia térmica.

$$\frac{P_1}{\rho} + \frac{U_1^2}{2} + gz_1 = \frac{P_2}{\rho} + \frac{U_2^2}{2} + gz_2 \quad (8)$$

Em que P é a pressão, ρ a massa específica, U a velocidade, g a gravidade e z a altura. Multiplicando-se os termos da equação de Bernoulli pela massa específica ρ , pode-se observar com mais clareza cada termo com unidade de pressão:

$$P + \rho \frac{U^2}{2} + \rho gz = \text{constante ao longo de uma linha de corrente}$$

O primeiro termo é a pressão estática ou pressão termodinâmica do fluido, o segundo termo, $\rho \frac{U^2}{2}$, é a pressão dinâmica e representa o aumento de pressão quando o movimento do fluido é parado isentropicamente, e ρgz a pressão hidroestática, que representa os efeitos na altura ou peso do fluido na pressão. A soma das três resulta na pressão total e a soma das pressões estática e dinâmica é conhecida como **pressão de estagnação**.

3.5.3. Escoamento Compressível

Em escoamentos compressíveis ocorrem variações significativas de massa específica e seus efeitos devem ser considerados. Estão presentes em escoamentos que envolvam gases a altas velocidades e para a sua modelagem se fazem necessárias análises tanto de dinâmica dos fluidos como de termodinâmica. Um parâmetro importante na avaliação deste tipo de fenômeno é o número de Mach, que consiste da razão entre a velocidade real do fluido e a velocidade do som nele no mesmo estado. Com este parâmetro pode-se analisar se o fluido é subsônico ($Ma < 1$), sônico ($Ma = 1$) ou supersônico ($Ma > 1$).

3.5.4. Escoamento Sônico

Uma onda de pressão ocorre quando há uma perturbação no meio que eleva ligeiramente a pressão local. A velocidade do som é a velocidade com que essa onda se desloca, e é um parâmetro muito importante em escoamentos compressíveis. Tem-se a expressão abaixo para o cálculo da velocidade do som a entropia constante:

$$U_{som} = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (9)$$

Para gás ideal:

$$U_{som} = \sqrt{\gamma R_{específico} T} \quad (10)$$

Nesta equação γ representa a razão entre os calores específicos (c_p/c_v) e $R_{específico}$ a razão entre a constante dos gases ideais e a massa molar do gás.

3.5.5. Ondas de Choque

As ondas de choque aparecem em escoamentos compressíveis que atingem ou excedem a velocidade local do som, ou seja, escoamentos em que o número de Mach é maior ou igual a um (SCHREIER e MORDUCHOW, 1982). Ocorrem quando a velocidade do fluido é maior que a velocidade da onda de pressão causada por seu deslocamento, é caracterizada por variações drásticas e quase descontínuas das propriedades.

3.5.6. Escoamento Crítico ou Estrangulado

Ocorre quando a velocidade do fluido atinge a velocidade local do som, ou seja, quando o número de Mach é igual a um na região restrita, tal qual o orifício. A maior vazão mássica que o fluxo pode atingir ao passar pelo orifício é conhecida como vazão mássica crítica. A razão de pressão crítica (entre a pressão à jusante e à montante do orifício) é definida quando o escoamento crítico acontece. Qualquer diminuição na pressão à jusante do orifício após esse tipo de escoamento começar não altera a vazão mássica pelo orifício. Na **Figura 7** é possível observar os dados experimentais (pontos azuis) em um gráfico de vazão mássica em kg/s de óxido nítrico por diferença de pressão em psi em um injetor. A vazão aumenta com o

aumento da diferença de pressão até aproximadamente $\Delta P = 200$ psi (linha laranja), onde o escoamento torna-se estrangulado. A partir desse ponto, maiores diferenças de pressão não afetam o valor da taxa mássica, que permanece constante no valor do ponto de escoamento crítico. A partir desse ponto a taxa mássica experimental passa ser muito diferente da predita pela equação de Bernoulli para escoamento incompressível e de uma fase (com um coeficiente de descarga determinado experimentalmente igual a 0,77). Até o ponto crítico a equação de Bernoulli descrevia bem o escoamento (curva vermelha). Deste modo, a taxa mássica do escoamento é máxima no escoamento estrangulado (linha verde).

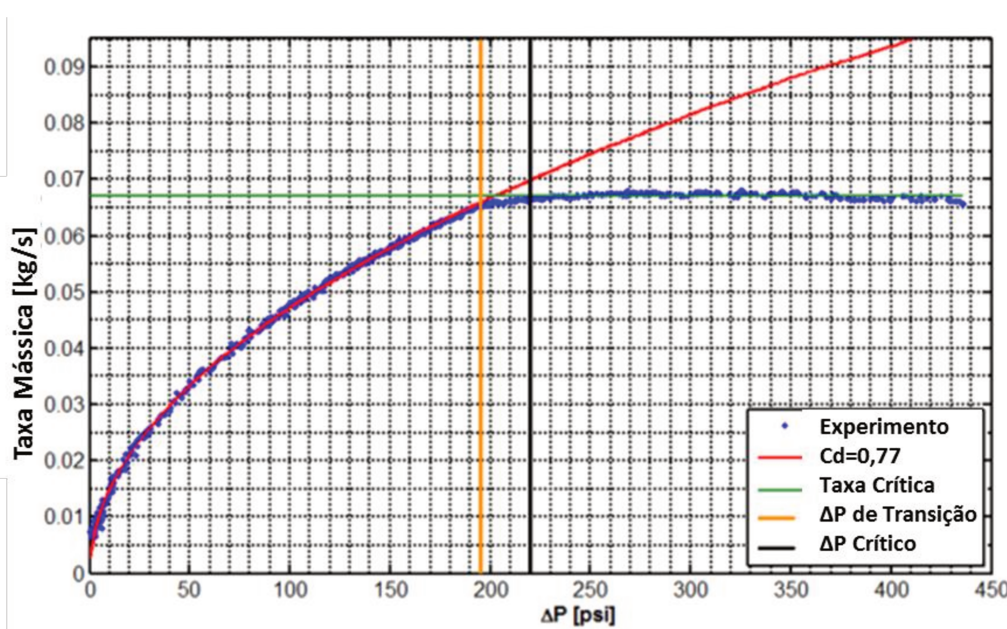


Figura 7 - Vazão Mássica vs. diferença de pressão no injetor (adaptado de WAXMAN et al., 2013)

3.5.1. Jato Sub Expandido

Um jato é classificado como sub expandido quando tem uma alta razão de pressão, ou seja, quando a pressão do jato é maior que a do ambiente que o cerca (BENINTENDI, 2011).

3.5.2. Disco de Mach

Há a formação de um jato devido à rápida expansão de um fluido em um vazamento e no orifício o escoamento é estrangulado, ou seja, a velocidade do fluido é igual à velocidade local do som. Durante a expansão, à jusante do orifício, a velocidade aumenta tornando-se supersônica e ondas de expansão são formadas. Ao atingir os limites do jato, estas ondas são refletidas como ondas de compressão, reduzindo a velocidade novamente à do som, o que dá origem às ondas de choque em formato de barril, conhecido como o disco de Mach, região em que não há mistura com o ar (XU et al., 2005). A estrutura do disco de Mach pode ser observada na **Figura 8**.

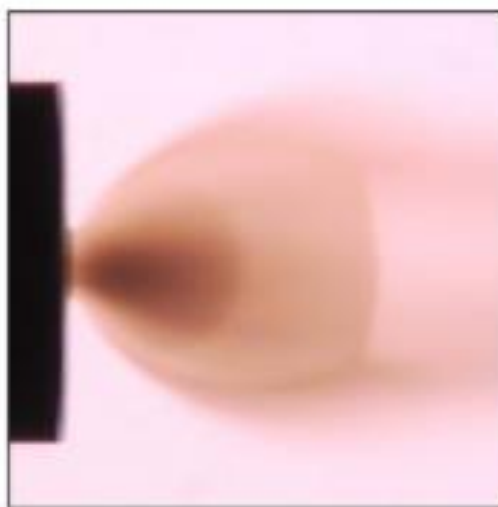


Figura 8 - Imagem do jato em um vazamento de CO₂ (PURSELL, 2012)

CAPÍTULO 4

4. Metodologia

O modelo desenvolvido neste trabalho, o *Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM)*, é proposto para o cálculo da descarga em vazamentos acidentais de dióxido de carbono pressurizado. O *HNM* leva em consideração as possíveis transições de fase, formação de sólido, e o não-equilíbrio termodinâmico tanto em relação à metaestabilidade quanto à relaxação vibracional. As propriedades do CO₂ foram calculadas pela ferramenta computacional online encontrada em <http://www.energy.psu.edu/tools/CO2-EOS/index.php> (acessado em 06 de novembro de 2016). O software se baseia na equação de estado de Span-Wagner. Cada etapa do desenvolvimento do modelo é detalhada nas próximas subseções.

4.1. Hipóteses do Modelo

- Equilíbrio mecânico entre as fases (sem deslizamento)
- Variação de energia potencial desprezível durante todo o processo
- Massa específica não varia com a temperatura
- Processo isentrópico
- escoamento incompressível na região AB (**Figura 9**)
- escoamento bifásico crítico nas regiões BC e CD (**Figura 9**)
- escoamento sônico durante todo o processo, desconsiderando-se a formação de ondas de expansão que aumentam a velocidade do fluido
- Processo isentrópico para cálculo da velocidade do som

Em um primeiro momento da aplicação do modelo, a temperatura final (T_f) será considerada igual a temperatura de equilíbrio sólido-vapor à pressão atmosférica, aproximadamente 194,68K.

4.2. Formulação Geral do *HNM*

Para o cálculo do fluxo mássico na condição final do vazamento (em que $P = P_{\text{atm}}$ e $T = T_f$), o escoamento será dividido em três regiões. A Figura 9 representa um diagrama ilustrativo de pressão versus entalpia do dióxido de carbono. Na figura são destacados quatro pontos durante a expansão do dióxido de carbono. Sendo que o ponto "A" representa a condição na estagnação, onde o CO_2 se encontra a alta pressão, "B" a condição de saturação, "C" o ponto triplo e "D" o equilíbrio sólido-vapor à pressão atmosférica. A primeira região será do líquido sub resfriado até o líquido saturado (ponto A ao ponto B), a seguinte será do ponto de saturação até o ponto triplo (B ao C) e por último, do ponto triplo à pressão atmosférica (C ao D).

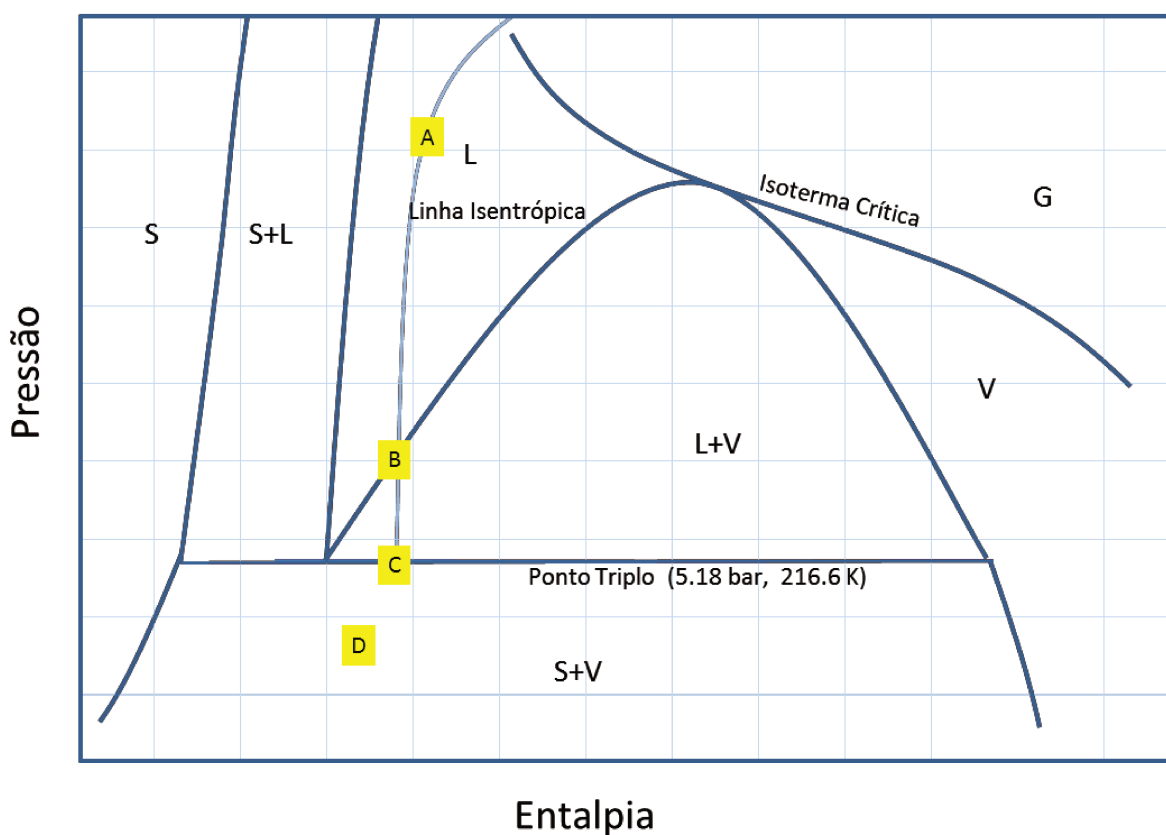


Figura 9 - Diagrama Ilustrativo de Pressão versus Entalpia

A formulação do *HNM* assume que o fluxo mássico (G) é uma soma da contribuição de cada região multiplicada pelo seu respectivo coeficiente de descarga e, em dois termos por coeficientes que dependem da razão τ , conforme a equação (11).

$$G = c_{dAB} \left(1 - \frac{1}{1+\tau}\right) G_{AB} + c_{dBC} \frac{1}{1+\tau} G_{BC} + c_{dCD} G_{CD} \quad (11)$$

c_{dab} = coeficiente de descarga do líquido

τ = razão entre o tempo de formação de bolha e o tempo de residência

G_{AB} = fluxo mássico máximo de descarga do líquido na região AB

c_{dBC} = coeficiente de descarga do gás na região BC

c_{dCD} = coeficiente de descarga do gás na região CD

G_{BC} = fluxo mássico máximo de descarga da mistura líquido-vapor na região

BC

G_{CD} = fluxo mássico máximo de descarga da mistura vapor-sólido na região

CD

Os termos e coeficientes da equação (11) serão apresentados com mais detalhes nas próximas seções.

4.3. Cálculo dos fluxos mássicos

4.3.1. Região A ao B

Nesse processo o escoamento será considerado incompressível e, portanto, aplica-se a equação de Bernoulli. Desprezando-se a variação de energia potencial e considerando a estagnação dentro do reservatório na equação (8), tem-se:

$$U_{AB} = \sqrt{\frac{2(P_0 - P_B)}{\rho}} \quad (12)$$

Para o cálculo do fluxo mássico:

$$G = U \cdot \rho \quad (13)$$

Considerando-se o processo isentrópico, como foi discutido anteriormente, a pressão no ponto B, P_B , será igual à pressão de saturação à temperatura de estagnação, $P_{sat}(T_0)$ (ENERGY INSTITUTE, 2010). Sendo assim, para o fluxo mássico na região AB tem-se:

$$G_{AB} = \sqrt{2(P_0 - P_{sat}(T_0))\rho} \quad (14)$$

4.3.2. Região B ao C

Nessa região será considerada transição de líquido para vapor e escoamento estrangulado, ou seja, velocidade igual a do som no fluido. Portanto, a equação (9) será utilizada para o cálculo da velocidade.

Para o cálculo do fluxo mássico em função do volume específico, primeiramente tem-se:

$$\rho = \frac{1}{v} \quad (15)$$

Das equações (15) e (13) :

$$G = \frac{U}{v} \quad (16)$$

Diferenciando-se a equação (15) em função do volume específico:

$$\partial\rho = -\frac{1}{v^2}\partial v \quad (17)$$

Das equações (17) e (9) e o resultado aplicado a (16):

$$G_{BC} = -\sqrt{\frac{\partial P}{\partial v}} \quad (18)$$

Considerando-se que o volume específico é $v = xv_v + (1-x)v_l$ e derivando-se em relação à pressão:

$$\frac{\partial v}{\partial P} = \Delta v_{l \rightarrow v} \frac{\partial x}{\partial P} \quad (19)$$

Em que x é a fração mássica de vapor e $\Delta v_{l \rightarrow v}$ é o volume específico do vapor menos o volume específico do líquido. Analogamente para a entalpia do sistema, é possível obter a relação abaixo em função de x :

$$x = \frac{h-h_l}{\Delta h_{l \rightarrow v}} \quad (20)$$

Derivando-se a equação (20) em relação à pressão, substituindo na equação (19) e sabendo-se que $dh_l = c_{pl}dT$, assume-se a mesma consideração de FAUSKE; EPSTEIN(1988), para $x < \frac{P\Delta v_{lg}}{\Delta h_{lg}^2}$:

$$\frac{\partial v}{\partial P} = -\frac{\Delta v_{l \rightarrow v} c_{pl}}{\Delta h_{l \rightarrow v}} \frac{dT}{dP} \quad (21)$$

Usando-se a equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h_{l \rightarrow v}}{\Delta v_{l \rightarrow v}} \quad (22)$$

Na equação (21), tem-se:

$$\frac{\partial v}{\partial P} = -\frac{\Delta v_{l \rightarrow v}^2}{\Delta h_{l \rightarrow v}^2} T c_{pl} \quad (23)$$

Substituindo a equação (23) na (18):

$$G_{BC} = \frac{\Delta h_{l \rightarrow v}}{\Delta v_{l \rightarrow v}} \sqrt{\frac{1}{c_{pl} T}} \quad (24)$$

Aplicando a relação de Clausius-Clapeyron na equação (24):

$$G_{BC} = \frac{dP}{dT} \sqrt{\frac{T}{c_{pl}}} = \frac{P_{tr} - P_{sat}(T_0)}{T_{tr} - T_0} \sqrt{\frac{T_{tr}}{c_{pl}(T_{tr})}} \quad (25)$$

4.3.3. Região C ao D

O desenvolvimento será semelhante ao da região anterior, porém aplicado à transição de fases para o equilíbrio sólido-vapor, ou seja, nessa região que a formação de sólidos será levada em conta.

$$G_{CD} = \frac{dP}{dT} \sqrt{\frac{T}{c_{pv}}} = \frac{P_{atm} - P_{tr}}{T_f - T_{tr}} \sqrt{\frac{T_f}{c_{psublimação}}} \quad (26)$$

4.4. Metaestabilidade do CO₂

Para se levar em conta a metaestabilidade ou superaquecimento do líquido durante a expansão, um procedimento semelhante ao que foi proposto por DYER et al. (2007) será adotado. No entanto, o fluxo predito pelo *Homogeneous Equilibrium Model* no *Non-Homogeneous-Non-Equilibrium Model* será substituído pelo G_{BC} e o G_{CD} será adicionada à formulação para contabilizar a formação de sólidos.

Como proposto por Dyer, o parâmetro τ é definido. Ele representa a razão entre o tempo de formação de bolha (θ_{bolha}) e o tempo de residência no orifício (θ_{res}), conforme a equação abaixo.

$$\tau = \frac{\theta_{bolha}}{\theta_{res}} = \sqrt{\frac{P_0 - P_{atm}}{P_{sat}(T_0) - P_{atm}}} \quad (27)$$

O tempo de formação de bolha é dado em função da pressão de saturação e da massa específica do líquido, segundo a equação abaixo:

$$\theta_{bolha} \equiv \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\rho}{P_{sat}(T_0) - P_{atm}}} \quad (28)$$

O tempo de residência é definido como a razão entre o comprimento do orifício, L , e a velocidade do fluido, conforme a equação abaixo:

$$\theta_{res} \equiv L \sqrt{\frac{\rho}{2(P_0 - P_{atm})}} \quad (29)$$

É importante notar que Dyer desconsiderou o comprimento do orifício e outras constantes em θ_{res} e θ_{bolha} , uma vez que, conforme apontado pelo autor, os mesmos não afetam os resultados. O parâmetro τ pondera as contribuições dos fluxos G_{AB} e G_{BC} para o fluxo mássico total G usando os coeficientes propostos por Dyer e corrigidos posteriormente por SOLOMON (2011), conforme a equação (11).

Se o tempo de formação de bolha for grande em relação ao tempo de residência no orifício, τ também é grande e o escoamento se aproxima do fluxo predito pela modelagem do escoamento incompressível (G_{AB}). Por outro lado, se τ é pequeno, significa que as bolhas tiveram tempo de crescer e, portanto, o escoamento se aproxima do fluxo predito pela modelagem do escoamento líquido-vapor (G_{BC}).

4.5. Cálculo dos Coeficientes de Descarga

4.5.1. Estimativa do c_{dAB}

Para os testes com líquido subresfriado, c_{dAB} será considerado igual a 0,8 e para líquido perto da saturação o valor utilizado normalmente de 0,62 será assumido, conforme proposto por ENERGY INSTITUTE (2010).

4.5.2. Efeitos da Relaxação Vibracional, c_{dBC} e C_{dCD}

Para considerar estes efeitos no modelo, os calores específicos serão calculados nos dois casos limites destacados por JOHNSON et al. (2000). No primeiro caso limite, de equilíbrio, o calor específico será calculado em função da temperatura final da região, $c_p^{eq}(T_f)$. No limite em que o escoamento é *frozen*, c_p^{fr} , será calculado considerando para o cálculo da energia interna total, que a energia vibracional local será igual a energia vibracional à montante, ou seja, será constante. Considerando gás perfeito e segundo a equação (6):

$$e_t^{fr} = e_{trans} + e_{rot} + e_{vib} = \frac{3}{2}RT + RT + constante \quad (30)$$

Assim, tem-se para os calores específicos a volume e pressão constante:

$$c_v^{fr} = \frac{5}{2}R \text{ e } c_p^{fr} = c_v^{fr} + R = \frac{7}{2}R \quad (31)$$

O calor específico utilizado na equação será uma combinação dos dois casos limites. Para tanto, semelhantemente ao que foi feito por DYER et al. (2007) e SOLOMON (2011), o parâmetro Φ será definido como a razão entre os tempos de relaxação vibracional e de residência. Dividindo-se a equação(2) pela (29):

$$\Phi = \frac{\theta_{vib}}{\theta_{res}} = K_1 \frac{\exp(K_2/T)^{1/3}}{P^*L} \sqrt{\frac{2(P_0 - P_{atm})}{\rho}} \quad (32)$$

E o valor do calor específico será igual a :

$$c_v = \left(\frac{1}{1+\Phi}\right) c_v^{eq} + \left(\frac{\Phi}{1+\Phi}\right) c_v^{fr} \quad (33)$$

Dessa forma, se o tempo de relaxação vibracional for muito maior que o de residência, o valor de Φ será alto e o calor específico se aproximará do valor do *frozen*. Por outro lado, se o tempo de residência for muito maior que o de relaxação, o valor de Φ será baixo e, portanto, o valor do calor específico será igual ao do equilíbrio.

Da mesma forma para c_p :

$$c_p = \left(\frac{1}{1+\Phi}\right) c_p^{eq} + \left(\frac{\Phi}{1+\Phi}\right) c_p^{fr} \quad (34)$$

Para simplificar o cálculo dos coeficientes de descarga, C_{dBC} e C_{dCD} , ele será considerado igual ao fator de escoamento crítico, C_s , destacado por JOHNSON et al. (2000).

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (35)$$

$$c_d = C_s = \sqrt{\gamma} \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{(\gamma+1)}{2(1-\gamma)}} \quad (36)$$

4.6. Procedimento para Aplicação do *HNM*

A Figura 10 apresenta um fluxograma do procedimento para aplicação do modelo proposto neste trabalho, o *Homogeneous Non-Equilibrium Model*.

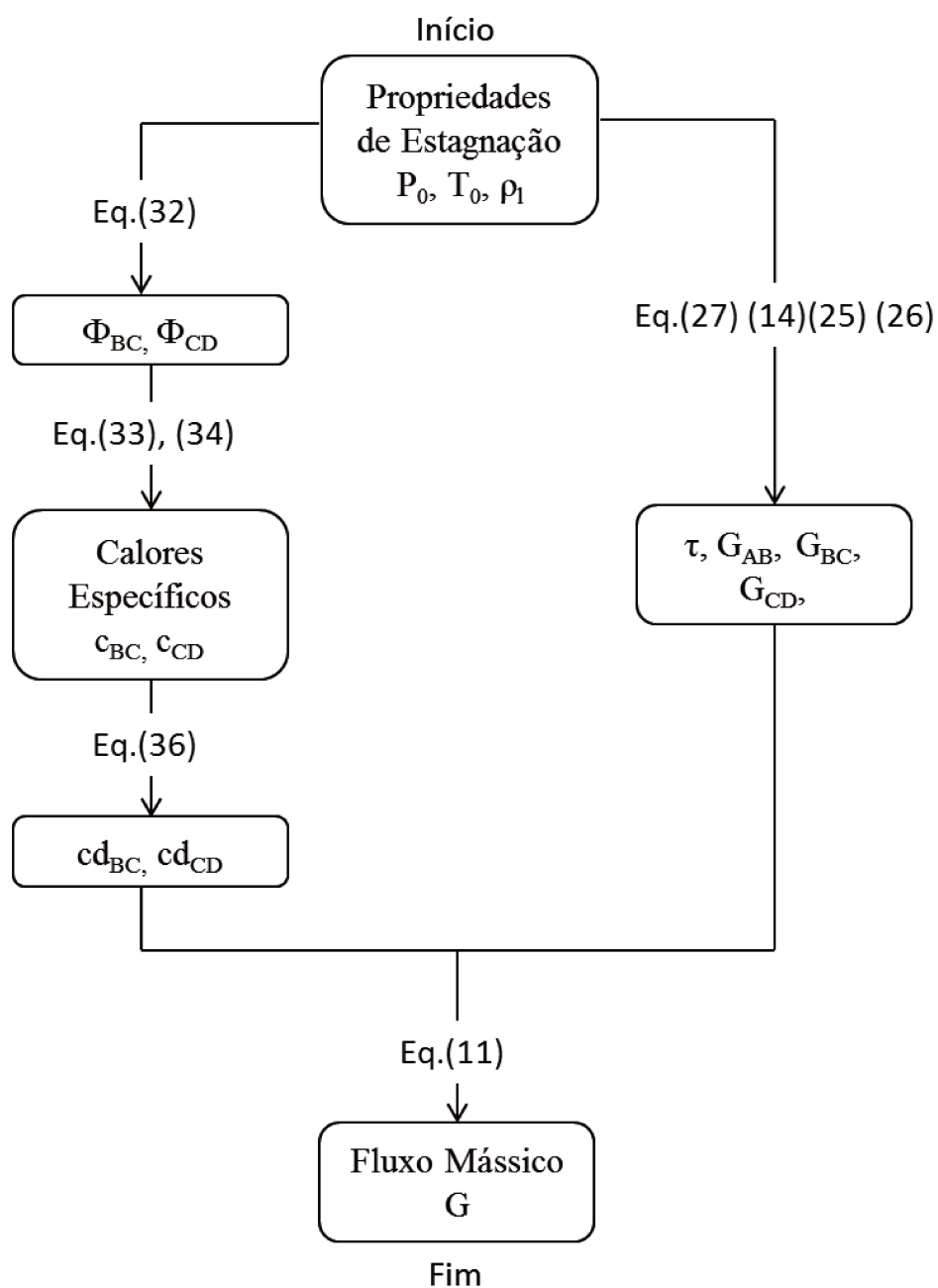


Figura 10 - Fluxograma do Procedimento para Aplicação do *Homogeneous Non-Equilibrium Model*

4.7. Cálculo da Velocidade Final

Para o cálculo da velocidade final (U_f), será realizado um balanço de quantidade de movimento entre o orifício de vazamento e o final da expansão (ponto F), conforme a **Figura 11**.

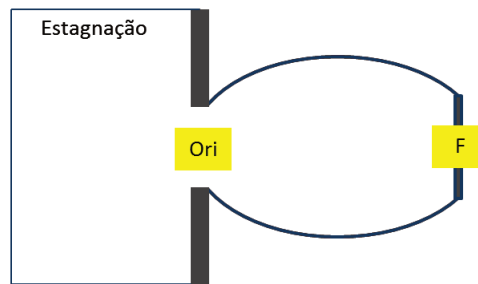


Figura 11 - Representação do Vazamento.

No orifício, conforme discutido anteriormente, a pressão pode ser considerada igual a $P_{sat}(T_0)$. A velocidade U_{ori} é G dividido pela massa específica do líquido saturado na pressão de estagnação (ρ_{sat}). No ponto F, o fluxo mássico é o calculado pelo modelo (G) e a pressão é igual à atmosférica.

Do balanço de quantidade de movimento, tem-se:

$$\rho_{sat} A_{ori} U_{ori}^2 + A_{ori} (P_{sat}(T_0) - P_{atm}) = \rho_F A_F U_F^2 \quad (37)$$

Considerando $A_{ori} = A_F$, substituindo U_B por G/ρ_{sat} e $\rho_F U_F$ por G :

$$U_F = \frac{G}{\rho_{sat}} + \frac{(P_{sat}(T_0) - P_F)}{G} \quad (38)$$

4.8. Cálculo da Temperatura Final

Para os cálculos iniciais das taxas mássicas do modelo, a temperatura final foi considerada igual a 194,68K. Os resultados iniciais dessa aplicação serão utilizados para o cálculo da temperatura final pelo modelo conforme o fluxograma da **Figura 12**

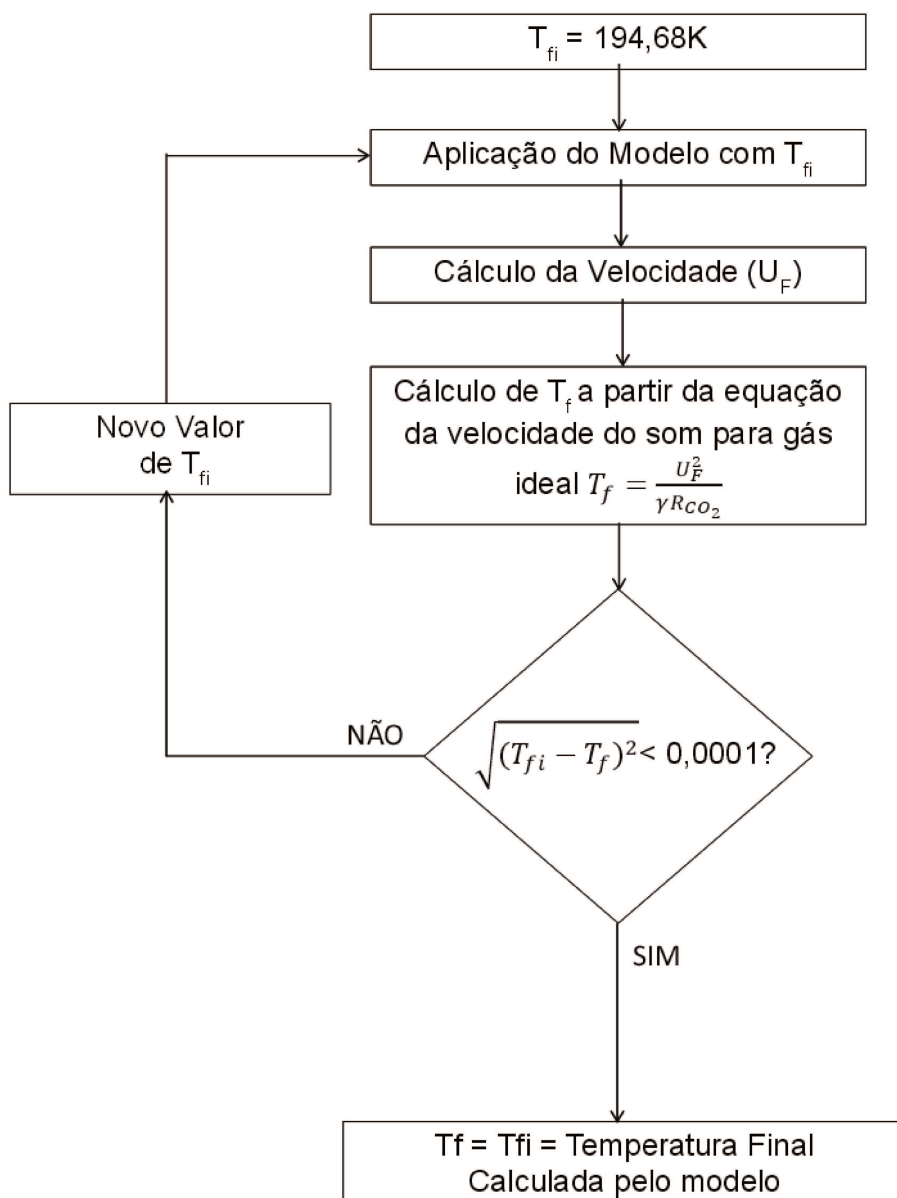


Figura 12 - Fluxograma para o cálculo da temperatura final

Como a pressão é baixa no final da expansão, o CO_2 foi assumido como gás ideal e a Equação 10 utilizada para o cálculo de T_f . A estimativa dos novos valores de T_{fi} foi feita pelo método GRG (Método do Gradiente Reduzido Generalizado), pelo Solver do Excel. Para tanto, a célula com o erro foi minimizada variando a célula da T_{fi} até convergir na tolerância especificada.

CAPÍTULO 5

5. Resultados e Discussão

O *Homogeneous Equilibrium Model (HNM)* foi testado para diversos casos com diferentes condições iniciais. Os resultados foram comparados com dados experimentais para análise da performance do modelo. Posteriormente as taxas mássicas calculadas pelo *HNM* também foram comparadas com as previstas por outros dois modelos, o modelo de descarga da Phast (DISC), e o *Hybrid Switch Model (HSM)* apresentado em FIATES et al. (2016). No capítulo 5 esses resultados são apresentados e discutidos e no Apêndice B foi realizada uma memória de cálculo da aplicação do modelo.

5.1. Testes da British Petroleum

Os experimentos foram realizados pela Advantica (parte da GL Nobel Denton) para a BP (British Petroleum). Foram conduzidos doze conjuntos de descargas experimentais com dióxido de carbono inicialmente líquido ou supercrítico. As pressões de estagnação variaram de 82 a 159 bar e as temperaturas de 5 a 147°C. Três diâmetros diferentes de orifício foram utilizados (valores nominais de ½”, ¼” e ⅛”). Informações detalhadas sobre as condições experimentais podem ser encontradas em (EVANS e GRAHAM, 2007). Foram testados neste trabalho os casos com CO₂ líquido e em regime permanente.

A Tabela 1 apresenta as vazões mássicas experimentais e calculadas pelo *HNM* para cada condição inicial. Nota-se que os resultados obtidos pelo modelo proposto são bem próximos dos experimentais. O maior desvio, do caso 5, é igual a 21,70% (0,76 kg), o que ainda está dentro da tolerância estabelecida pela Advantica no relatório do experimento (segundo o relatório o erro obtido na taxa mássica experimental é de 1kg/s ou 20%, o que for maior). Todos os outros casos possuem desvios experimentais abaixo de 10%.

Tabela 1: Condições experimentais para os casos da BP. As vazões experimentais são comparadas com as previstas pelo modelo proposto. O desvio absoluto em relação aos dados experimentais é apresentado.

Caso	P0 (bar)	T0(K)	d _{ori} (")	\dot{m} (kg/s) exp	\dot{m} (kg/s) HNM	Desvio absoluto HNM
1	103,4	278,15	0,5	8,20	8,16	0,5%
2	155,4	281,15	0,5	11,41	11,04	3,2%
3	132,1	284,15	0,5	9,97	9,39	5,8 %
4	156,9	283,15	1	41,17	43,73	6,2%
5	156,7	282,65	0,25	3,50	2,74	21,7 %

A **Figura 13** apresenta as taxas mássicas dos casos 1, 2, 3, 4 e 5. É possível observar que o modelo proposto neste trabalho (HNM) prediz bem as taxas mássicas experimentais. A figura também apresenta os resultados obtidos pelo Hybrid Switch Model (FIATES et al., 2016). Observa-se pouca diferença entre as taxas calculadas pelo HNM e HSM.

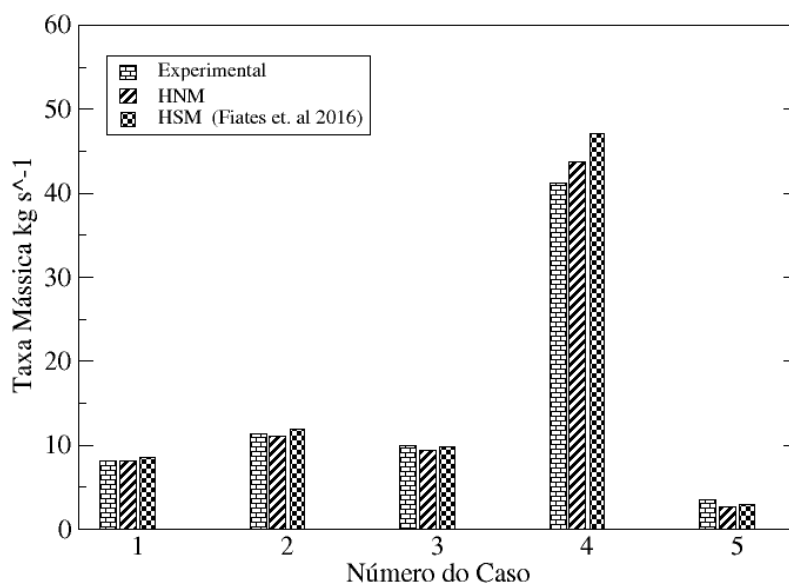


Figura 13 - Vazão Mássica para os casos da BP. Os valores previstos pelos modelos HNM e HSM são comparados com as taxas mássicas experimentais.

5.2. Testes da Shell

A GL Noble Denton conduziu para a Shell, um conjunto de 19 descargas de dióxido de carbono líquido ou supercrítico. As pressões de estagnação variaram de 80 a 150 bar e as temperaturas de 0°C a 70 °C. Os diâmetros de orifício utilizados foram de valores nominais de 1/2", 1/4" e 1". Maiores informações a respeito das instalações e condições experimentais podem ser encontradas em ALLASON e ARMSTRONG, (2011). O presente trabalho considerou os testes em regime permanente e em que o CO₂ estava inicialmente no estado líquido.

Tabela 2 Condições Experimentais para os testes da Shell. Comparação das taxas mássicas experimentais e calculadas pelo *Homogeneous Non-Equilibrium Model*. O desvio absoluto em relação aos dados experimentais também são apresentados.

Caso	P0 (bar)	T0(K)	d _{ori} (")	\dot{m} (kg/s) exp	\dot{m} (kg/s) HNM	Desvio absoluto modelo
6	147,3	282,95	0,5	12,40	10,4	16,1%
7	148,8	290,95	1	44,70	38,66	13,5%
8	81,9	273,00	0,5	8,90	7,1	20,2%

Observa-se pela análise da Tabela 2 que o maior desvio em relação à taxa mássica experimental é de 20,2% para o caso 8. Para os outros casos o desvio fica em torno de 15%. A **Figura 14** apresenta as taxas mássicas para os casos 6, 7 e 8. É possível notar que os valores preditos pelo *Homogeneous Non-Equilibrium Model* concordam com os dados experimentais, com desvio máximo de 20%. A figura também mostra os resultados obtidos pelo *Hybrid Switch Model* (FIATES et al., 2016). Semelhantemente aos casos da BP, há pouca diferença entre os resultados do *HNM* e do *HSM*.

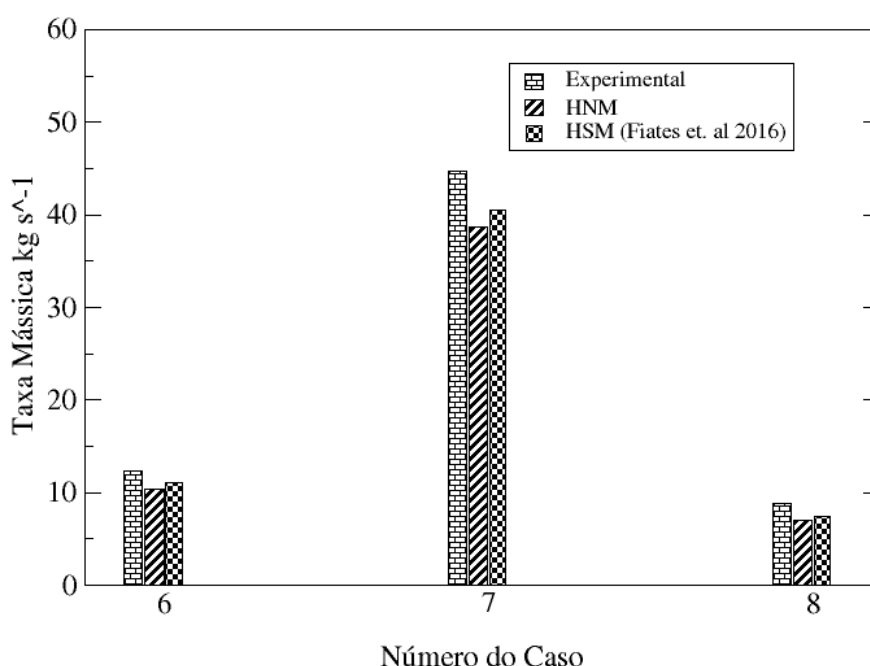


Figura 14 - Taxa Mássica para os casos da Shell. As vazões previstas pelos modelos HNM e HSM são comparadas com as experimentais.

5.3. Comparação com os resultados do DISC

O modelo de descarga para regime permanente da Phast (DISC) foi utilizado para calcular a taxa mássica nos testes da BP e da Shell, conforme foi documentado em WITLOX (2006) e WITLOX et al. (2006). A **Figura 15** apresenta as taxas mássicas experimentais e as calculadas pelo DISC e *HNM*. Observa-se que os resultados de ambos os modelos concordam com os dados experimentais. As maiores diferenças ocorrem nos casos 4 e 7. O resultado do HNM se aproxima mais da vazão mássica experimental no caso 4, por outro lado, o DISC apresenta um menor desvio no caso 7. Nos outros casos não há grande diferença entre os valores preditos pelos modelos.

Nota-se que o *Homogeneous Non-Equilibrium Model* subestima a taxa mássica nos casos da Shell (5, 6, 7 e 8). Isto pode ter ocorrido devido a erros experimentais. Ao analisar os casos 2 e 6 e o 4 e 7, pela Tabela 1 e pela Tabela 2, é razoável dizer que suas condições iniciais são semelhantes. Portanto, como o caso 6 possui uma pressão de estagnação um pouco mais baixa, sua taxa mássica

experimental deveria ser inferior à do caso 2, devido a uma menor queda de pressão, assim como do caso 7 em relação ao 4. Porém não é o que se observa, dando indícios de possíveis falhas nos dados experimentais. É importante ressaltar que nos relatórios dos testes experimentais realizados para a Shell não são fornecidos os valores de incertezas dos dados apresentados, o que prejudica a análise da performance de modelos teóricos propostos.

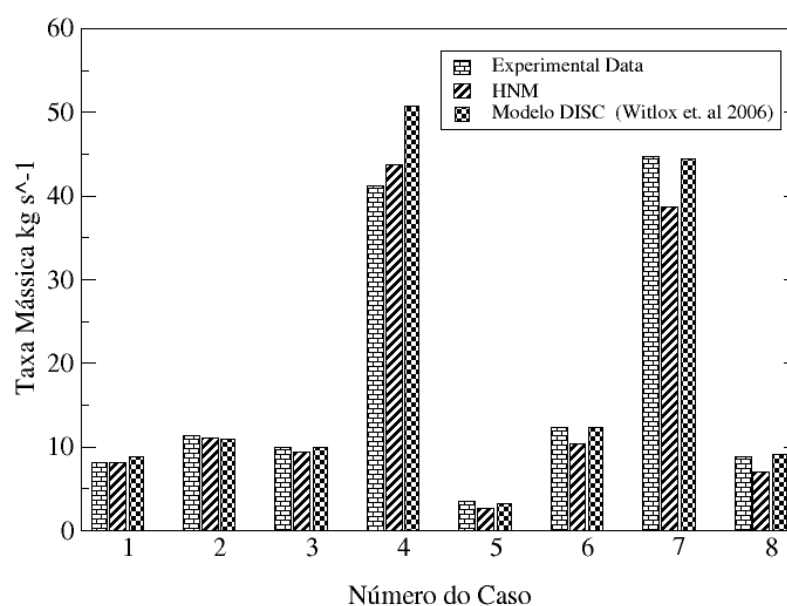


Figura 15 - Comparação entre os dados experimentais dos testes da BP e Shell com os resultados preditos pelos modelos HNM e DISC.

Pela **Figura 16** observa-se que as taxas mássicas calculadas tanto pelo HNM quanto pelo DISC estão dentro do limite de 20% de tolerância em relação aos dados experimentais, conforme o sugerido no relatório da Advantica para os testes da BP (EVANS et al., 2007).

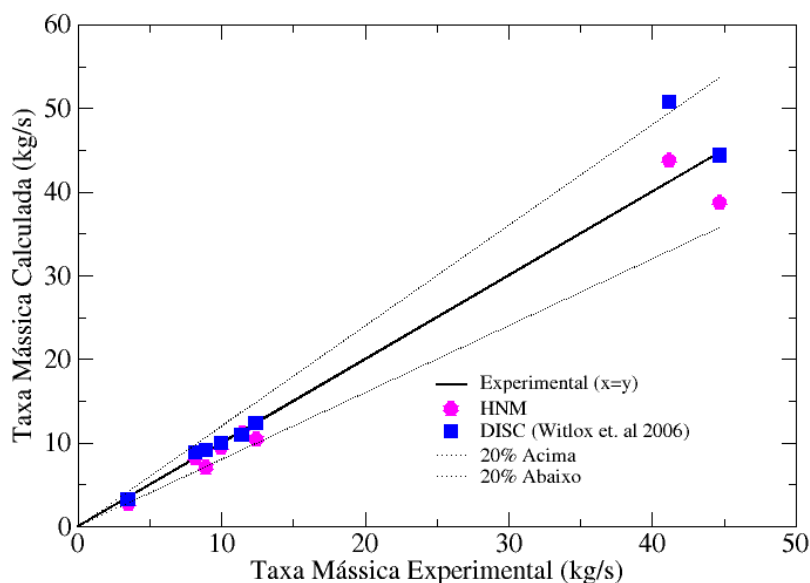


Figura 16 - Taxa mássica experimental versus taxa mássica calculada. O eixo x apresenta a vazão experimental e o eixo y apresenta a vazão calculada pelos modelos HNM e DISC.

5.4. Estimativa Conservativa

Para escoamentos ideais (sem perdas por fricção), o coeficiente de descarga se aproxima da unidade. Portanto, ao assumir $c_d = 1$ para a modelagem, espera-se calcular um valor de taxa mássica maior do que o real. Na Tabela 3 encontram-se os valores de taxa mássica calculadas pelo modelo proposto neste trabalho e seus respectivos desvios em relação aos dados experimentais considerando-se o $c_{dab} = 1$. Os resultados do modelo DISC também são apresentados, onde também é considerado o coeficiente de descarga igual a um. Os desvios positivos demonstram que a vazão mássica calculada foi maior que a experimental, ou seja, $\dot{m}_{ideal} > \dot{m}_{real}$.

Pode-se observar que, com exceção dos casos 5 e 8, os resultados do modelo apresentado são como o esperado. Porém, os casos 2, 5, 6 e 7 do DISC são incoerentes, já que a taxa mássica calculada do escoamento ideal é menor que o do escoamento real.

Tabela 3 Taxas mássicas experimentais e calculadas pelo HNM quando assume-se $cd_{AB} = 1$. Os desvios em relação aos dados experimentais são apresentados.

Caso	\dot{m} exp	\dot{m} DISC	\dot{m} HNM	Desvio DISC	Desvio HNM
1	8,20	8,84	9,88	7,80%	20,52%
2	11,41	10,98	13,50	-3,77%	18,32%
3	9,97	9,99	11,42	0,16%	14,50%
4	41,17	50,75	53,43	23,27%	29,78%
5	3,50	3,21	3,35	-8,29%	-4,31%
6	12,40	12,37	12,69	-0,24%	2,34%
7	44,70	44,36	46,98	-0,76%	5,10%
8	8,90	9,10	8,57	2,25%	-3,73%

5.5. Análise de Sensibilidade do cd_{AB}

O *Homogeneous Equilibrium Model* foi aplicado com três diferentes valores de cd_{AB} . A **Figura 17** apresenta os resultados para os valores de 0,8, 0,86 e 1. A grande maioria dos valores preditos possuem desvio menor que 20% em relação aos dados experimentais, com exceção de um caso em que $cd_{AB} = 1$.

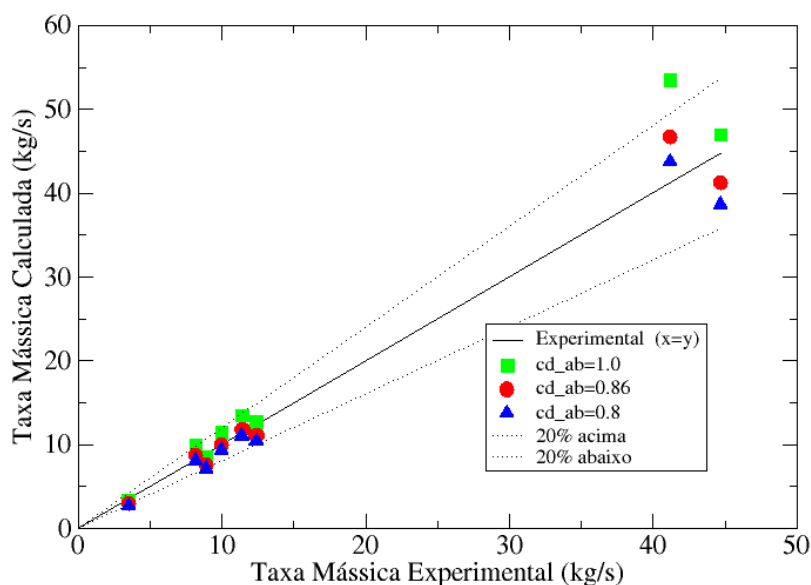


Figura 17 - Taxa mássica experimental versus taxa mássica calculada para três valores de cd_{AB} .

A **Figura 18** apresenta os desvios absolutos em relação aos dados experimentais dos resultados obtidos pelo *HNM* utilizando valores de c_{dAB} de 0,8, 0,86 e 1. Observa-se que quando o $c_{dAB}=1$, os desvios diminuem significativamente para os casos 5,6,7 e 8 e a performance do HNM se torna consideravelmente melhor que do HSM para esses casos, como pode ser observado pelas **Figuras Figura 13 e Figura 14**. Para o caso 3, a utilização de um $c_{dAB} = 0,86$ diminui bastante o desvio em relação à taxa mássica calculada pelo modelo HNM.

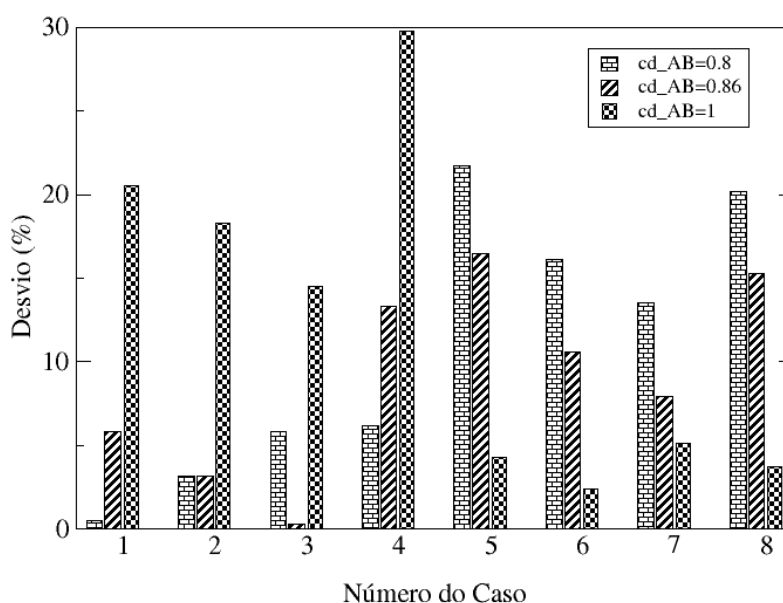


Figura 18 - Desvio absoluto em relação a taxa mássica experimental dos valores calculados pelo HNM para três valores diferentes de c_{dAB}

5.6. Experimentos Cooltrans e Health and Safety Executive

Os resultados preditos pelo *Homogeneous Non-Equilibrium Model* foram comparado com os dados experimentais do *Health and Safety Executive* (casos 10 e 11) reportados por PURSELL (2012). Os experimentos foram conduzidos com dióxido de carbono nos estados de gás ou líquido perto da saturação, com pressões de estagnação variando de 40 a 50 bar. Os diâmetros de orifício considerados foram 2mm ou 4mm. No presente trabalho, apenas os casos com CO_2 líquido foram

comparados. Um caso adicional da Cooltrans reportado por WAREING et al. (2014) também foi considerado (caso 9). O experimento foi realizado pela GL Noble Denton sob instrução do National Grid. Mais informações sobre os experimentos citados podem ser encontradas em PURSELL (2012) e ALLASON et al. (2012). A Tabela 4 apresenta os resultados da aplicação do modelo.

Tabela 4 Resultados calculados pelo HNM para os casos da Cooltrans e HSE

Caso	P0 (bar)	T0(K)	d _{ori} (")	\dot{m} (kg/s) exp	\dot{m} (kg/s) HNM	Desvio absoluto modelo
9	150,0	280,60	1,0	41,0	39,5	3,6%
10	54,5	284,75	2,0	0,068	0,073	8,2%
11	49,3	275,35	4,0	0,2	0,34	68,1%

A análise da Tabela 4 mostra que o maior desvio em relação aos dados experimentais é aproximadamente 68%. PURSELL (2012) calculou uma taxa mássica de 0,083 kg/s e 0,315 kg/s para os casos 10 e 11 respectivamente, o que leva a desvios de 22,1% e 57,5% em relação às taxas mássicas experimentais. A aplicação do HNM para o caso 10 levou a um desvio significativamente menor, conforme mostrado na **Figura 19**. Já no caso 11, as taxas mássicas calculadas pelo HNM e pelo PURSELL (2012) foram consideravelmente maiores que as taxas experimentais.

5.7. Análise da Contribuição Mássica das Regiões

Tomando como exemplo os casos 10 (P0 = 54,5 bar) e 4 (P0 = 156,9 bar), a menor e a maior pressão de estagnação respectivamente, foram analisadas as frações mássicas de cada região em relação à taxa mássica total do escoamento. Os resultados podem ser analisados pela Figura 20.

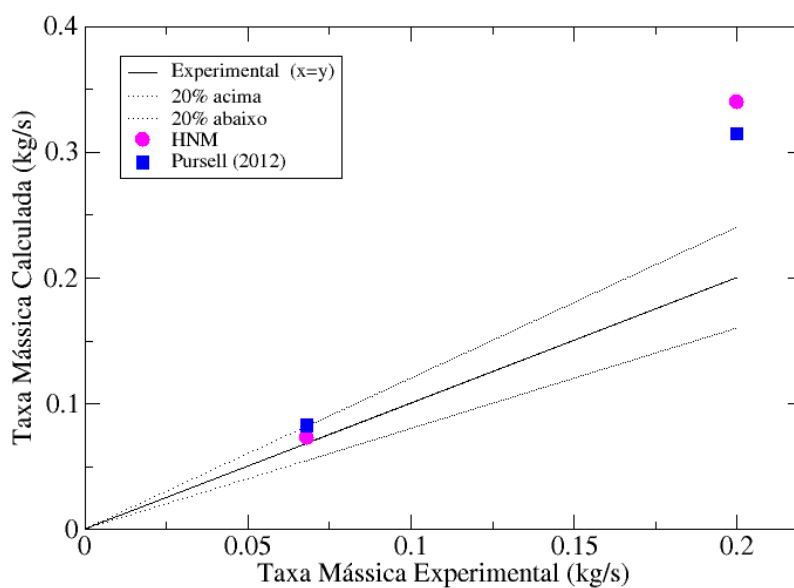


Figura 19 - Taxa mássica experimental versus taxa mássica calculada pelo HNM e Pursell (2012)

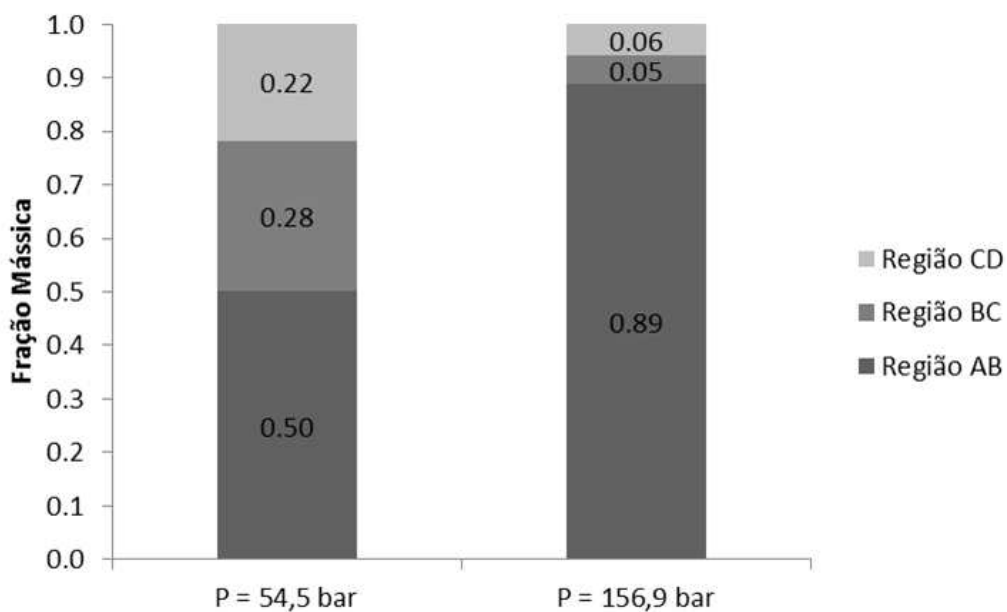


Figura 20 - Fração mássica das regiões em relação à taxa mássica total para duas pressões de estagnação.

Em ambos os casos a maior contribuição mássica é da região AB, ou seja, do escoamento incompressível, sendo que a fração dessa região aumenta conforme aumenta a pressão de estagnação: $x_{AB} = 0,50$ quando $P_0 = 54,5$ bar e $x_{AB} = 0,89$ quando $P_0 = 156,9$ bar. Esse resultado é esperado, uma vez que, quanto maior a pressão de estagnação, mais distante o fluido se encontra da linha de saturação e portanto, maior a contribuição de líquido para o escoamento.

Nota-se que a contribuição mássica das regiões BC e CD são mais baixas e semelhantes. Na região BC, a baixa contribuição mássica ocorre devido à massa específica do vapor ser consideravelmente menor que a do líquido, e dá indícios da metaestabilidade do CO_2 . Já na região CD, como o sólido tem uma massa específica bastante alta, pode-se dizer que não há muita formação de gelo seco.

5.8. Análise da Metaestabilidade do CO_2

Pela Tabela 5 pode-se analisar o impacto da metaestabilidade do CO_2 no escoamento, calculando τ pela Equação 27. Verifica-se que em todos os casos o valor do parâmetro é maior que 1. Como foi discutido anteriormente, isso significa que o tempo de formação de bolha é maior que o tempo de residência no orifício. Sendo assim, é razoável afirmar tendo em vista avaliação do resultado do modelo, que o líquido se encontra em um estado metaestável. Ou seja, apesar da queda de pressão, até este ponto o líquido não começa a vaporizar, como ocorreria em um estado de equilíbrio.

Tabela 5: Valores da razão entre o tempo de formação de bolha e o tempo de residência

Caso	τ	Coef. do escoamento Incompressível	Coef. do Escoamento Flash
1	1,63	0,62	0,38
2	1,92	0,66	0,34
3	1,70	0,63	0,37
4	1,88	0,65	0,35
5	1,89	0,65	0,35
6	1,83	0,65	0,35
7	1,66	0,62	0,38
8	1,55	0,61	0,39
9	1,90	0,66	0,34
10	1,08	0,52	0,48
11	1,16	0,54	0,46

Ainda pela Tabela 5, nota-se que há uma maior contribuição relativa do escoamento incompressível do que do escoamento flash para a taxa mássica total, como pode ser observado pelos valores calculados dos coeficientes da Equação (11). Os casos 10 e 11 (menores pressões de estagnação) possuem os menores valores de τ e, portanto, contribuições menores do escoamento incompressível. Esse resultado é esperado, uma vez que a menor queda de pressão leva a uma menor velocidade e conseqüentemente, o tempo de residência no orifício é maior. Dessa forma, haverá mais tempo para a formação de bolha, logo a contribuição do escoamento flash será maior quando comparado com os casos em que a queda de pressão é maior.

5.9. Análise da Relaxação Vibracional no Escoamento

Como foi discutido previamente, para se analisar se o fluido encontra-se em equilíbrio vibracional ou não, o parâmetro Φ foi calculado. Os resultados para cada caso se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 :Valores do parâmetro de relaxação vibracional Φ para cada caso

Caso	Escoamento LV			Escoamento VS		
	Φ	Coef. Eq.	Coef. Fr.	Φ	Coef. Eq.	Coef.Fr.
1	0,12	0,89	0,11	3,85	0,21	0,79
2	0,14	0,87	0,13	4,68	0,18	0,82
3	0,14	0,88	0,12	4,38	0,19	0,81
4	0,07	0,93	0,07	2,36	0,30	0,70
5	0,04	0,96	0,04	9,44	0,10	0,90
6	0,14	0,88	0,12	4,59	0,18	0,82
7	0,07	0,93	0,07	2,36	0,30	0,70
8	0,10	0,91	0,09	3,40	0,23	0,77
9	0,07	0,93	0,07	2,40	0,04	0,71
10	0,57	0,64	0,36	18,48	0,05	0,95
11	0,26	0,79	0,21	8,41	0,11	0,89

Analisando-se os dados da Tabela 6, pode-se constatar que em todos os casos o escoamento líquido-vapor se aproxima mais do equilíbrio vibracional (Coef. Eq.) ao passo que o escoamento vapor-sólido se aproxima da condição *frozen* (Coef. Fr.), ou seja, em que não há tempo suficiente para reestabelecer o equilíbrio da energia interna vibracional. Para os casos 10 e 11 a contribuição do não-equilíbrio é bastante importante mesmo para o escoamento líquido-vapor. Para todos os casos é necessário levar em consideração o não-equilíbrio no escoamento vapor-sólido, uma vez que a contribuição do escoamento *frozen* é maior que a do equilíbrio.

5.10. Velocidade e Temperatura Final Calculada pelo Modelo

Na Tabela 7 encontram-se os as velocidades finais calculadas pela equação (38) e as temperaturas finais calculadas pelo método apresentado na **Figura 12**.

Tabela 7 : Temperaturas e Velocidades finais

Caso	P₀ (bar)	T₀ (K)	U_F (m/s)	T_f (K)
1	103,4	278,2	131,94	68,40
2	155,4	281,2	147,53	83,32
3	132,1	284,2	147,72	84,92
4	156,9	283,2	151,20	87,98
5	156,7	282,7	150,29	86,97
6	147,3	283,0	148,52	84,94
7	148,8	291,0	165,86	107,65
8	81,9	273,0	120,50	57,98
9	150,0	280,6	145,27	81,07
10	54,5	284,75	178,03	194,71
11	49,3	275,35	223,03	130,38

A velocidade do som (para gás ideal) do dióxido de carbono a 194,68K (quando a temperatura final é considerada a de equilíbrio sólido-vapor) é de aproximadamente 222 m/s. Portanto, observa-se pela Tabela 7 que as velocidades calculadas são menores que a velocidade do som para gás ideal, o que pode ter ocorrido devido à presença de sólidos. Nota-se que as temperaturas finais calculadas são muito baixas e diferentes da temperatura de equilíbrio sólido-vapor assumida anteriormente. Apenas a temperatura calculada no caso 10 é razoável e próxima da temperatura de equilíbrio.

CAPÍTULO 6

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1. Conclusões

A vazão mássica da liberação em vazamentos acidentais de dióxido de carbono pressurizado é indispensável para o cálculo da dispersão subsequente, na qual são calculadas a concentração de CO₂ na atmosfera e a distância mínima segura das áreas habitadas. Portanto, é imprescindível um modelo que calcule a descarga em vazamentos acidentais para a análise de risco e consequência. Foi proposto neste trabalho um novo modelo para o cálculo da taxa mássica, o *Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM)*

Há na literatura diversos modelos para o cálculo da taxa de descarga que diferem geralmente nas hipóteses de escoamento assumidas. Dentre as principais considerações estão as condições de equilíbrio ou não-equilíbrio termodinâmico e mecânico. O modelo proposto no presente trabalho, o *Homogeneous Non-Equilibrium Model (HNM)*, leva em consideração o não equilíbrio termodinâmico, bem como os impactos da relaxação vibracional no coeficiente de descarga, considerando assim efeitos que poucos autores avaliaram.

Para contabilizar os efeitos da metaestabilidade do CO₂ (não-equilíbrio termodinâmico) e da relaxação vibracional, foram determinados os parâmetros τ e Φ , que relacionam o tempo de formação de bolha e o tempo de relaxação vibracional, respectivamente, ao tempo de residência no orifício. Estes parâmetros deram origem a coeficientes que ponderam as contribuições de equilíbrio e não equilíbrio para a taxa mássica do escoamento.

O trabalho desenvolvido tem aplicação para vazamento de dióxido de carbono a altas pressões e em estado líquido. Para o teste do *HNM*, os resultados calculados pelo modelo foram comparados com dados experimentais em regime permanente disponíveis na literatura e a taxas mássicas previstas pela ferramenta DISC do

software Phast e pelo *Hybrid Switch Model*. As taxas mássicas previstas pelos modelos *HNM*, *DISC* e *HSM* foram próximas entre si.

O *Homogeneous Non-Equilibrium Model* forneceu bons resultados, os desvios em relação aos dados experimentais foram bastante aceitáveis em se tratando de vazamentos acidentais e dentro da tolerância de 20% ou 1 kg/s. Um número considerável de testes resultou em desvios menores que 8% e em certos casos o modelo apresentou uma performance melhor do que a do Phast, um software de alto custo.

Pela análise dos parâmetros τ e Φ , pode-se concluir que o não-equilíbrio termodinâmico e o tempo de relaxação vibracional tem impactos significativos no cálculo da taxa mássica. Portanto, os efeitos do não-equilíbrio devem ser considerados para a predição mais acurada da mesma.

Em um primeiro momento, para aplicação do modelo, foi admitido que a temperatura final do escoamento é igual a temperatura de equilíbrio sólido-vapor à pressão atmosférica, estratégia adotada pela maioria dos autores. No presente trabalho foi apresentado um método para o cálculo da temperatura final em função das condições iniciais de cada teste, porém a maioria das temperaturas calculadas não foram razoáveis. As velocidades finais encontradas foram todas menores do que a velocidade do som, com exceção do caso 11.

O modelo proposto neste trabalho apresenta uma metodologia relativamente simples e sem necessidade de esforço numérico e computacional. De modo geral, possui uma boa performance, e demonstra ser uma boa alternativa a softwares comerciais.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Propõe-se para trabalhos futuros

- a) Análise da condição de não equilíbrio mecânico entre as fases, ou seja, avaliação do deslizamento entre as mesmas.
- b) Considerar as ondas de choque para a modelagem das taxas mássicas para analisar se a variação de velocidade no disco de

Mach resultaria em algum impacto significativo nos resultados finais

- c) Adaptação do modelo para CO₂ inicialmente em estado gasoso
- d) Utilização de uma equação de estado diferente para o cálculo das propriedades do dióxido de carbono, de modo a analisar se os resultados são melhores do que usando a equação de Span-Wagner.
- e) No método proposto para o cálculo da temperatura final, não considerar o calor específico constante e, ao invés da equação para gás ideal para o cálculo da velocidade do som, utilizar uma equação de estado que descreva melhor o comportamento real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AICHE/CCPS. Chemical Process Quantitative Risk Analysis. In: **Consequence Analysis**. 2. ed. New York: American Institute for Chemicals Engineers, 2000. p. 57–95.

ALLASON, D.; ARMSTRONG, K. Liquid and supercritical carbon dioxide release and dispersion experiments on behalf of Shell International Exploration and Production BV. p. Report nr. 10793, 2011.

ALLASON, D.; ARMSTRONG, K.; CLEAVER, P.; HALFORD, A.; BARNETT, J. Experimental studies of the behaviour of pressurized releases of carbon dioxide. **IChemE Symposium Series**, v. No. 158, p. 142–152, 2012.

ANGIELCZYK, W.; SEYNHAEVE, J.; BUTRYMOWICZ, D.; BARTOSIEWICZ, Y. 1-D Modeling of Supersonic Carbon Dioxide Two-Phase Flow through Ejector Motive Nozzle. **International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue**, p. 1–8, 2010.

BECK, B.; CUNHA, P.; KETZER, M.; MACHADO, H.; SERGIO, P.; ZANCAN, F.; SAMPAIO, A.; ALMEIDA, D.; ZAVERUCHA, D. The Current Status of CCS development in Brazil. **Energy Procedia**, v. 4, p. 6148–6151, 2011.

BENINTENDI, R. Laminar jet modelling for hazardous area classification. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 24, n. 2, p. 123–130, 2011.

BENINTENDI, R. Non-equilibrium phenomena in carbon dioxide expansion. **Process Saf. Environ.**, v. 92, n. 1, p. 47–59, 2014.

BILICKI, Z.; KESTIN, J. Physical Aspects of the Relaxation Model in Two-Phase Flow. **Proc. R. Soc. A**, v. 428, n. 1875, p. 379–397, 9 abr. 1990.

BLUNDELL, S. J.; BLUNDELL, K. M. **Concepts in Thermal Physics**. [s.l.] Oxford University Press Inc., 2006.

BROWN, S.; MARTYNOV, S.; MAHGEREFTEH, H.; PROUST, C. A homogeneous relaxation flow model for the full bore rupture of dense phase CO₂ pipelines. **Int. J. Greenh. Gas Control**, v. 17, p. 349–356, set. 2013.

CONNOLLY, S.; CUSCO, L. HAZARDS FROM HIGH PRESSURE CARBON DIOXIDE RELEASES DURING CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION PROCESSES. **IChemE Symposium Series**, n. 153, p. 1–5, 2007.

DYER, J.; ZILLIAC, G.; SADHWANI, A.; KARABEYOGLU, A.; CANTWELL, B.

Modeling Feed System Flow Physics for Self-Pressurizing Propellants. 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. **Anais...** Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 8 jul. 2007. Disponível em: <<http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2007-5702>>

ELIAS, E.; LELLOUCHE, G. S. Two-phase critical flow. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 20, p. 91–168, ago. 1994.

ENERGY INSTITUTE. Technical guidance on hazard analysis for onshore carbon capture installations and onshore pipelines. **Energy Institute**, n. 1st, 2010.

EPSTEIN, M.; HENRY, R.; MIDVIDY, W.; PAULS, R. One-dimensional modeling of two-phase jet expansion and impingement. **Thermal Hydraulics of nuclear reactors**, 1983.

EVANS, J. A.; GRAHAM, I. DNV CO2PIPETRANS JIP e Data release 1-Advantica overview. p. Extract from a confidential report by Advantica fo, 2007.

FAUSKE, H. K. Flashing flows or: Some practical guidelines for emergency releases. **Plant/Operations Progress**, v. 4, n. 3, p. 132–134, 1985.

FAUSKE, H. K.; EPSTEIN, M. Source Term Considerations in Connection with Chemical Accidents and Vapor Cloud Modelling. **J. Loss Prev. Process Ind.**, v. 1, p. 75–83, 1988.

FIATES, J.; SANTOS, R. R. C.; NETO, F. F.; FRANCESCONI, A. Z.; SIMOES, V.; VIANNA, S. S. V. An alternative CFD tool for gas dispersion modelling of heavy gas. **J. Loss Prev. Process Ind.**, v. 44, p. 583–593, 8 nov. 2016.

HOUSTON, J. W. Petrobras tests CO2 reinjection for Santos basin pre-salt. **Offshore (Tulsa)**, n. vol. 69 (11), p. 24, 2009.

HUAMAN, R. N. E.; JUN, T. X. Energy related CO2 emissions and the progress on CCS projects: A review. **Renew. Sustainable Energy Rev.**, v. 31, p. 368–385, mar. 2014.

JOHNSON, A. N.; WRIGHT, J. D.; NAKAO, S.; MERKLE, C. L.; MOLDOVER, M. R. The effect of vibrational relaxation on the discharge coefficient of critical flow venturis. **Flow Meas. Instrum.**, v. 11, n. 4, p. 315–327, 2000.

KIM, S. M.; MUDAWAR, I. **Review of two-phase critical flow models and investigation of the relationship between choking, premature CHF, and CHF in micro-channel heat sinks** **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2015.

LEUNG, J. C. A Generalized Correlation for One-component Homogeneous Equilibrium Flashing Choked Flow. **AIChE Journal**, v. 32, n. 10, p. 1743–1746,

1986.

LEUNG, J. C.; NAZARIO, F. N. Two-phase flashing flow methods and comparisons. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, 1990.

MAHGEREFTEH, H.; SAHA, P.; ECONOMOU, I. G. Fast Numerical Simulation for Full Bore Rupture of Pressurized Pipelines. **AIChE Journal**, v. 45, n. 6, p. 1191–1201, 1999.

MANNAN, S. Emission and Dispersion. In: **Lees' Loss Prevention in the Process Industries (Fourth Edition)**. [s.l.: s.n.]. p. 752–1074.

MARTYNOV, S.; BROWN, S.; MAHGEREFTEH, H. An extended Peng-Robinson equation of state for carbon dioxide solid-vapor equilibrium. **GREENH GASES**, v. 3, n. 2, p. 136–147, abr. 2013a.

MARTYNOV, S.; BROWN, S.; MAHGEREFTEH, H.; SUNDARA, V. Modelling choked flow for CO₂ from the dense phase to below the triple point. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, n. February 2016, p. 552–558, 2013b.

MARTYNOV, S.; BROWN, S.; MAHGEREFTEH, H.; SUNDARA, V. Modelling choked flow for CO₂ from the dense phase to below the triple point. **Int. J. Greenh. Gas Control**, v. 19, n. February 2016, p. 552–558, 2013c.

MAZZOLDI, A.; HILL, T.; COLLS, J. J. Assessing the risk for CO₂ transportation within CCS projects , CFD modelling. **Int. J. Greenh. Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 816–825, 2011.

MOLAG, M.; DAM, C. Modelling of accidental releases from a high pressure CO₂ pipelines. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2301–2307, 2011.

MOODY, F. J. Maximum Flow Rate of a Single Component, Two-Phase Mixture. **Journal of Heat Transfer**, v. 87, n. 1, p. 134, 1965.

ORESCANIN, M. M.; AUSTIN, J. M. Exhaust of Underexpanded Jets from Finite Reservoirs. **Journal of Propulsion and Power**, v. 26, n. 4, 2010.

PHAM, L. H. H. P.; RUSLI, R. A Review of Experimental and Modelling Methods for Accidental Release Behaviour of High-Pressurised CO₂ Pipelines at Atmospheric Environment. **Process Saf. Environ.**, v. 104, p. 48–84, 2016.

POLING, B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNELL, J. **The Properties of Gases and Liquids**. 5th. ed. London: McGraw-Hill, 2001.

PURSELL, M. Experimental investigation of high pressure liquid CO₂ release behaviour. **Harzards symposium series**, n. 158, p. 164–171, 2012.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering**

Thermodynamics. 4th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

SCHREIER, S.; MORDUCHOW, M. Compressible Flow. **Journal of Applied Mechanics**, v. 49, n. 3, p. 684, 1982.

SCHRÖDER, J. J.; VUXUAN, N. Homogeneous non-equilibrium two-phase critical flow model. **Chemical Engineering & Technology - CET**, v. 10, n. 1, p. 420–426, 1987.

SINGH, R. B. **Thermal and Statistical Physics**. [s.l.] New Academic Science Limited, 2011.

SOLOMON, B. J. Engineering Model to Calculate Mass Flow Rate of a Two-Phase Saturated Fluid Through An Injector Orifice. **All Graduate Plan B and other Reports**, v. Paper 110, 2011.

WALLIS, G. B. Critical two-phase flow. **Int. J. Multiph. Flow**, v. 6, n. 1–2, p. 97–112, 1980.

WAREING, C. J.; FAIRWEATHER, M.; FALLE, S. A. E. G.; WOOLLEY, R. M. **RANS modelling of sonic CO2 jets**. Proceeding of THMT-12. Proceedings of the Seventh International Symposium On Turbulence, Heat and Mass Transfer Palermo, Italy, 24-27 September, 2012. **Anais...Connecticut: Begellhouse**, 2012Disponível em: <<http://www.dl.begellhouse.com/references/1bb331655c289a0a,7c69ce3452e09525,4accd3892c80d0ba.html>>

WAREING, C. J.; FAIRWEATHER, M.; FALLE, S. A. E. G.; WOOLLEY, R. M. Validation of a model of gas and dense phase CO2 jet releases for carbon capture and storage application. **Int. J. Greenh. Gas Control**, v. 20, p. 254–271, 2014.

WAREING, C. J.; WOOLLEY, R. M.; FAIRWEATHER, M.; FALLE, S. A. E. G. A composite equation of state for the modeling of sonic carbon dioxide jets in carbon capture and storage scenarios. **AIChE Journal**, v. 59, n. 10, p. 3928–3942, out. 2013.

WAXMAN, B. S.; ZIMMERMAN, J. E.; CANTWELL, B. J.; AMES, N. Mass Flow Rate and Isolation Characteristics of Injectors for Use with Self-Pressurizing Oxidizers in Hybrid Rockets. **49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference AIAA 2013-3636**, p. 1–32, 2013.

WEBBER, D. M.; FANNELOP, T. K.; WITLOX, H. W. M. Source terms from two-phase flow in long pipelines following an accidental breach. **International Conference and Workshop on Modeling the Consequences of Accidental Releases of Hazardous Materials**, p. 145–168, 1999.

WITLOX, H. W. M. **Data review and Phast analysis (discharge and atmospheric dispersion) for BP DF1 CO₂ experiments, CO₂PIPETRANS Phase 2 JIP WP1.** [s.l: s.n.].

WITLOX, H. W. M.; ENERGY, D. N. V; JIP, C. P. **Data review and Phast analysis (discharge and atmospheric dispersion) for Shell CO₂ experiments.** [s.l: s.n.].

WITLOX, H. W. M.; HARPER, M.; OKE, A. Modelling of discharge and atmospheric dispersion for carbon dioxide releases. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 22, n. 6, p. 795–802, 2009.

WITLOX, H. W. M.; HARPER, M.; OKE, A.; STENE, J. Phast validation of discharge and atmospheric dispersion for pressurised carbon dioxide releases. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, 2014.

WITLOX, H. W. M.; OKE, A. Verification and Validation of Consequence Models for Accidental Releases of Hazardous Chemicals to the Atmosphere. **IChemE Symposium Series**, v. No. 154, p. 1–12, 2008.

WOOLLEY, R. M.; FAIRWEATHER, M.; WAREING, C. J.; FALLE, S. A. E. G. CO₂PipeHaz : quantitative hazard assessment for next generation CO₂ pipelines. **Energy Procedia**, v. 63, p. 2510–2529, 2014.

XIE, Q.; TU, R.; JIANG, X.; LI, K.; ZHOU, X. The leakage behavior of supercritical CO₂ flow in an experimental pipeline system. **Appl. Energy**, v. 130, p. 574–580, 2014.

XU, B. P.; ZHANG, J. P.; WEN, J. X.; DEMBELE, S.; KARWATZKI, J. Numerical study of a highly under-expanded hydrogen jet. n. 44, 2005.

ZHOU, X.; LI, K.; TU, R.; YI, J.; XIE, Q.; JIANG, X. A modelling study of the multiphase leakage flow from pressurised CO₂ pipeline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 286–294, 2016.

APÊNDICE

A. Expressão para Cálculo das Capacidades Caloríficas

Capacidade calorífica molar para o CO₂ como gás ideal (J/mol.K)
(POLING et al., 2001):

$$C_p = R(3,259 + 1,356 \cdot 10^{-3}T + 1,502 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,374 \cdot 10^{-8}T^3 + 1,056 \cdot 10^{-11}T^4) \quad (\text{A.1})$$

Capacidade calorífica molar do CO₂ sólido na linha de sublimação
(J/kmol.K) (MARTYNOV et al., 2013a):

$$C_p = -18,3 \times 10^3 + 1360,3T - 12,152T^2 + 0,05158T^3 + -7,7 \cdot 10^{-5}T^4 \quad (\text{A.2})$$

B. Etapas de Cálculo da aplicação do HNM

Para apresentar as etapas do cálculo do modelo, o primeiro caso da Tabela 1 será utilizado como exemplo, em que:

$$P_0 = 103,4 \text{ bar} = 10,34 \text{ MPa}$$

$$T_0 = 278,15 \text{ K}$$

$$\text{orifício} = \frac{1}{2}'' = 0,0127 \text{ m}$$

$$P_{\text{sat}}(278,15\text{K}) = 3,97 \text{ MPa}$$

$$\rho(278,15\text{K}, 10,3 \text{ MPa}) = 950,498 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{sat}}(278,15\text{K}, 3,97 \text{ MPa}) = 896,0 \text{ kg/m}^3$$

*Os valores de $P_{\text{sat}}(278,15\text{K})$ e $\rho(278,15\text{K}, 10,3 \text{ MPa})$ foram calculados pela ferramenta computacional online encontrada em <http://www.energy.psu.edu/tools/CO2-EOS/index.php> (acessado em 06 de novembro de 2016). O software se baseia na equação de estado de Span-Wagner.

Admitindo-se $R = 8,31451 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $P_{\text{atm}} = 0,10 \text{ MPa}$ e a temperatura final, T_f , como sendo a temperatura final de equilíbrio sólido-vapor.

$P_{\text{tr}} \text{ (MPa)}$	$T_{\text{tr}} \text{ (K)}$	$T_f \text{ (K)}$	$K_1 \text{ (Pa/s)}$	$K_2 \text{ (K)}$	MM (kg/mol)
0,52	216,592	194,64	4,15E-07	10635,1	0,044

Tabela 8: Propriedades do CO_2 – os valores de K_1 e K_2 foram retirados de JOHNSON et al., (2000)

Razão entre os tempos de formação de bolha e de residência (τ)

Segundo a equação 27:

$$\tau = \frac{\theta_{\text{bolha}}}{\theta_{\text{res}}} = \sqrt{\frac{10,34 \text{ MPa} - 0,10 \text{ MPa}}{3,97 \text{ MPa} - 0,10 \text{ MPa}}} = 1,63$$

Razão entre os tempos de relaxação vibracional e de residência (Φ)

O comprimento do orifício será admitido como sendo de valor igual ao do diâmetro do mesmo. Pela equação (32) tem-se:

$$\begin{aligned} \Phi_{BC} &= 4,15 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1} \frac{\exp(10635,1 \text{ K} / 216,59 \text{ K})^{1/3}}{0,52 \text{ MPa} \cdot 10^6 \cdot 0,0127 \text{ m}} \sqrt{\frac{2(10,34 \text{ MPa} - 0,10 \text{ MPa}) \cdot 10^6}{950,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}} \\ &= 0,12 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{CD} &= 4,15 \cdot 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1} \frac{\exp(10635,1 \text{ K} / 194,64 \text{ K})^{1/3}}{0,10 \text{ MPa} \cdot 10^6 \cdot 0,0127 \text{ m}} \sqrt{\frac{2(10,34 \text{ MPa} - 0,10 \text{ MPa}) \cdot 10^6}{950,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}} \\ &= 3,83 \end{aligned}$$

Cálculo dos coeficientes de descarga

Será admitido um valor de cd_{ab} igual 0,8 para o experimento do caso 1 (líquido sub-resfriado). Utilizando-se a equação A.1 para o cálculo das capacidades caloríficas no equilíbrio, tem-se:

Região BC:

$$C_p^{eq} = 8,31452(3,259 + 1,356 \cdot 10^{-3} \times 216,592 + 1,502 \cdot 10^{-5} \times 216,592^2 - 2,374 \cdot 10^{-8} \times 216,592^3 + 1,056 \cdot 10^{-11} \times 216,592^4) = 33,58 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_v^{eq} = 33,58 - 8,31452 = 25,27 \text{ J/mol. K}$$

Região CD:

$$C_p^{eq} = 8,31452(3,259 + 1,356 \cdot 10^{-3} \times 194,64 + 1,502 \cdot 10^{-5} \times 194,64^2 - 2,374 \cdot 10^{-8} \times 194,64^3 + 1,056 \cdot 10^{-11} \times 194,64^4) = 32,69 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_v^{eq} = 32,69 - 8,31452 = 24,38 \text{ J/(mol. K)}$$

Para ambas as regiões as capacidades caloríficas na condição *frozen* serão:

$$C_p^{fr} = \frac{7}{2} \times 8,31452 = 29,10 \text{ J/(mol. K)}$$

$$C_v^{fr} = \frac{5}{2} \times 8,31452 = 20,79 \text{ J/(mol. K)}$$

Segundo a equação (34) e dividindo a capacidade calorífica pela massa molar para se obter o calor específico, tem-se:

$$c_{pbc} = \left(\frac{1}{1+0,119} \right) \times \frac{33,58}{0,044} + \left(\frac{0,119}{1+0,119} \right) \times \frac{29,1}{0,044} = 752,35 \text{ J/(kg. K)}$$

$$c_{vbc} = c_{pbc} - \frac{8,31452}{0,044} = 563,39 \text{ J/(kg. K)}$$

$$\gamma_{bc} = \frac{752,35}{563,39} = 1,34$$

$$c_{pcd} = \left(\frac{1}{1+3,85} \right) \times \frac{32,69}{0,044} + \left(\frac{3,85}{1+3,85} \right) \times \frac{29,1}{0,044} = 678,08 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$c_{vcd} = c_{pbc} - \frac{8,31452}{0,044} = 489,15 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$\gamma_{cd} = \frac{678,08}{489,15} = 1,39$$

Utilizando-se a equação 36 para o cálculo dos coeficientes de descarga das regiões BC e CD:

$$c_{dBC} = C_{sBC} = \sqrt{1,335} \left(\frac{1,335 + 1}{2} \right)^{\frac{(1,335+1)}{2(1-1,335)}} = 0,67$$

$$c_{dCD} = C_{sCD} = \sqrt{1,386} \left(\frac{1,386 + 1}{2} \right)^{\frac{(1,386+1)}{2(1-1,386)}} = 0,68$$

Cálculo dos fluxos mássicos

Segundo a equação (14) :

$$G_{AB} = \sqrt{2(10,34 - 3,97) \times 10^5 \times 950,498} = 110047,68 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$$

Pela *NIST Chemistry WebBook* tem-se que $C_{pi}(T_{tr}) = 85,96 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Aplicando a equação (25):

$$G_{BC} = \frac{(0,52 - 3,97) \times 10^5}{216,592 - 278,15} \sqrt{\frac{216,592}{\frac{85,96}{0,044}}} = 18670,76 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$$

Para a obtenção do $C_{psublimação}$, utiliza-se a equação A.2:

$$\begin{aligned}
 C_{p\text{sublimação}} &= -18,3 \times 10^3 + 1360,3 \times 194,68 - 12,152 \times 194,68^2 + 2,374 \\
 &\quad \cdot 0,05158 \times 194,68^3 + -7,7 \cdot 10^{-5} \times 194,68^4 = \frac{55924,02\text{J}}{\text{Kmol.K}} \\
 &= 55,92 \text{ J}/(\text{mol.K})
 \end{aligned}$$

Obtém-se pela equação(26):

$$G_{CD} = \frac{(0,10 - 0,52) \times 10^5}{194,64 - 216,592} \sqrt{\frac{194,68}{\frac{55,9}{0,044}}} = 7441,73 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$$

Cálculo do fluxo mássico total e vazão mássica total

Aplicando a equação (11) obtém-se o valor do fluxo mássico total do vazamento:

$$G = 0,8 \left(1 - \frac{1}{1+1,63} \right) \times 110047,7 + 0,67 \times \frac{1}{1+1,63} \times 18670,76 + 0,68 \times 7441,73 = 64390,19 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$$

$$\dot{m} = G \times A_{\text{orifício}} = 64390,19 \times \frac{\pi \times 0,0127^2}{4} = 8,16 \text{ kg/s}$$

Cálculo da velocidade final

Aplicando a equação 38

$$U_F = \frac{64390,19 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)}{896,0 \text{ kg}/\text{m}^3} + \frac{(3,97\text{MPa} - 0,10\text{MPa}) \cdot 10^6}{64390,19 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)} = 131,9 \text{ m/s}$$

Cálculo da Temperatura Final

Calculada a velocidade final com $T_{fi} = 194,68$ (entrada do modelo), pelo terceiro passo do fluxograma presente na **Figura 12** calcula-se a T_f (temperatura calculada equação 10 em função da velocidade predita pela aplicação do modelo):

$$T_f = \frac{(131,9 \text{ m/s})^2}{1,33 \cdot \frac{8.31451\text{J}/(\text{mol.K})}{0,044 \text{ kg/mol}}} = 69,2 \text{ K}$$

Ao se repetir o cálculo do modelo agora utilizando uma $T_{fi} = 69,2$ K (entrada do modelo) ao invés de 194,68K, encontra-se uma velocidade de 131,43 m/s . Aqui o solver do excel pode ser utilizado para variar a T_{fi} (entrada do modelo) de forma a minimizar o erro entre a mesma e a temperatura calculada a partir da velocidade obtida pela aplicação do modelo (T_f). Pelo solver a temperatura encontrada foi de 68,47K (ao inserir essa temperatura como entrada nos cálculos do modelo, a temperatura calculada a partir da velocidade final é a mesma).