

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA CABRAL

SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA REMOÇÃO DE VAPORES DE
HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MISTURAS COM AR

CURITIBA

2016

CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA CABRAL

SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA REMOÇÃO DE VAPORES DE
HIDROCARBONETOS A PARTIR DE MISTURAS COM AR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. George Stanescu, DEng

CURITIBA

2016

Cabral, Carlos Augusto de Oliveira

Sistema equipado com tubo vortex para remoção de vapores de hidrocarbonetos a partir de misturas com ar / Carlos Augusto de Oliveira Cabral. – Curitiba, 2016.

65 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: George Stanescu

Bibliografia: p.59-62

1. Hidrocarbonetos. 2. Benzeno. I. Stanescu, George. II. Título.

CDD 628.16833



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL
Código CAPES: 40001016075P3

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CARLOS AUGUSTO DE OLIVEIRA CABRAL**, intitulada: "**Sistema equipado com Tubo Vortex para remoção de vapores de hidrocarbonetos a partir de misturas com Ar**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação.

Curitiba, 22 de Novembro de 2016.

GEORGE STANESCU
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

MARCELO RISSO FERRERA
Avaliador Interno (UFPR)
MICHAEL MANNICH
Avaliador Interno (UFPR)
ADMILSON TEIXEIRA FRANCO
Avaliador Externo (UTFPR)

À minha família

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Alda e Cabral, que sempre me deram todo o suporte necessário para percorrer essa caminhada. Não somente ao longo destes dois duros anos de mestrado, mas ao longo da minha vida. Nunca pouparam força e energia para que esse momento se tornasse possível. Gostaria também de agradecer minha irmã Caroline por sempre acreditar que eu era capaz; sua fé me fez acreditar mais em mim também.

De maneira alguma poderia deixar de citar minha noiva, Jaqueline, que aguentou pacientemente cada final de semana de estudo e cada jantar que foi trocado por livros, um computador e algumas simulações. Infelizmente, estes não são seus programas favoritos!

Gostaria de agradecer profundamente o professor George Stanescu que foi muito mais que um professor para mim desde os tempos de graduação. Além de todo o conhecimento que me foi ensinado, não posso esquecer todos os acontecimentos de sua vida e histórias incríveis que compartilhou comigo. Jamais esquecerei!

Finalmente gostaria de agradecer ao Centro Acadêmico de Engenharia Mecânica (CAEM), por sempre disponibilizar um espaço para esfriar a cabeça em meio às duras aulas e horas de estudo.

RESUMO

A emissão de vapores de hidrocarbonetos na atmosfera representa uma das fontes importantes de poluição que seguem sem ser controladas. Somado aos problemas ambientais, o impacto econômico gerado por estas emissões é um tema inevitável. Segundo a agência ambiental dos EUA uma perda anual de aproximadamente R\$ 482 milhões é causada pela vaporização de vários hidrocarbonetos e a emissão para atmosfera durante abastecimento dos automóveis de pequeno porte. Além dos fatores ambiental e econômico existe ainda o mais importante problema que é a saúde humana. A contínua exposição a vapores de hidrocarbonetos pode causar diversos danos à saúde. Por exemplo, uma exposição de longo prazo ao benzeno, um dos hidrocarbonetos presentes na gasolina, pode causar alterações na medula óssea, no sangue, nos cromossomos, no sistema imunológico, no sistema nervoso central além de vários tipos de câncer. Visando contribuir para solucionar esse tipo de problema, uma configuração física de um novo dispositivo equipado com Tubo Vortex para remoção por liquefação e / ou solidificação de vapores de hidrocarbonetos de misturas gasosas com ar é apresentado neste trabalho. Um modelo matemático para avaliar a capacidade de remoção de hidrocarbonetos também foi desenvolvido e solucionado numericamente quando considerar a dependência real da pressão de vapor do octano e do benzeno. Com a implementação de um trocador de calor recuperador que realiza o pré-resfriamento da mistura antes de entrar em interação térmica com o fluido frio fornecido pelo Tubo Vortex o potencial de remoção de hidrocarbonetos (octano e benzeno) foi avaliado em 6,2 – 8,0 g de hidrocarboneto/kg de ar comprimido quando os níveis de pressão na entrada do Tubo Vortex são mantidos na faixa de 3 – 7 bar. Pela tarifa convencional da Copel – Subgrupo 3 de R\$ 0,64543/kWh, o custo estimado para o consumo de energia do novo equipamento com Tubo Vortex apresentado no trabalho varia entre R\$ 2,73 e R\$ 3,75/kg de hidrocarboneto removido para os níveis especificados da pressão.

Palavras-chave: remoção de emissões gasosas, benzeno, octano, Tubo Vortex.

ABSTRACT

The emission of hydrocarbon vapors into the atmosphere is one of the major sources of air pollution that follows without being controlled. In addition to environmental problems, the economic impact generated by these emissions is an inevitable theme! According to the US Environmental Protection Agency there is an annual loss of approximately R\$ 482 million caused by vaporization of various hydrocarbons and the emission of these to the atmosphere during refueling of small cars. In addition to the environmental and economic factors, there is also the most important of all the problems that is the human health. The continuous exposure to hydrocarbon vapors can cause various health hazards. For example, a long-term exposure to benzene, one of the hydrocarbons present in gasoline, may cause changes in bone marrow, blood, the chromosomes in the immune system, and the central nervous system in addition to various types of cancer. Aiming to contribute to solve this problem, a physical configuration of a new device equipped with Vortex Tube for removal by liquefaction and / or solidification of hydrocarbon vapors from gas mixtures with air is presented in this paper. A mathematical model for evaluating the capability of this new device for hydrocarbon removal has also been developed and solved numerically when considering the actual dependence of the vapor pressure of octane and benzene. By employing a recovery heat exchanger to perform the pre-cooling of the air – hydrocarbons vapors mixture before it enters into thermal interaction with the cold gas provided by the Vortex Tube, the potential for hydrocarbon (octane and benzene) removal of the new device was numerically evaluated between 6.2 – 8.0 g of hydrocarbons vapors/ kg of compressed air, when the pressure level at the Vortex Tube inlet was maintained in the range 3-7 bar. Taking the conventional charge of the Copel - Subgroup 3 of R\$ 0.64543/ kWh, the estimated operating cost for the new equipment with Vortex Tube presented in this work ranges, for specified pressure levels at the entrance of the Vortex Tube, from R\$ 2.73 to R\$ 3.75/ kg of hydrocarbons vapors removed.

Key-words: gaseous emissions removal, benzene, octane, Vortex Tube.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FUNCIONAMENTO DO TUBO VORTEX	16
FIGURA 2 – PLANTA DE ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO COM DESSORÇÃO POR CORRENTE DE VAPOR D'ÁGUA	19
FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DE SISTEMA BASEADO NO PROCESSO DE ABSORÇÃO FÍSICA	21
FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DE SISTEMA DE SEPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR MEMBRANA SEMIPERMEÁVEL	22
FIGURA 5 - UNIDADE DE ARMAZENAMENTO DE SUBSTÂNCIAS REFRIGERADAS.....	24
FIGURA 6 – SISTEMA PARA A SEPARAÇÃO DE VAPORES DE GÁS DE PETRÓLEO USANDO TUBO VORTEX.....	25
FIGURA 7 – CONFIGURAÇÃO COM PÁS DIRECIONAIS PARA PROMOÇÃO DE MOVIMENTO ROTACIONAL (FIGURA REALIZADA A PARTIR DA PATENTE 1,952,281/ EUA/ 1934).....	26
FIGURA 8 – CONFIGURAÇÃO COM ADMISSÃO TANGENCIAL DO FLUIDO (FIGURA REALIZADA A PARTIR DA PATENTE 1,952,281/ EUA/ 1934).....	27
FIGURA 9 – SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE DE CONTEÚDO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS.....	31
FIGURA 10 – EXTRAÇÃO DE OCTANO DA MISTURA OCTANO/AR. FORA DE ESCALA	33
FIGURA 11 – EXTRAÇÃO DE BENZENO DA MISTURA BENZENO/AR. FORA DE ESCALA	33
FIGURA 12 - SEQUÊNCIA DE CÁLCULO DO ALGORITMO DESENVOLVIDO.....	39
FIGURA 13 – QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO DO SISTEMA EM FUNÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA DE AR SECO ADMITIDO NO CSHE	41
FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NO ESTADO 10, SOBRE A VAZÃO DE AR SECO NA ENTRADA DO CSHE E A DIFERENÇA NA QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO PELO SISTEMA	43
FIGURA 15 – QUANTIDADE DE BENZENO REMOVIDO DO SISTEMA EM FUNÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA DE AR SECO ADMITIDO NO CSHE	43
FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NO ESTADO 10, SOBRE A VAZÃO DE AR SECO NA ENTRADA DO CSHE E A DIFERENÇA NA QUANTIDADE DE BENZENO REMOVIDO PELO SISTEMA	44
FIGURA 17 - DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA AR/BENZENO/OCTANO - FORA DE ESCALA	47
FIGURA 18 - REMOÇÃO DE OCTANO EM MISTURA SIMPLES COM AR E REMOÇÃO DE OCTANO EM MISTURA COM BENZENO E AR	49
FIGURA 19 - REMOÇÃO DE BENZENO EM MISTURA SIMPLES COM AR E REMOÇÃO DE BENZENO EM MISTURA COM OCTANO E AR	49
FIGURA 20 - SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE DE CONTEÚDO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS EM REGIME APRIMORADO.....	51
FIGURA 21 - QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO DO SISTEMA EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE MISTURA NA SEÇÃO 8	53
FIGURA 22 – COMPARAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDA PELO SISTEMA APRIMORADO E O NÃO APRIMORADO.....	54
FIGURA 23 - RELAÇÃO CUSTO X QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO X CUSTO PARA RESFRIAR O SECO.....	55
FIGURA 24 – QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OCTANO E BENZENO NA MISTURA ADMITIDA NO TROCADOR DE CALOR DO LADO FRIO DO TUBO.....	56
FIGURA 25 – DIAGRAMA DE FASES DO OCTANO (C ₈ H ₁₈)	64
FIGURA 26 – DIAGRAMA DE FASES DO BENZENO (C ₆ H ₆)	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS DO OCTANO.....	32
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO–QUÍMICAS DO BENZENO.....	34
TABELA 3 – QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO PELO DISPOSITIVO	42
TABELA 4 - QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO PELO DISPOSITIVO	44
TABELA 5 - QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO PELO DISPOSITIVO	56

LISTA DE SIGLAS

CSHE – Trocador de calor do lado frio do Tubo Vortex (Cold Side Heat Exchanger)

HSHE – Trocador de calor do lado quente do Tubo Vortex (Hot Side Heat Exchanger)

LFL – Low flamability level (Limite inferior de inflamabilidade)

LPG – Gás Liquefeito de Petróleo (Liquefied Petroleum Gas)

NSIT – National Institute of Standards and Technology

PVR – Pressão de Vapor Reid

RHVT – Tubo Vortex (Ranque-Hilsch Vortex Tube)

TCLF – Trocador de Calor do Lado Frio do RHVT

TCLQ – Trocador de Calor do Lado Quente do RHVT

TCR – Trocador de Calor Recuperador

UFL – Up flamability level (Limite superior de inflamabilidade)

VOC – Composto Orgânico Volátil

LISTA DE SÍMBOLOS

- A – Constante específica da substância
- B – Constante específica da substância
- C – Constante específica da substância
- c_{Pa} – Calor específico do ar seco à pressão constante
- c_P – Calor específico à pressão constante
- \dot{E}_w – Exergia física do gás nas saídas do Tubo Vortex
- $(\dot{E}_w)_{rev}$ – Exergia física do gás na entrada no Tubo Vortex
- h_C – Entalpia específica do gás frio na saída do Tubo Vortex
- h_H – Entalpia específica do gás quente na saída do Tubo Vortex
- k – Expoente adiabático
- LFL – Limite inferior de inflamabilidade (Low Flamability Limit)
- \dot{m} – Vazão mássica
- $\bar{m}_{a,max}$ – Vazão mássica adimensional máxima de ar seco que pode ser admitido no CSHE
- $\bar{m}_{a,min}$ – Vazão mássica adimensional mínima de ar seco que pode ser admitido no CSHE
- \dot{m}_a – Vazão mássica de ar seco
- \bar{m}_a – Vazão mássica de ar seco na saída do tanque de combustível adimensionalizada em função da vazão de gás comprimido admitido no Tubo Vortex
- M_{ma} – Massa molar de hidrocarboneto na mistura
- M_{mas} – Massa molar de ar seco na mistura
- \dot{m}_C – Vazão mássica de gás frio na saída do Tubo Vortex
- \dot{m}_{gc} – Vazão mássica de gás comprimido no compressor
- \dot{m}_H – Vazão mássica de gás quente na saída do Tubo Vortex

- P – Pressão
- P_{sat} – Pressão de saturação da substância
- P_{liquid}^s – Pressão da substância na curva de líquido saturado
- P_{solid}^s – Pressão da substância na curva de sólido saturado
- P_t – Pressão da substância no ponto triplo
- R – Constante do gás perfeito
- R_G – Constante de um gás comprimido quando este é assumido gás perfeito
- R_{gc} – Constante universal do gás comprimido pelo compressor
- s – Entropia específica
- s_C – Entropia específica do gás frio na saída do Tubo Vortex
- s_H – Entropia específica do gás quente na saída do Tubo Vortex
- \dot{S}_{ger} – Geração de entropia
- T – Temperatura
- T^* – Temperatura de saturação
- T_0 – Temperatura ambiente
- T_C – Temperatura do gás frio na saída do Tubo Vortex
- \bar{T}_C – Temperatura adimensional do gás frio na saída do Tubo Vortex
- $T_{C,opt}$ – Temperatura do gás frio na saída do Tubo Vortex
- T_H – Temperatura do gás quente na saída do Tubo Vortex
- \bar{T}_H – Temperatura adimensional do gás quente na saída do Tubo Vortex
- $T_{H,opt}$ – Temperatura do gás quente na saída do Tubo Vortex
- T_m – Temperatura de derretimento
- UFL – Limite superior de inflamabilidade (Upper Flamability Limit)
- \dot{W} – Potência mecânica

\dot{W}_{lost} – Exergia destruída

\dot{W}_C – Potência mecânica do compressor

X – Relação entre as temperaturas do gás nas saídas do Tubo Vortex

Y – Fração molar de hidrocarboneto na mistura

LETRAS GREGAS

μ_C – Relação entre a vazão mássica de gás frio e a vazão total de gás admitido no Tubo Vortex

ΔH_m – Entalpia de fusão

η_{II} – Eficiência relativa (fator de utilização) do Tubo Vortex

Π – Fator de compressão do compressor

Ω – Razão entre massa de vapor de hidrocarboneto e massa de ar seco na mistura

Φ – Relação entre a pressão parcial do vapor de hidrocarboneto e a pressão de saturação a temperatura igual à da mistura

ω – Razão entre massa de vapor de hidrocarboneto e massa de ar seco na mistura

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1. ADSORÇÃO	18
1.2. ABSORÇÃO	20
1.3. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	22
1.4. SEPARAÇÃO POR CONDENSAÇÃO	23
1.5. USO DO TUBO VORTEX PARA A RECUPERAÇÃO DE GÁS DE PETRÓLEO	24
CAPÍTULO 2 - TUBO VORTEX	26
CAPÍTULO 3 - SISTEMA COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE DE CONCENTRAÇÃO DE VAPORES DE OCTANO OU DE BENZENO EM MISTURAS COM AR	30
3.1. MODELO FÍSICO DE UM NOVO SISTEMA COM TUBO VORTEX PARA REMOÇÃO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS DE MISTURAS COM AR	30
3.2. MODELO TERMODINÂMICO	34
3.2.1. REGIME DE OPERAÇÃO	35
3.2.2. CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS	37
3.2.3. MÉTODO NUMÉRICO	38
3.2.4. RESULTADOS	40
CAPÍTULO 4 - SISTEMA COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DE VAPORES DE OCTANO E BENZENO EM MISTURAS COM AR	46
4.1. MODELO FÍSICO PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE VAPOR DE BENZENO E OCTANO EM UMA MISTURA COM AR	46
4.2. MODELO MATEMÁTICO PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE VAPOR DE BENZENO E OCTANO EM UMA MISTURA COM AR	48
4.3. RESULTADOS PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE VAPOR DE BENZENO E OCTANO EM UMA MISTURA COM AR	48
4.4. SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA REMOÇÃO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS EM REGIME APRIMORADO	50
4.4.1. MODELO FÍSICO	50
4.4.1. MODELO MATEMÁTICO	52
4.4.2. RESULTADOS	52
5. CONCLUSÕES	57
6. REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE A	63

INTRODUÇÃO

A maior parte das substâncias usadas nas indústrias não é encontrada na natureza em forma pura e por isso, em muitos casos, um processo de separação é necessário para se purificar determinado componente. Conseqüentemente, durante a evolução tecnológica foram desenvolvidos vários métodos de separação de substâncias das mais diversas misturas onde possam ser encontrados na natureza.

A separação de hidrocarbonetos trata de um tema mais específico, porém não diferente. A ausência de uma legislação mais rígida em relação ao controle de emissões de vapores de hidrocarbonetos pode representar um dos motivos da relativa escassez de tecnologias para controle dessas emissões. As tecnologias disponíveis foram adaptadas a partir de métodos de separação já utilizados em outros processos. O fato é que na literatura científica não se apresenta muita informação relativa aos métodos empregados para fins de separação de componentes de misturas gasosas.

Como a emissão de vapores de hidrocarbonetos representa uma das maiores ameaças ambientais que segue sem serem controladas, algumas iniciativas começaram a ser tomadas para reduzir estas emissões. Por exemplo, a falta de tecnologia de separação adequada leva empresas de alguns países europeus a incinerar os vapores de hidrocarbonetos, evitando assim liberá-los na atmosfera sem nenhum tratamento, mas causando danos ao meio ambiente com a emissão de CO₂ e desperdiçando energia.

As características do Tubo Vortex colocam esta tecnologia como uma possível opção para realizar o controle de emissão de vapores de hidrocarbonetos. O Tubo Vortex (Fig. 1) é um dispositivo inteiramente mecânico, construído através da junção de dois tubos de diâmetros diferentes e equipado com uma válvula para controle de vazão na saída do tubo de maior diâmetro. Ar comprimido é injetado tangencialmente no interior destes tubos, forçando um vórtice dentro do dispositivo e gerando dois fluxos de ar: um quente, que deixa o dispositivo pelo tubo de maior diâmetro controlado pela válvula, e um fluxo de ar frio que deixa o dispositivo pelo tubo de menor diâmetro. A capacidade do Tubo Vortex em resfriar um gás utilizando apenas gás comprimido pode representar uma boa opção para substituir os complexos sistemas de refrigeração utilizados atualmente para a separação de hidrocarbonetos por liquefação. Aliado a isso, a capacidade do Tubo Vortex de gerar

simultaneamente ar quente e ar frio coloca-o como uma possível nova solução para aquecimento e/ou resfriamento de ar, limpeza de gases, secagem de gases, separação de misturas, liquefação de gás natural, dentre outras aplicações (COLLINS E LOVELAVE, 1979, KHODORKOV et. al, 2003, KULKARNI e SARDESAI, 2002, POSHERNEV e KHODORKOV, 2004, RATERMAN et al., 2001, TAKAHAMA et al., 1979).

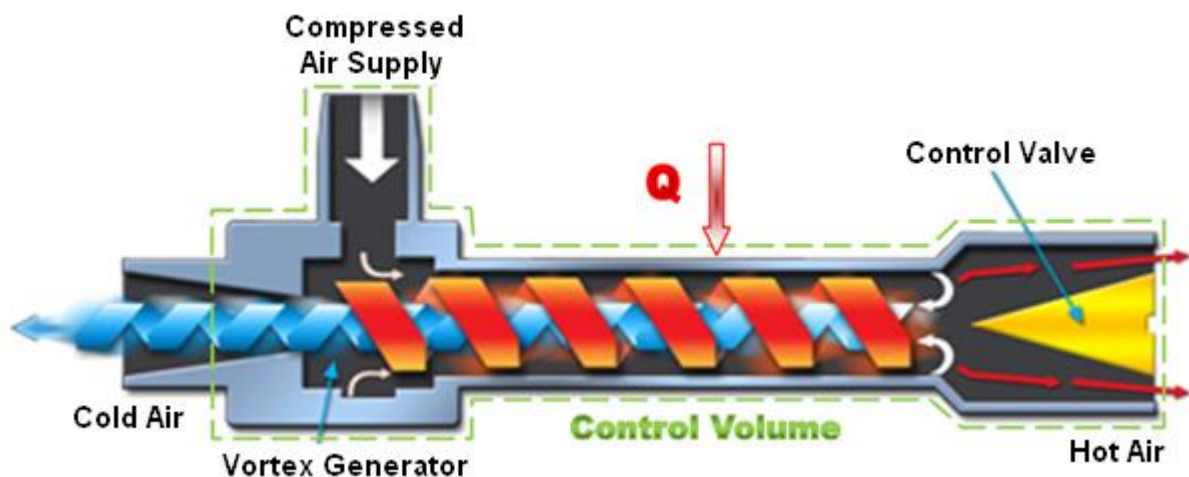


FIGURA 1 – FUNCIONAMENTO DO TUBO VORTEX
 FONTE: LECUMBERRI E LIZARRAGA (2013)

O baixo tempo requerido para entrar em regime permanente de funcionamento, a baixa necessidade manutenção e a ausência de componentes móveis fazem do Tubo Vortex uma opção interessante para desenvolvimento de equipamentos para separação de vapores de hidrocarbonetos.

Visando a remoção efetiva por liquefação de vapores de hidrocarbonetos de misturas gasosas com ar, as temperaturas dessas misturas devem ser reduzidas abaixo das temperaturas dos pontos de orvalho específicos dos hidrocarbonetos visados. Neste trabalho é estudada a viabilidade do emprego da tecnologia do Tubo Vortex para obtenção de temperaturas inferiores aquelas necessárias na extração de vapores de octano e benzeno de misturas com ar.

Uma configuração física de um novo dispositivo equipado com Tubo Vortex para remoção por liquefação e / ou solidificação de vapores de hidrocarbonetos de misturas gasosas com ar é apresentado neste trabalho. Um modelo matemático para avaliar a capacidade de remoção de hidrocarbonetos também foi desenvolvido baseado nas equações de conservação de massa e energia e na segunda lei da

termodinâmica, e solucionado numericamente considerando a dependência real da pressão de vapor do octano e do benzeno respectivamente.

O manuseio de componentes inflamáveis, como os hidrocarbonetos, requer cuidados especiais com os limites de inflamabilidade, que devem ser observados a fim de evitar risco de incêndios ou explosões. Nesta dissertação, além de levar em consideração a questão da inflamabilidade do combustível, pela solução técnica proposta para o controle de concentração de hidrocarbonetos na mistura com ar, tenta-se diminuir ao mínimo possível qualquer risco de acidentes pela inexistência de peças móveis no Tubo Vortex.

CAPITULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A escassez de tecnologias é observada na pequena quantidade de tecnologias disponíveis para realizar a separação de vapores de hidrocarbonetos. Os métodos existentes foram desenvolvidos a partir da derivação de outros processos e apresentam dificuldades para se adequar a extração de vapores de gasolina. Existem 4 processos que são usados na separação de hidrocarbonetos em misturas com ar (CONCAWE, 2002): a adsorção, absorção, separação por membranas e condensação.

1.1. ADSORÇÃO

No processo de adsorção as moléculas de hidrocarbonetos aderem fisicamente aos poros da superfície de um sólido, como por exemplo o carbono ativado (BELEM E VARGAS). Esse método de separação é comumente usado em diversos processos como, por exemplo: a remoção de corantes de misturas, remoção de odores de ambientes, captura de compostos orgânicos voláteis de tintas, filtração de água, dentre outras. Essas características fazem da adsorção um processo sugestivo para a separação de VOCs (Compostos orgânicos voláteis) em misturas com ar. Para isso, é necessário encontrar um adsorvente que tenha afinidade com hidrocarbonetos e seja capaz de reter moléculas destes componentes quando colocado em contato com a mistura. O adsorvente mais usado para estes casos é o carvão ativado, a alta porosidade do carvão aumenta a sua área superficial o que resulta em uma grande área de contato com os adsorvatos (componentes que se unem a superfície do carvão ativado), aumentando a eficiência do processo. O carvão ativado, porém, possui uma capacidade de adsorção limitada, ou seja, perde sua capacidade de adsorção à medida que se satura de adsorvato. Para que o processo seja contínuo é necessário substituir o carvão ativado cada vez que perca sua capacidade de adsorção.

O processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos: físico e químico (KHAN, F. I. e GHOSHAL, A. K., 2000). A adsorção física acontece pelas forças de atração de Van der Waals. Neste caso as ligações intermoleculares entre o componente e a superfície do carvão ativado são fracas, fazendo com que o processo possa ser revertido mais facilmente. Já a adsorção química, como diz o

nome, acontece através de uma reação química entre as moléculas fazendo com que as ligações entre o componente e a superfície do adsorvente sejam muito mais fortes, em função disso a posterior separação do componente e do adsorvedor consome mais energia que na adsorção física.

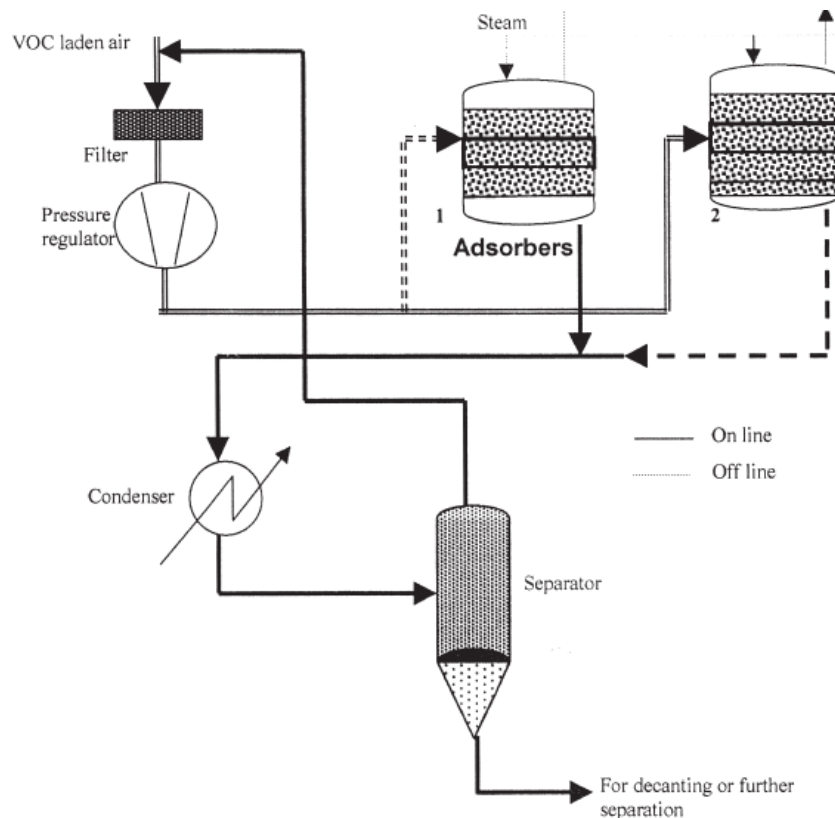


FIGURA 2 – PLANTA DE ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO COM DESSORÇÃO POR CORRENTE DE VAPOR D'ÁGUA
 FONTE: KHAN E GHOSHAL (2000)

O carvão ativado, porém, possui uma capacidade de adsorção limitada, isto, porém, não o torna descartável. O processo de adsorção pode ser revertido para que o componente possa ser retirado da superfície do carvão ativado e reutilizado, processo conhecido como dessorção. A dessorção pode ser realizada de diversas maneiras, dentre as quais as mais utilizadas são as de corrente aquecida de vapor d'água e a de vácuo. Na primeira, o carvão ativado saturado com o componente adsorvido é colocado em contato com uma corrente de vapor d'água aquecido que absorve o componente. Quanto maior a temperatura do carvão ativado, menos hidrocarboneto ele consegue reter. Após a extração, a mistura é enviada a um

condensador onde é realizada a separação do vapor de hidrocarboneto e do vapor d'água. Um modelo de uma planta de separação por adsorção usando carbono ativado com posterior dessorção por corrente de vapor d'água pode ser observado na Fig. 2. Para o método do vácuo, gera-se um ambiente de baixa pressão ao redor do carvão ativado até que o componente seja expulso da superfície do adsorvente. Qualquer que seja o método de dessorção utilizado, sempre será necessária uma geração de energia maior quando se realiza a dessorção de um adsorvente saturado por adsorção química do que um de adsorção física, ou seja, um ambiente de pressão mais reduzida ou um fluxo de vapor d'água com temperatura maior. Após a dessorção o carvão ativado, ou qualquer que seja o adsorvente, pode ser utilizado novamente.

1.2. ABSORÇÃO

A absorção é usada para remover VOC's de correntes de gás através do contato do ar contaminado com um solvente líquido (KHAN, F. I. e GHOSHAL, A. K., 2000). Para que o processo seja factível, é necessário que o solvente utilizado tenha afinidade com os componentes que se deseja extrair. Como os combustíveis fósseis são uma mistura de diversos hidrocarbonetos (dentre outros componentes) em alguns casos é difícil encontrar um solvente que seja eficiente nestes processos de separação.

Vapores de hidrocarbonetos são introduzidos neste processo em uma câmara em contracorrente com o solvente líquido, o vapor de hidrocarboneto é liquefeito e depositado em bandejas que são posicionadas dentro dessa câmara. A transferência de massa que acontece no processo depende, principalmente, da área de contato entre o vapor de hidrocarboneto e o solvente líquido empregado no processo e da diferença de pressão entre o solvente líquido e a pressão de vapor de hidrocarboneto na mistura. Para aumentar a área de contato entre ambos, solvente líquido é injetado dentro da câmara através de um spray. A grande quantidade de gotas geradas aumenta consideravelmente a área de contato, aumentando assim também a taxa de transferência de massa no processo. Essa taxa de transferência de massa também aumenta com a diferença de pressão entre o solvente líquido e a pressão de vapor de hidrocarboneto na mistura. Quanto maior a pressão de vapor (concentração de hidrocarboneto na mistura), maior a taxa de absorção do solvente. Esse fato torna o processo pouco viável para misturas com baixas concentrações de

hidrocarbonetos devido ao tempo necessário para a realização do processo.

A posterior recuperação destes vapores depende do processo de absorção utilizado, existem dois métodos de separação por absorção: a absorção química e a absorção física. O sistema de absorção química é mais simples e compacto que o sistema de absorção física. Na absorção química um solvente reage com o vapor de hidrocarboneto, aumentando a taxa de transferência e o desempenho do sistema. O que depõe contra o método é o fato de que o vapor de hidrocarboneto não pode ser reaproveitado já que após a absorção os hidrocarbonetos reagem com outros componentes do solvente formando outras substâncias. Em função disso a absorção física é mais comumente utilizada para a separação de vapores de hidrocarbonetos, neste caso apesar de mais demorado e complexo, os vapores não reagem com o solvente e podem ser reaproveitados para diversos fins ao término do processo.

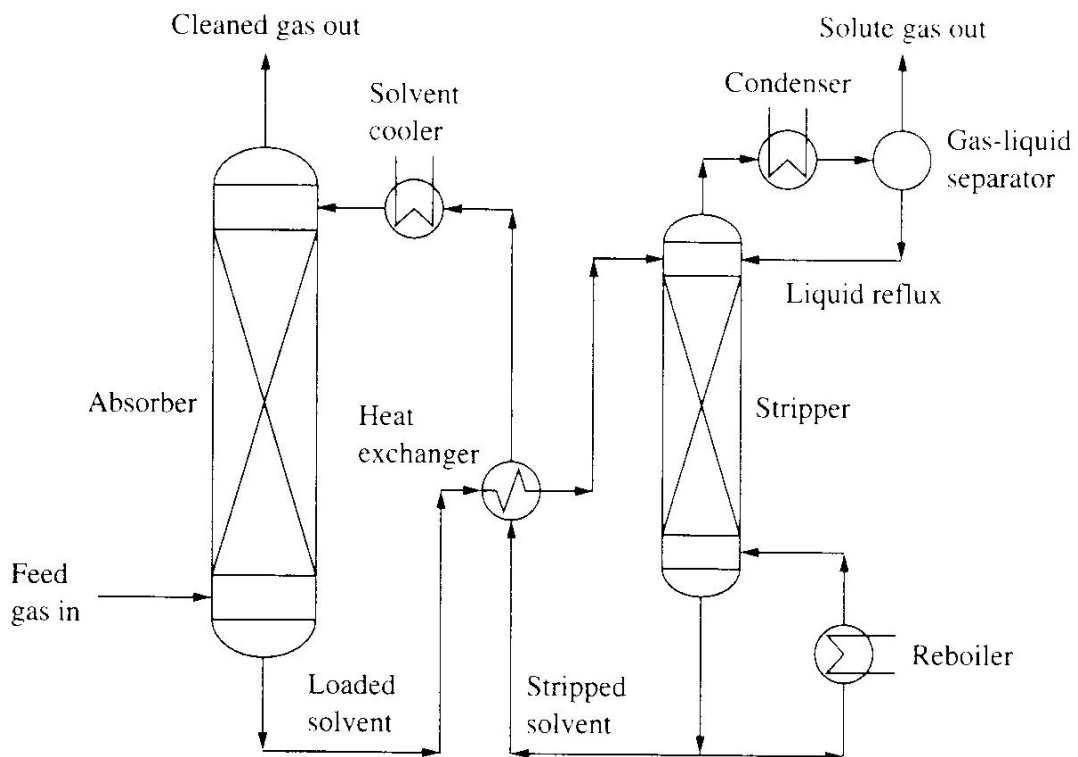


FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DE SISTEMA BASEADO NO PROCESSO DE ABSORÇÃO FÍSICA
 FONTE: CHU (2006)

Os processos de absorção são caracterizados por tempo de configuração de máquina muito grande até que sejam capazes de funcionar da maneira como foi projetado. Isto dificulta sua utilização em sistemas cíclicos uma vez que depois de saturado, o solvente deve ser substituído e o sistema tem que ser reiniciado. Por

outro lado o processo apresenta boa eficiência para sistemas em locais com alta umidade relativa do ar (KHAN, F. I. e GHOSHAL, A. K., 2000). A Fig. 3 ilustra o funcionamento de um sistema de absorção física, onde o hidrocarboneto pode ser recuperado ao final do processo.

1.3. SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O processo de separação por membranas não foi especificamente desenvolvido para a separação de hidrocarbonetos, processos de separação por membranas semipermeáveis são usados há anos para a dessalinização de água do mar (KHAN, F. I. e GHOSHAL, A. K., 2000). O processo de separação de hidrocarbonetos foi desenvolvido a partir de adaptações e do desenvolvimento de novos materiais que possibilitaram a fabricação de membranas com permeabilidade seletiva para hidrocarbonetos. Neste processo a mistura é forçada a passar por uma membrana semipermeável que permite somente a passagem do ar ou do hidrocarboneto.

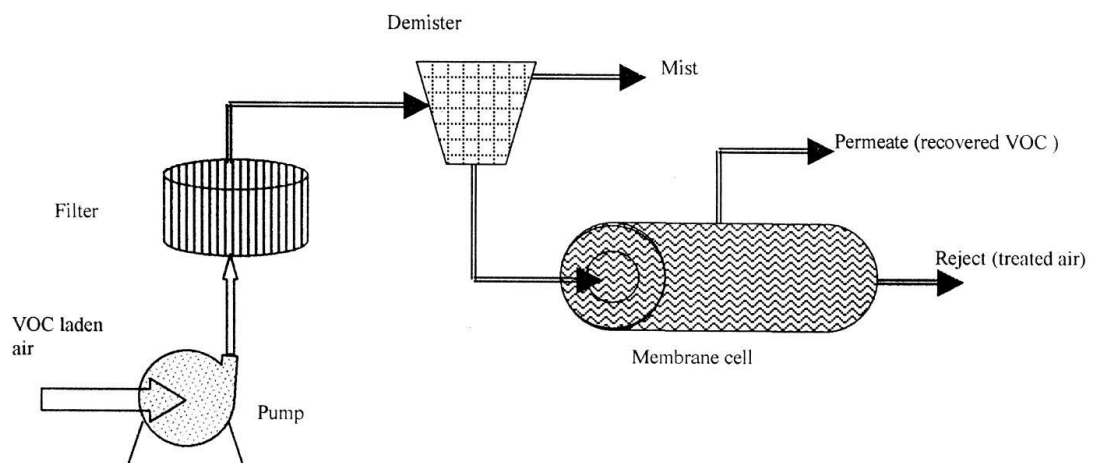


FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DE SISTEMA DE SEPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR MEMBRANA SEMIPERMEÁVEL
 FONTE: KHAN E GHOSHAL (2000)

A eficiência do processo depende das características da membrana (tamanho dos poros e material utilizado na sua fabricação). A passagem da mistura pela membrana é forçada através da criação de uma diferença de potencial elétrico ou, como pode ser observado na Fig. 4, através de um sistema de pressão ou sucção. O material recuperado não passa por nenhum tipo de transformação química ou biológica, o que permite o seu reaproveitamento ao final do processo. Na maioria

dos casos a presença de vapor d'água na mistura não afeta a permeabilidade da membrana, água e hidrocarboneto atravessam a membrana independentemente. Desta maneira, mesmo após a passagem pela membrana o vapor de hidrocarboneto remanescente ainda contém vapor d'água. Apesar da fácil aplicação o processo apresenta algumas desvantagens. A maioria das membranas utilizadas é fabricada a partir de polímeros específicos e difíceis de serem encontrados; isso incorre em um alto custo de fabricação da membrana. A sua curta vida útil também aumenta o custo do processo, a membrana deve ser substituída após alguns anos de uso dependendo da carga de trabalho aplicada, além disso o sistema requer uma manutenção periódica e cuidadosa. A incrustação de líquidos que não permeiam a membrana e a formação de bactérias em função das incrustações são fatores que impedem o seu uso em larga escala e diminuem a sua permeabilidade e eficiência, afetando diretamente a capacidade de separação do sistema. Dependendo dos líquidos presentes na mistura, a composição química da membrana também pode ser alterada prejudicando o processo.

1.4. SEPARAÇÃO POR CONDENSAÇÃO

O processo de separação de hidrocarbonetos por condensação é o mais utilizado e é baseado na redução da temperatura da mistura abaixo da sua temperatura de saturação. A força motriz para a condensação é a sobressaturação, que é conseguido por arrefecimento ou pressurização (ou ambos) da corrente de gás residual (KHAN, F. I. e GHOSHAL, A. K., 2000). Para atingir essas temperaturas são utilizados os sistemas de refrigeração amplamente conhecidos.

Neste processo, o gás refrigerante passa por um trocador de calor e a mistura, que contém hidrocarbonetos na forma de vapor, entra em contato com a superfície externa deste trocador de calor. Através da interação térmica entre os dois componentes a mistura é resfriada até que o hidrocarboneto seja extraído da mistura, porém, nem sempre os gases refrigerantes são capazes de atingir as baixas temperaturas exigidas por alguns hidrocarbonetos. Nestes casos são necessários sistemas com mais de um estágio ou compressores mais potentes, o que aumenta o custo de operação do sistema. Em casos onde temperaturas muito baixas são necessárias, a criogenia se apresenta como uma opção. O nitrogênio líquido tem a capacidade de atingir baixíssimas temperaturas, mas a dificuldade de manuseio e a sua baixa disponibilidade dificultam e encarecem o processo. Além das baixas

temperaturas necessárias, a concentração do hidrocarboneto na mistura também é muito importante, em misturas onde a concentração é muito baixa temperaturas ainda menores são exigidas o que pode inviabilizar o processo.

Um sistema de recuperação de hidrocarbonetos por condensação está instalado no terminal de carga e descarga da PETROBRAS BR Distribuidora, localizado no município de Canoas, Estado do Rio Grande do Sul, e que atende as plataformas de carga de caminhões tanque (ALLGAYER, M. L., 2010). Uma imagem da unidade pode ser observada na Fig. 5.

Apesar de bastante complexo o sistema de recuperação por condensação permite a reutilização do hidrocarboneto sem a necessidade de pós-processamento do combustível, ao contrário do que acontece na adsorção onde a dessorção é necessária.



FIGURA 5 - UNIDADE DE ARMAZENAMENTO DE SUBSTÂNCIAS REFRIGERADAS
FONTE: ALLGAYER (2010)

1.5. USO DO TUBO VORTEX PARA A RECUPERAÇÃO DE GÁS DE PETRÓLEO

Um método para separação de gás de petróleo usando o Tubo Vortex foi apresentado pelo Oil & Gas Journal em 1997. Neste método a mistura é direcionada para dentro do Tubo Vortex por um de seus bocais de alimentação em velocidades que se aproximam a Mach 1. (HADJIK, B., 1997). A expansão do gás dentro do tubo, associada ao seu resfriamento causam a liquefação do hidrocarboneto

presente na mistura. Devido à diferença de densidade entre as substâncias presentes e do vórtice criado dentro do tubo, o hidrocarboneto líquido é forçado a ocupar a periferia da superfície interna do tubo. Pela constante alimentação do tubo com mais mistura, o gás continua se movendo axialmente até deixar o dispositivo. O hidrocarboneto líquido é extraído por coletores posicionados na periferia do tubo, como pode ser observado na figura 6. A separação não é 100% eficiente e ao final uma parcela de gás ainda é extraída junto com o líquido, exigindo a passagem da mistura por um separador para retirar o gás presente. A admissão de componentes líquidos dentro do tubo prejudica seu funcionamento, por isso em regiões que apresentam temperaturas baixas no inverno um pré-aquecedor deve ser instalado na entrada do sistema, a fim de evitar a entrada de líquidos não desejados no tubo. Cálculos realizados apresentam uma capacidade de extração de Gás líquido de petróleo de 8,754 l/h (3,97 kg de gás de petróleo/hora).

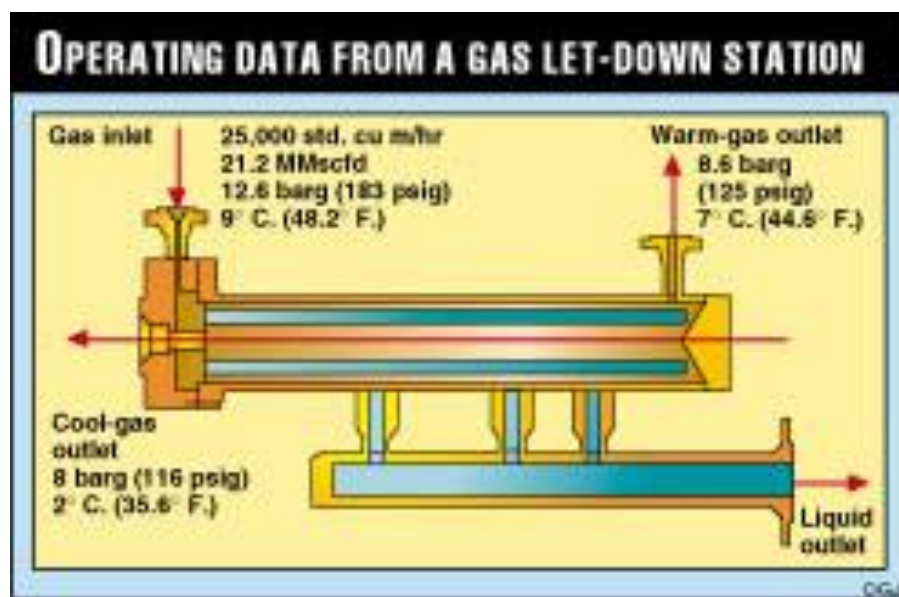


FIGURA 6 – SISTEMA PARA A SEPARAÇÃO DE VAPORES DE GÁS DE PETRÓLEO USANDO TUBO VORTEX

FONTE: HAJDIK et.al (1997)

CAPÍTULO 2 - TUBO VORTEX

Neste capítulo será apresentada a história do Tubo Vortex e as otimizações pelas quais passou até atingir o atual estado da arte além de um referencial bibliográfico sobre os estudos realizados.

Em 1931 o físico e metalúrgico francês Georges Joseph Ranque descobriu o fenômeno hoje chamado de efeito Ranque-Hilsch. Na época Ranque trabalhava em uma siderúrgica em Montlouçon, na parte central da França, e imagina-se que tenha notado o efeito inicialmente em separadores ciclônicos (HASHIM, J. S., 1965). Ele foi o primeiro a apresentar observações sobre a separação de uma corrente de fluido compressível em alta pressão em duas correntes de baixa pressão, uma em alta e outra em baixa temperatura, pela promoção de um movimento rotacional durante o escoamento axial do fluido numa câmara com geometria de corpo de revolução (RANQUE, G. J., 1933). Em 1932 foi concedida ao Ranque uma patente francesa e em 27 de março de 1934 a Patente No. 1,952,281 registrada nos Estados Unidos para proteger o seu “método e aparelho para obtenção de um fluido pressurizado de duas correntes de fluido em temperaturas diferentes” (RANQUE, G. J., 1934).

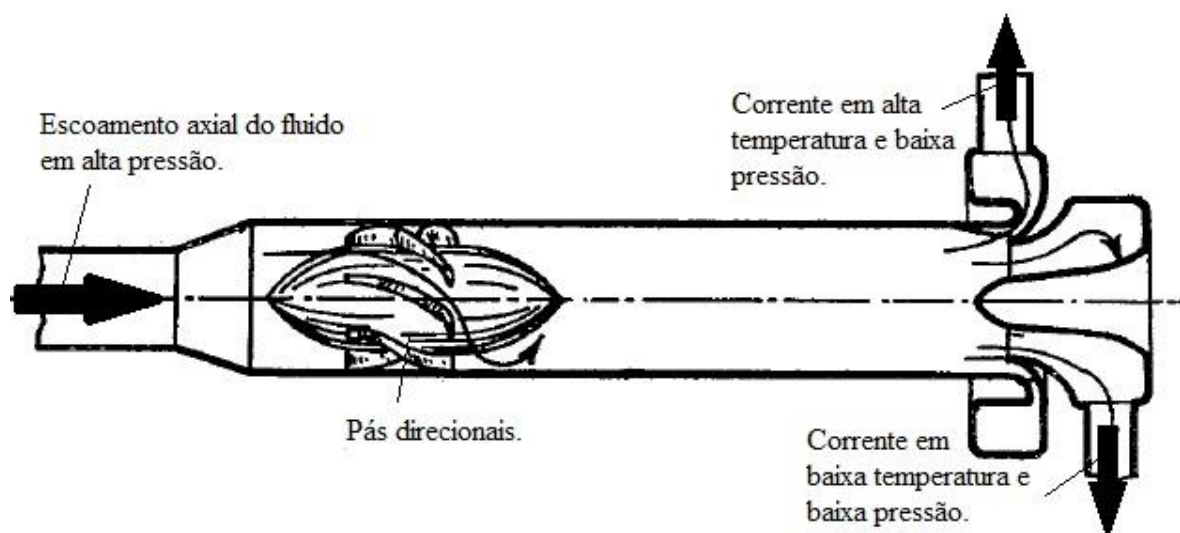


Figura 7 – CONFIGURAÇÃO COM PÁS DIRECIONAIS PARA PROMOÇÃO DE MOVIMENTO ROTACIONAL (FIGURA REALIZADA A PARTIR DA PATENTE 1,952,281/ EUA/ 1934).

Nos aparelhos patenteados por Ranque a promoção do movimento rotacional do fluido pode dar-se por qualquer meio, inclusive através de pás direcionais como mostrado na Fig. 7, e não somente pela admissão tangencial do fluido em alta pressão numa câmara com geometria de corpo de revolução (Fig. 8). Com desenho otimizado pelo físico Rudolf Hilsch, o arranjo mostrado na Fig. 8, patentado por Ranque, passou a ser chamado de “Tubo Vortex” e foi amplamente divulgado devido a um trabalho publicado em 1947 (HILSCH, R., 1947). Neste trabalho Hilsch se propunha otimizar a geometria do Tubo Vortex para maximizar o efeito frigorífico e determinar a maior eficiência possível do equipamento.

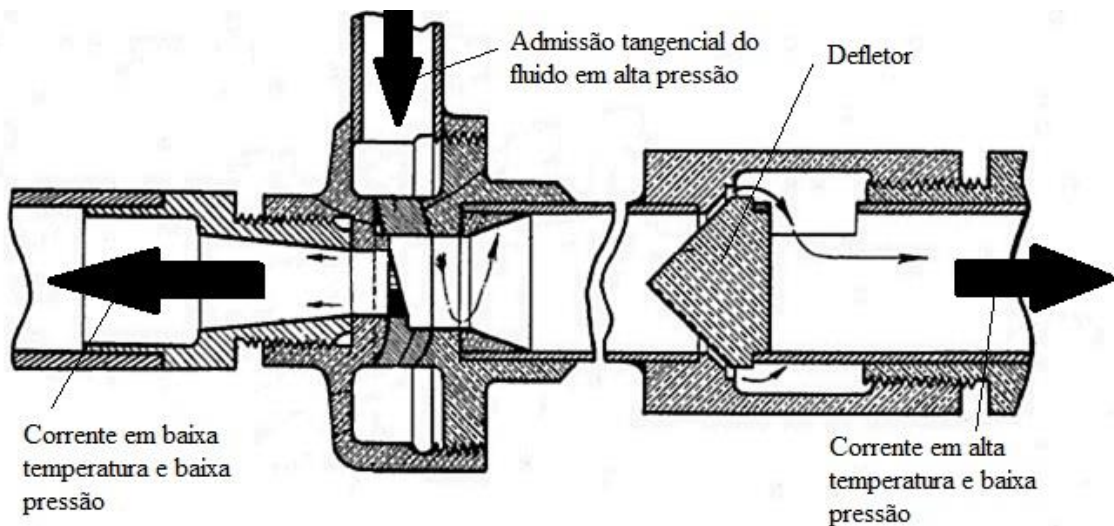


Figura 8 – CONFIGURAÇÃO COM ADMISSÃO TANGENCIAL DO FLUIDO (FIGURA REALIZADA A PARTIR DA PATENTE 1,952,281/ EUA/ 1934).

Desenvolvida com base nos dados experimentais de Hilsch e apresentada por Fulton (FULTON, C. D., 1950) em 1950, a primeira avaliação da eficiência exérgica do Tubo Vortex utilizado com fins de refrigeração é taxativa com relação à viabilidade da tecnologia na época. Pensando em condicionadores de ar automotivos removendo 7000 Btu/h ou em refrigeradores domésticos de 400 Btu/h, Fulton afirmara de maneira categórica que com menos de 1% de eficiência exérgica o Tubo Vortex seria inviável para essas aplicações.

Apesar de ser patentado inicialmente para separação energética objetivando obtenção da menor temperatura fria ou maior efeito frigorífico, no início dos anos 50 o Tubo Vortex começou a ser empregado também para separação de espécies químicas de misturas gasosas com vista na produção de isótopos radioativos

(STONE, W. S., e LOVE, T. A., 1950; BORNKESSEL, K., e PILOT, J., 1962; BECKER, E. W., 1969). Linderstrøm-Lang, em uma excelente revisão em 1971 sobre o estado da arte da tecnologia do Tubo Vortex (LINDERSTRØM-LANG, C. U. 1971), considera o alemão H. R. von Trautenberg o primeiro a notar durante Segunda Guerra Mundial o potencial do Tubo Vortex para separação de espécies químicas de misturas gasosas. Resultados de vários estudos foram publicados sobre uso do Tubo Vortex para separar misturas binárias formadas de: oxigênio e nitrogênio, dióxido de carbono e hélio e dióxido de carbono e ar (LINDERSTRØM-LANG, C. U. 1967). Comprovado na prática o efeito de separação de componentes de uma mistura gasosa, considerou-se a mesma possibilidade para um combustível nuclear gasoso e desenvolveu-se apoiado nisso o conceito de foguete movido à energia nuclear (WESTLEY, R. 1954; DOBRATZ, B. M. 1964). Uma vez separados, os isótopos radioativos seriam mantidos concentrados em uma câmara cilíndrica dentro de um Tubo Vortex. Aquecido pela energia liberada no processo de fissão, outro fluido de trabalho que atravessaria a câmara cilíndrica rica em isótopos dentro de um Tubo Vortex escoando na região central da coluna de gás em movimento rotacional, deixaria o Tubo Vortex através de um bocal Laval em regime supersônico realizando a propulsão.

Considerado por Gao como uma alternativa interessante em relação aos equipamentos frigoríficos comerciais existentes, mais de meio século após sua descoberta, numa época de intensas buscas para novas tecnologias de baixo custo e impacto ambiental reduzido, o hoje quase unanimemente chamado de Tubo Vortex Ranque-Hilsch (TVRH) apresenta várias vantagens a seu favor como: simplicidade construtiva, não possui componentes em movimento, utiliza energia elétrica somente do compressor, não precisa desenvolver reações químicas, tamanho reduzido e leve, baixo custo, praticamente sem necessidade de manutenção, chega rapidamente ao regime permanente de funcionamento, vida útil longa e de regulagem fácil em relação à temperatura do gás resfriado (GAO, C. 2005). Quando sua configuração compacta, alta confiabilidade e custo reduzido são mais importantes que sua eficiência, apesar de funcionar com alto nível de ruído e precisar de gás pressurizado para seu funcionamento, o TVRH acaba sendo uma excelente opção para aquecimento e/ou resfriamento de gases, para limpeza e secagem de gases, separação de espécies químicas de misturas gasosas, liquefação de gás natural entre outras (KHODORKOV, L., POSHERNEV, N.V. e

ZHIDKOV, M.A. 2003; MARSHALL, J. 1977; RUSSIA PATENT No. 2202078 C2. 2003).

Reunindo informações de um grande número de trabalhos científicos, Gao apresentou em 2005 na sua tese desenvolvida junto ao Grupo de Temperaturas Criogênicas da Universidade Tecnológica de Eindhoven, Netherlands, uma revisão muito boa sobre o desenvolvimento experimental e a pesquisa teórica do TVRH (GAO, C., 2005). Resultados de pesquisas experimentais com diversos tipos de fluidos de trabalho apresentam desempenho de diversos TVRH para processamento de vapor d'água (TAKAHAMA, H., KAWAMURA, H., KATO, S. e YOKOSAWA, H. 1979), propano bifásico (COLLINS, R.L. e LOVELACE, R.B. 1979), misturas de oxigênio e nitrogênio, dióxido de carbono e hélio, dióxido de carbono e ar (LINDERSTRØM-LANG, C. U. 1967), captura e separação de dióxido de carbono (RATERMAN, K.T. et al. 2001), aumento de concentração de metano (KULKARNI, M.R. e SARDESAI, C.R. 2002) e liquefação de gás natural (POSHERNEV, N.V. e KHODORKOV, I.L. 2004). Digna de ser mencionada aqui, é a comprovação prática de Balmer (BALMER, R.T. 1988) sobre o funcionamento de TVRH não somente com fluidos de trabalho em fase gasosa como também em fase líquida.

O presente trabalho pretende demonstrar a viabilidade da utilização do Tubo Vortex como uma opção mais simples para a remoção de vapores de hidrocarbonetos em misturas com ar através da separação por condensação. Além de não utilizar nenhuma substância prejudicial ao meio ambiente e ter um papel econômico importante ao reduzir o desperdício, o controle da emissão de vapores preserva tanto o ambiente quanto a saúde dos que tem contato direto com os vapores.

CAPÍTULO 3 - SISTEMA COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE DE CONCENTRAÇÃO DE VAPORES DE OCTANO OU DE BENZENO EM MISTURAS COM AR

Para que vapor de hidrocarboneto seja fisicamente removido de uma mistura com ar através de um processo de condensação é necessário reduzir a temperatura abaixo da temperatura de saturação. Neste capítulo será apresentada a proposta de um dispositivo para remover vapores de hidrocarbonetos em uma mistura com ar e modelo matemático utilizado para calcular a capacidade do sistema em remover vapores de hidrocarbonetos de uma mistura com ar.

3.1 MODELO FÍSICO DE UM NOVO SISTEMA COM TUBO VORTEX PARA REMOÇÃO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS DE MISTURAS COM AR

A Fig. 9 apresenta a sequência de componentes necessários para realizar a separação de vapores de hidrocarbonetos, na parte central da figura pode ser observado o Tubo Vortex que recebe uma corrente de gás pressurizado no estado termodinâmico 1, que consiste em ar atmosférico comprimido pelo compressor e resfriado pelo Chiller para atingir tais condições. O Tubo Vortex divide essa corrente de ar em duas correntes com pressão atmosférica, uma fria, com temperatura menor que a ambiente no estado 2 e uma quente, com temperatura maior que a atmosférica no estado 3.

O ar com alta concentração de hidrocarboneto é succionado do tanque de combustível através de um ventilador e é levado para o volume de controle chamado de CSHE (Trocador de calor do lado frio do tubo), onde através da interação térmica com o ar frio proveniente do Tubo Vortex, é resfriado abaixo da sua temperatura de orvalho expulsando hidrocarboneto pela seção 9 do mesmo volume de controle. Ao final do processo de extração a mistura, agora pobre em hidrocarboneto com as condições termodinâmicas expostas na seção 9, é levada ao volume de controle HSHE (Trocador de calor do lado frio do tubo) onde rouba energia do ar quente proveniente do tubo Vortex e é aquecida até atingir a temperatura mais próxima possível da qual foi retirada do tanque de maneira a diminuir a entropia gerada no processo.

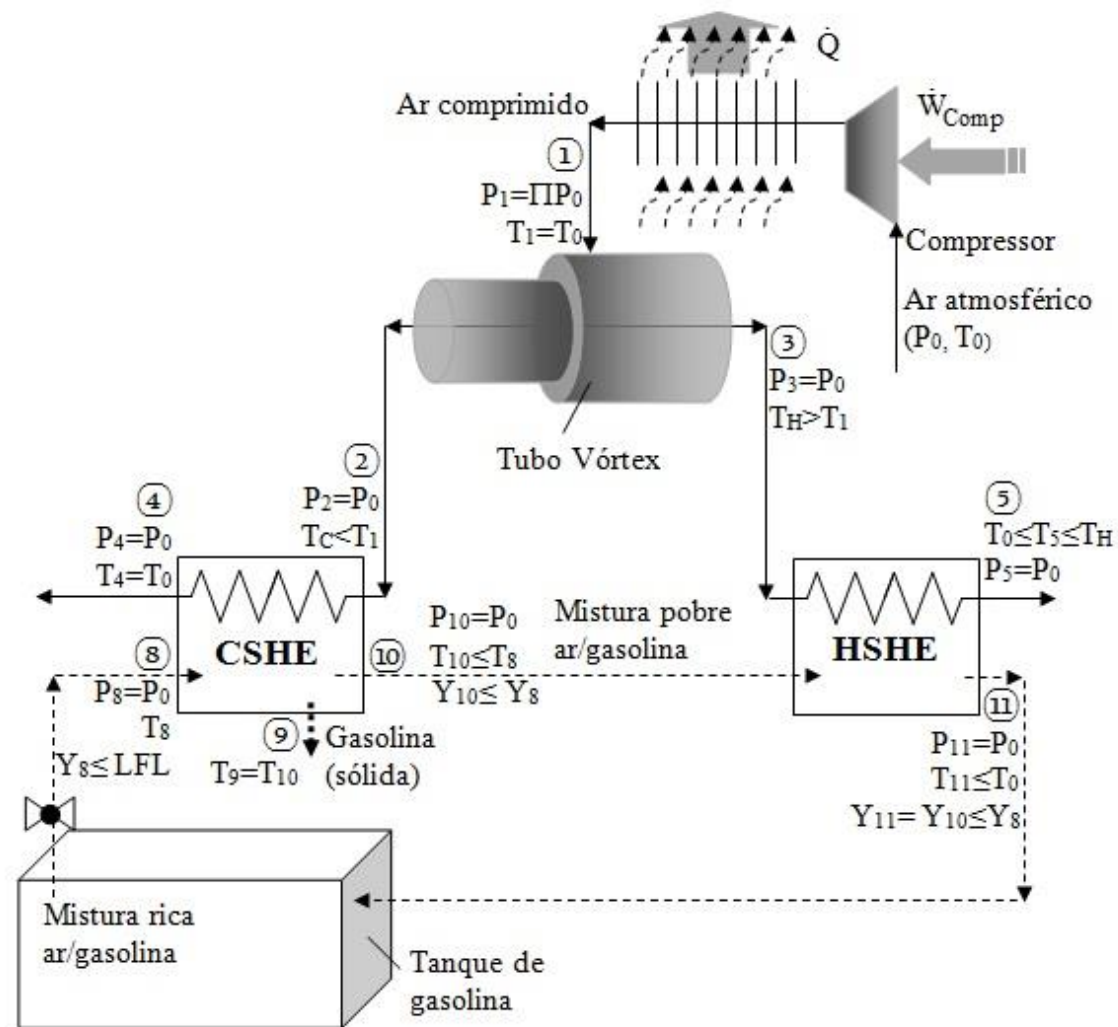


FIGURA 9 – SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE DE CONTEÚDO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS

O objetivo é a otimização o regime de operação do Tubo Vortex, a fim de encontrar a capacidade máxima de remover hidrocarboneto do ar quando atravessa o volume de controle CSHE. A variável de controle utilizada para definir o ponto ótimo de operação é representada pela relação entre a vazão mássica de gás que sai pelo lado frio do tubo e a vazão mássica total de ar admitida no mesmo ($\mu_C = \dot{m}_2 / \dot{m}_1$).

A gasolina é uma substância composta de centenas de hidrocarbonetos onde sem dúvida o octano é um dos componentes presentes em maior quantidade e também um dos mais importantes, tal que a qualidade da gasolina é frequentemente descrita em função da sua octanagem. Desta maneira a construção do diagrama de fases do octano é imprescindível compreender o seu comportamento durante o processo. Tal comportamento pode ser observado na Fig. 10. Ao atingir as condições do ponto B a mistura é levada ao trocador de calor CSHE, onde é resfriada a pressão constante. A fim de evitar a área de inflamabilidade do diagrama, o ponto B é posicionado a uma pressão de vapor 20% abaixo do seu limite inferior de inflamabilidade. Quando a temperatura da mistura atingir a temperatura do ponto C, octano líquido começa a ser formado nas paredes do trocador do calor, diminuindo a sua concentração na mistura. Quanto menor a temperatura da mistura pobre em hidrocarboneto na saída do CSHE, menor a temperatura e pressão de vapor no ponto D, e conseqüentemente, maior a quantidade de octano extraído. Quando a temperatura e a pressão de vapor do octano forem iguais as do ponto D, a mistura será aquecida isobaricamente através da sua interação térmica com o ar quente proveniente do tubo no volume de controle HSHE. As propriedades do octano são apresentadas na tabela 1.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
A	5,2012	K	CARRUTH e KOBAYASHI, 1973
B	1936,281	K	CARRUTH e KOBAYASHI, 1973
C	-20,143	K	CARRUTH e KOBAYASHI, 1973
Entalpia de fusão	21,8	kJ/mol	MONDIEIG et al., 2004
R - constante universal dos gases	8,3143	J/(mol.K)	NSIT
Temperatura de derretimento	-57,15	°C	NSIT
Peso molecular	114,2285	g/mol	NSIT
LFL	1,2	%	MATHESON, 2001
UFL	6,8	%	MATHESON, 2001

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS DO OCTANO.

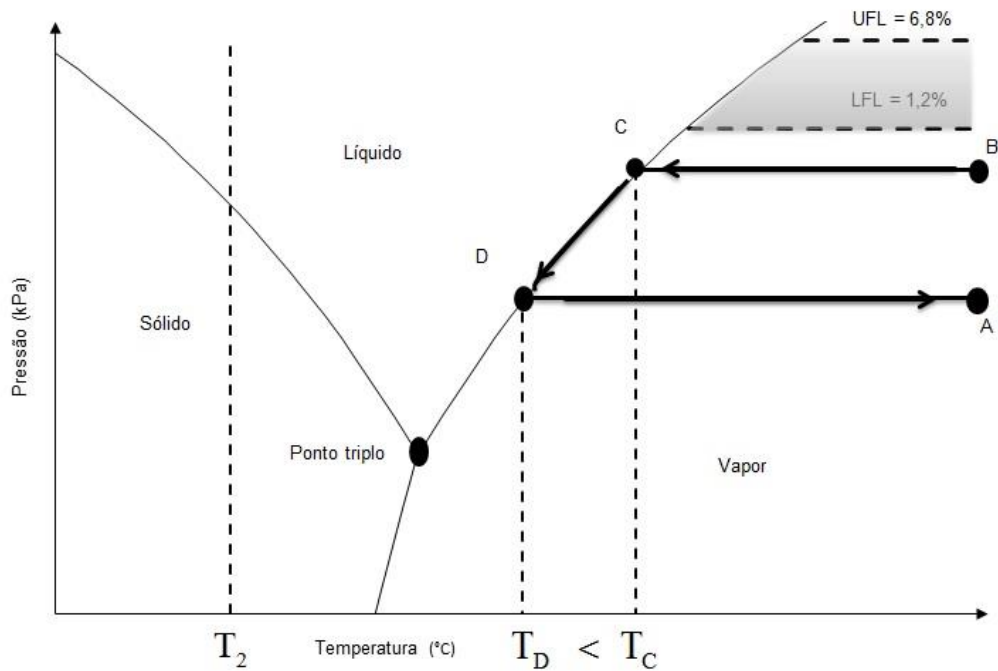


FIGURA 10 – EXTRAÇÃO DE OCTANO DA MISTURA OCTANO/AR. FORA DE ESCALA

Assim como o octano, o benzeno é outro componente importante da gasolina. Conhecidamente cancerígeno, pode representar uma grande ameaça à saúde daqueles que possuem contato direto e frequente com combustíveis.

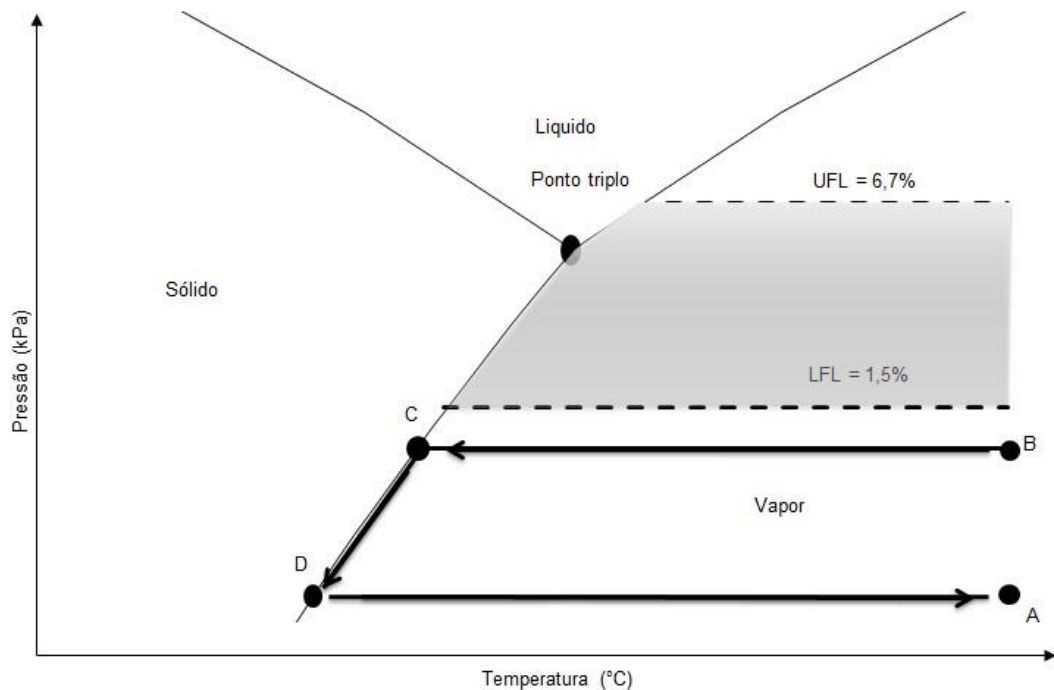


FIGURA 11 – EXTRAÇÃO DE BENZENO DA MISTURA BENZENO/AR. FORA DE ESCALA

Conforme observado na Fig. 11, apesar de passar por um processo similar, o

benzeno apresenta um comportamento diferente do octano, pois o seu ponto triplo se encontra a uma pressão de vapor maior que o seu limite inferior de inflamabilidade. A fim de evitar os limites de inflamabilidade do benzeno, a extração do hidrocarboneto deve ocorrer a uma pressão de vapor menor que a do seu ponto triplo. Como a mistura é resfriada a pressão constante, o benzeno atingirá a curva de sólido saturado do diagrama, apresentando a formação de benzeno sólido nas paredes do trocador de calor. Evento conhecido como de-sublimação. As propriedades do benzeno são apresentadas na tabela 2.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
A	4,01814	K	WILLIAMHAM et al., 1945
B	20,143	K	WILLIAMHAM et al., 1945
C	-53,226	K	WILLIAMHAM et al., 1945
Entalpia de fusão	9900	J/mol	ZIEGLER e ANDREWS, 1942
R - constante universal dos gases	8,3143	J/(mol.K)	NSIT
Temperatura de derretimento	5,35	C	NSIT
Peso molecular	78,1118	g/mol	NSIT
LFL	1,5	%	USA, 2001
UFL	6,7	%	USA, 2001

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZENO.

3.2. MODELO TERMODINÂMICO

O modelo matemático empregado é derivado a partir das equações de conservação de massa, energia e da segunda lei da termodinâmica aplicada aos volumes de controle Tubo Vortex e CSHE (Trocador de calor do lado Frio) da Fig. 9 e dividido em duas partes. Na primeira, a aplicação dessas equações no volume de controle chamado “Tubo Vortex”, resulta em uma função capaz de calcular o regime de operação do Tubo Vortex (μ_C que é a relação entre a vazão mássica de ar frio que deixa o tubo e a vazão mássica de ar comprimido admitido, $T_C = T_2$ que é a temperatura do ar frio na saída de menor diâmetro do Tubo Vortex e $T_H = T_3$ que é a temperatura do ar quente na saída de maior diâmetro). Conforme apresentado na seção 3.2.1. Regime de operação. Em seguida é realizada a análise da quantidade de combustível removido da mistura. Realizando o balanço de energia para o volume de controle CSHE, é possível calcular a quantidade de hidrocarboneto

extraído no CSHE (Trocador de calor do lado frio do tubo) a partir da vazão mássica de ar seco admitida no trocador de calor. Conforme pode ser observado na seção 3.2.2. Controle da concentração de vapores de hidrocarbonetos.

O modelo avalia a temperatura e as razões entre massa de vapor de hidrocarboneto e massa de ar seco na mistura em cada uma de suas seções. Para isso são consideradas as seguintes hipóteses:

- Regime permanente de funcionamento.
- Equilíbrio termodinâmico instantâneo entre o ar seco e o vapor de hidrocarboneto.
- Todos os escoamentos são considerados isobáricos.
- As perdas de calor são consideradas desprezíveis.
- O modelo de Dalton é usado para calcular as propriedades de cada um dos componentes na mistura de ar seco e vapor de hidrocarboneto.

A solução numérica foi desenvolvida para determinar a capacidade de remoção de combustível da mistura e calcular as temperaturas do lado frio e do lado quente do Tubo Vortex.

3.2.1. REGIME DE OPERAÇÃO

Assumindo operação em regime permanente e desconsiderando a variação de energia potencial e energia cinética do gás que passa pelo Tubo Vortex, o modelo termodinâmico é representado pelas equações de conservação de massa, de energia e pela segunda lei da termodinâmica:

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_C - \dot{m}_H = 0 \quad (3.1)$$

$$\dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_C h_C - \dot{m}_H h_H = 0 \quad (3.2)$$

$$\dot{m}_1 s_1 - \dot{m}_C s_C - \dot{m}_H s_H + \dot{S}_{ger} = 0 \quad (3.3)$$

Onde \dot{m}_1 , $\dot{m}_2 = \dot{m}_C$ e $\dot{m}_3 = \dot{m}_H$ representam, respectivamente, a vazão mássica de gás comprimido na entrada do Tubo Vortex, a vazão mássica de gás frio e a de gás quente que deixam o tubo. Nas equações (3.2) e (3.3) h e s representam a entalpia e entropia específica do gás comprimido, e $\dot{S}_{ger} \geq 0$ é a geração de entropia

no processo.

A eficiência relativa η_{II} , ou o fator de utilização (BEJAN, 1997), Eq. 3.4, do TVRH é escolhido baseado em resultados experimentais já publicados (FARZANEH-GORD e KARGARAN, 2010). Como o processo todo acontece sem a ocorrência de reações químicas, η_{II} é calculado considerando apenas a exergia física do gás comprimido $(\dot{E}_w)_{rev} = \dot{m}_1 R_G T_1 \ln(P_1/P_2)$.

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}_w}{(\dot{E}_w)_{rev}} = 1 - \frac{T_0 \dot{S}_{ger}}{\dot{m}_1 R_G T_1 \ln(\Pi)} \quad (3.4)$$

Onde $\dot{W}_{lost} = T_0 \dot{S}_{ger}$ representa a taxa de exergia perdida, R_G é a constante do gás comprimido quando este é assumido gás perfeito, $T_0 = T_1$ são as temperaturas do ambiente e do gás comprimido na entrada do Tubo Vortex. P_1 e $P_2 = P_0$ representam as pressões do ar comprimido na entrada do Tubo Vortex e do ar na saída do lado frio do tubo respectivamente.

A equação (3.1) é válida, desde que a relação entre a vazão mássica de ar frio e a vazão mássica total do ar que entra no tubo, μ_C , seja usada como uma variável de controle, e considerando que $\dot{m}_3 / \dot{m}_1 = (1 - \mu_C)$. Desta maneira substituindo μ_C nas equações (3.2), (3.3) e reescrevendo (3.4):

$$(h_1 - h_3) - \mu_C (h_2 - h_3) = 0 \quad (3.5)$$

$$(s_1 - s_3) - \mu_C (s_2 - s_3) + \frac{\dot{S}_{ger}}{\dot{m}_1} = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{\dot{S}_{ger}}{\dot{m}_1} = (1 - \eta_{II}) R_G \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (3.7)$$

Considerando a relação dada pela equação (3.7), $dh = c_p dT$, $ds = c_p dT / T - R_G dP / P$ e $\mu_C = \dot{m}_2 / \dot{m}_1$, pode-se reescrever (3.5) e (3.6) como:

$$\mu_C \bar{T}_C + (1 - \mu_C) \bar{T}_H = 1 \quad (3.8)$$

$$\mu_C \ln \bar{T}_C + (1 - \mu_C) \ln \bar{T}_H = \frac{(1 - k) \ln(\Pi) \eta_{II}}{k} \quad (3.9)$$

Onde as temperaturas adimensionais $\bar{T}_C = \bar{T}_2$ e $\bar{T}_H = \bar{T}_3$ são calculadas baseadas em $\bar{T} = T/T_0$, k é o expoente adiabático do gás comprimido e $\Pi = P_1/P_2 = P_1/P_3$. Dividindo (3.8) por (3.9), realizando as devidas simplificações e substituindo $X = \bar{T}_C/\bar{T}_H$ tem-se:

$$X - \frac{1}{\mu_C} \Pi^{\frac{k-1}{k} \eta_{II}} X^{\mu_C} + \frac{1 - \mu_C}{\mu_C} = 0 \quad (3.10)$$

Dividindo a equação (3.8) por \bar{T}_H e substituindo $X = \bar{T}_C/\bar{T}_H$, encontra-se:

$$\bar{T}_H = \frac{1}{1 - \mu_C + X \mu_C} \quad (3.11)$$

Com um sistema de equações algébricas: (3.10), (3.11) e $X = \bar{T}_C/\bar{T}_H$ são calculadas as temperaturas adimensionais \bar{T}_C e \bar{T}_H em função do regime de operação do Tubo Vortex (μ_C , η_{II}), das características funcionais do compressor e da natureza do gás comprimido (k). O valor numérico do μ_C é determinado por tentativa e erro de acordo com a temperatura necessária no lado frio do Tubo Vortex para que a mistura seja resfriada abaixo da temperatura do ponto de orvalho do hidrocarboneto.

3.2.2. CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS

Após calcular a temperatura do ar nas seções quente e fria do Tubo Vortex, os balanço de massa, energia e segunda lei da termodinâmica podem ser aplicados aos demais volumes de controle do sistema para dimensionar a quantidade de combustível que pode ser removida da mistura, e as propriedades da mistura pobre em combustível antes de retornar ao tanque.

Para fisicamente remover combustível da mistura, a temperatura na seção 10

da Fig. 9 deve ser reduzida abaixo da temperatura de saturação do hidrocarboneto. Baseado nisso, deve-se determinar a concentração de combustível Ω_{10} na mistura para a temperatura T_{10} .

$$\Omega_{10} = 3.9438 \Phi_{10} P_{sat,octane}(T_{10}) / [P_{10} - \Phi_{10} P_{sat,octane}(T_{10})] \quad (3.12)$$

Aplicando o balanço de energia no volume de controle CSHE da Fig. 9, é possível calcular a vazão mássica adimensional de ar seco $\bar{m}_a = \dot{m}_{a,8} / \dot{m}_1$ que pode ser processada quando $T_2 = T_{C,opt}$, $T_4 = T_8 = T_0$.

$$\bar{m}_a = \frac{\mu_C c_p (T_0 - T_{C,opt})}{c_{Pa} (T_0 - T_{10}) + (\Omega_8 h_{octane,8} - \Omega_{10} h_{octane,10}) - (\Omega_8 - \Omega_{10}) h_{octane,9}} \quad (3.13)$$

Em que c_p e $c_{Pa} = 1.0035 \text{ kJ/kgK}$ são os calores específicos à pressão constante do gás que expande no Tubo Vortex e do ar, respectivamente. A vazão mássica de combustível é calculada em cada estado baseado na definição $\Omega = \dot{m}_{octane} / \dot{m}_a = 3.936Y$, onde $Y = V_{octane} / V_{air}$ e as entalpias específicas do combustível e do ar comprimido são calculadas através de $h = c_p T$. A aproximação das propriedades de vapor saturado é usada para calcular as entalpias específicas do vapor do combustível (BEJAN, 1997).

3.2.3. MÉTODO NUMÉRICO

O modelo numérico desenvolvido resolve a Eq. 3.10 pelo método da bissecção para $0 < X < 1$ e calcula a temperatura dos fluxos de ar quente e frio nas seções 2 e 3 do Tubo Vortex a partir do regime de operação μ_C , conforme Fig. 9. Em seguida, através do balanço de energia realizado no trocador de calor do lado frio do tubo (CSHE), é calculada a concentração de hidrocarboneto na entrada e na saída do volume de controle o que permite calcular a quantidade de gasolina removida no dispositivo. A sequência de cálculos realizada pode ser observada na Fig. 12.

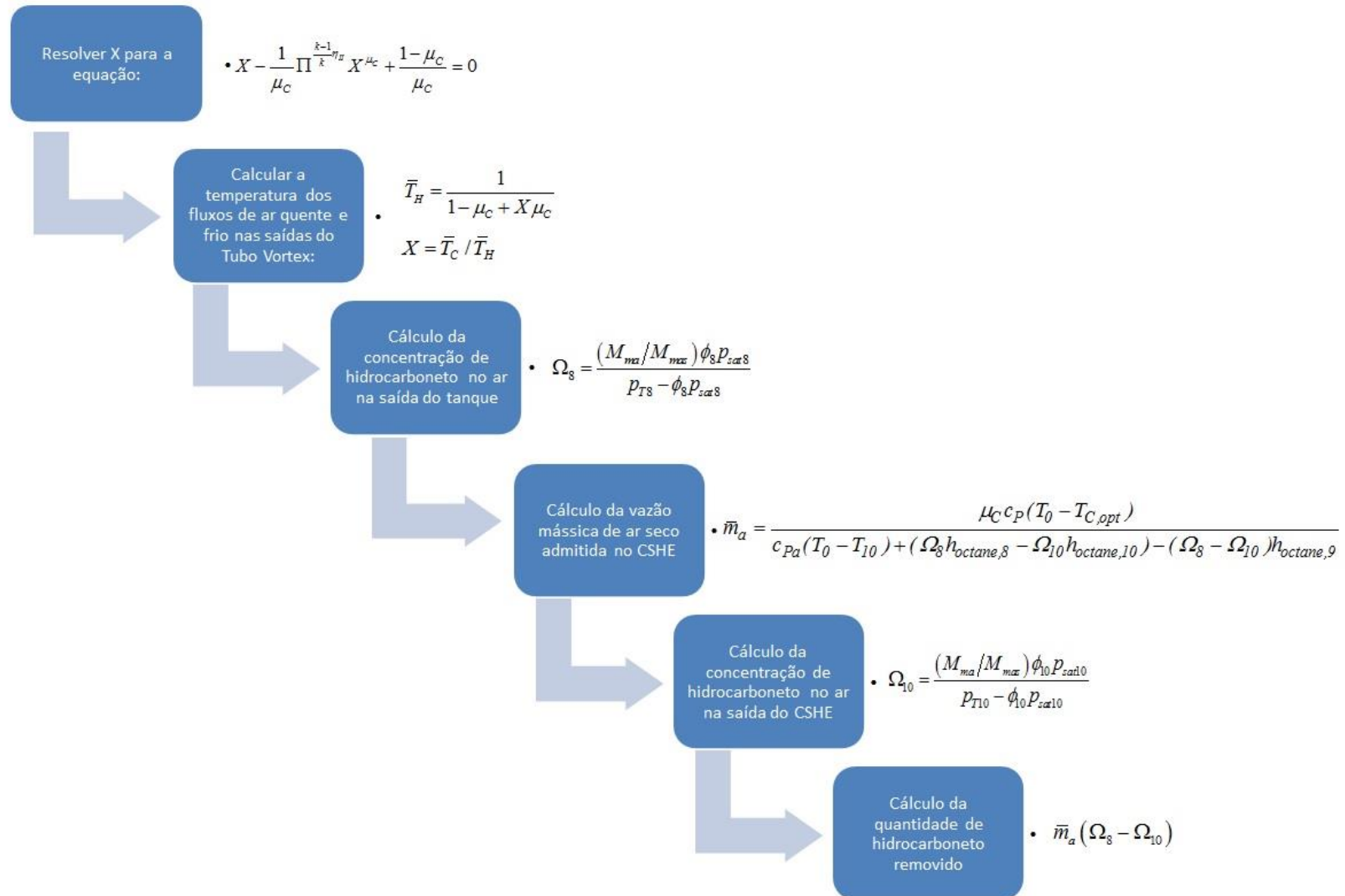


FIGURA 12 - SEQUÊNCIA DE CÁLCULO DO ALGORITMO DESENVOLVIDO

3.2.4. RESULTADOS

Conforme observado na Eq. 3.10, a temperatura do ar nas seções 2 e 3 do dispositivo dependem, dentre outros fatores, do regime de funcionamento do Tubo Vortex (μ_c) e da pressão $P_1 = \Pi P_0$ do ar quando admitido no tubo. Desta maneira o cálculo da vazão mássica de mistura admitida no volume de controle CSHE e a quantidade de combustível extraído na seção 9 (Fig. 9) foram realizados para compressores de 3, 5 e 7 bar. A eficiência Isoentrópica do compressor foi mantida constante e igual a 0,98, a eficiência relativa do Tubo Vortex η_{II} é considerada igual a 0,01, baseado em resultados experimentais já publicados (FARZANEH-GORD e KARGARAN, 2010).

No capítulo 3 pôde ser observada que o combustível deve ser resfriado abaixo da sua temperatura de saturação, $T_{10}^* = T_{sat, hidrocarboneto} \left[\Phi_8 P_{sat, hidrocarboneto} (T_8) \right]$, para que combustível seja extraído da mistura, ou seja, quando $T_{10} = T_{10}^*$ não há combustível sendo extraído na seção 9 do CSHE, e conseqüentemente, não há hidrocarboneto sendo removido da mistura. Portanto, a concentração de combustível nas seções 8 e 10 do sistema são iguais $\omega_8 = \omega_{10}$. Aplicando isso a equação (3.13), pode-se encontrar a máxima vazão de mistura que pode ser admitida no volume de controle CSHE, um aumento nesta vazão incorrerá em um aumento da temperatura da mistura na seção 10 acima da temperatura de saturação do combustível, e não haverá a extração de hidrocarboneto da mistura.

$$\bar{m}_{a,8,max} = \frac{\mu_c c_p (T_0 - T_2)}{c_{Pa} (T_8 - T_{10}^*) + \Omega_8 (h_8 - h_{10}^*)} \quad (3.14)$$

Ao reduzir a vazão mássica de mistura admitida no CSHE, ocorre uma redução da temperatura da seção 10, essa vazão mássica pode ser reduzida até que a temperatura da seção 10 atinja a temperatura do ar frio que deixa o Tubo Vortex, que é a fonte fria da interação térmica no trocador de calor. Uma redução adicional da vazão mássica em 8 não acarretará mais em uma redução da temperatura na seção 10, e com isso pode-se encontrar a vazão mínima $\bar{m}_{a,8,min}$ que

pode ser processada pelo volume de controle CSHE.

$$\bar{m}_{a,8,\min} = \frac{\mu_c c_p (T_0 - T_2)}{c_{pa} T_8 + \Omega_8 h_8} \quad (3.15)$$

A temperatura T_{10}^* é calculada para cada hidrocarboneto através da equação de Antoine, conforme pode ser observado no ANEXO A. A pressão parcial do vapor na mistura é calculada usando o modelo de Dalton.

A quantidade de combustível extraído da mistura é calculado através da vazão mássica de hidrocarboneto na seção 9 da Fig. 9. Para o octano, a temperatura de saturação T_{10}^* calculada pela equação de Antoine para uma pressão parcial de vapor 20% abaixo do seu limite inferior de inflamabilidade é de $T_{10}^* = 15,2^\circ C$.

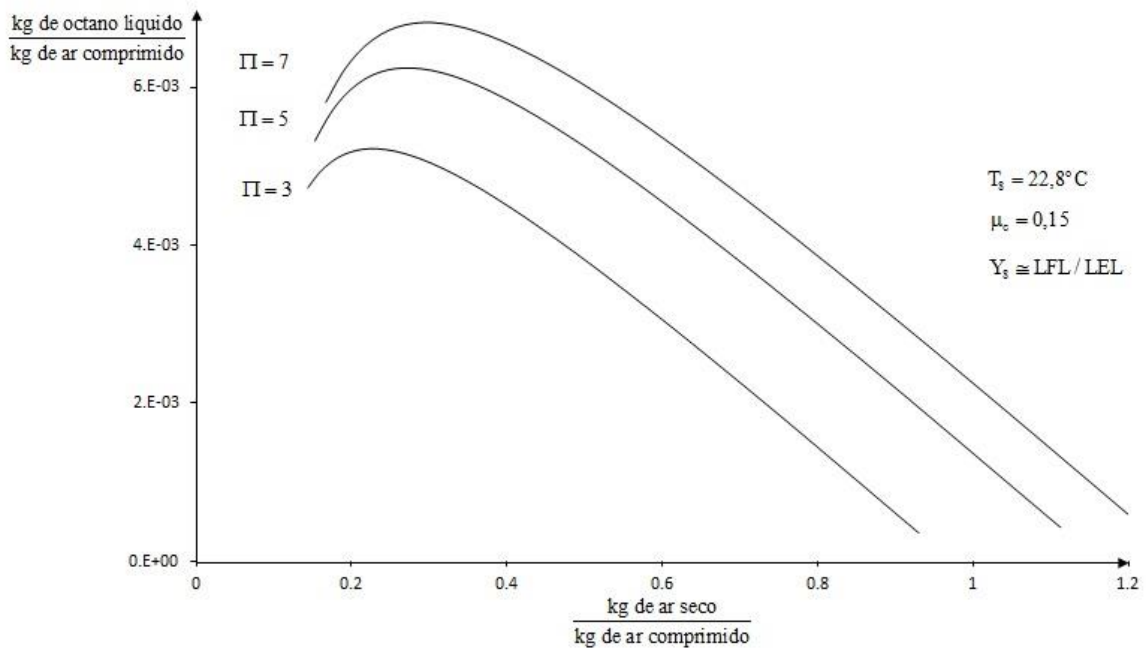


FIGURA 13 – QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO DO SISTEMA EM FUNÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA DE AR SECO ADMITIDO NO CSHE

Pode-se observar que o aumento da vazão $\bar{m}_{a,8}$ ocasiona em uma diminuição da quantidade de octano extraído pelo sistema. A diminuição da vazão mássica $\bar{m}_{a,8}$,

incorre na diminuição da temperatura na seção 10 do dispositivo, aumentando a quantidade de octano removido. O ponto de máximo observado na Fig. 13 é consequência da multiplicação de dois fatores com comportamentos opostos. Enquanto a diminuição da vazão mássica de ar seco admitida no CSHE ($\bar{m}_{a,8}$) causa uma diminuição da temperatura da mistura pobre em hidrocarboneto na saída do mesmo volume de controle, a quantidade de octano removido ($\omega_8 - \omega_{10}$) aumenta com a diminuição da temperatura na seção 10 (Fig. 9) do dispositivo.

Quando o tubo é alimentado com ar a uma pressão de 3 bar, o potencial de remoção de octano varia na faixa de 0,35 (g de octano líquido/kg de ar comprimido) até 5,22 (g de octano líquido/kg de ar comprimido). Quando o compressor receber ar a uma pressão de 7 bar, pode atingir uma capacidade de remoção de até 6,78 (g de octano líquido/kg de ar comprimido).

5,22 (g de octano líquido/kg de ar comprimido)	$\Pi=3$
6,24 (g de octano líquido/kg de ar comprimido)	$\Pi=5$
6,78 (g de octano líquido/kg de ar comprimido)	$\Pi=7$

TABELA 3 – QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO PELO DISPOSITIVO

Para o benzeno as eficiências do compressor e do Tubo Vortex foram mantidas, porém sua temperatura de saturação é de $T_{10}^* = -10,8^\circ C$.

Como o benzeno é resfriado isobaricamente a uma pressão de vapor menor que a do seu ponto triplo, o vapor passa diretamente para o estado sólido, processo conhecido como de-sublimação. Para evitar uma diminuição da eficiência do trocador de calor em função da formação de um precipitado sólido em suas aletas, um fluxo de ar quente é direcionado a esse trocador de calor para liquefazer o benzeno sólido e retorná-lo ao tanque de combustível. Este ar quente pode ser proveniente tanto do chiller, posicionado após o compressor, do ar quente gerado pelo próprio tubo, ou até mesmo de um sistema externo aquecido por uma resistência montada paralelamente ao sistema.

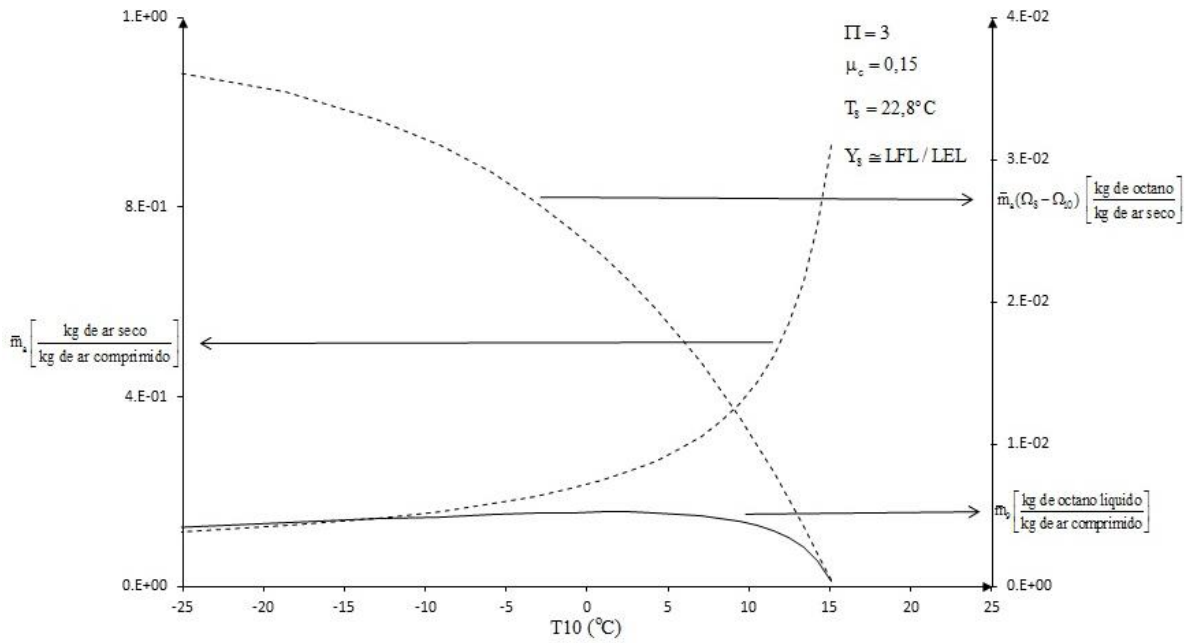


FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NO ESTADO 10, SOBRE A VAZÃO DE AR SECO NA ENTRADA DO CSHE E A DIFERENÇA NA QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO PELO SISTEMA

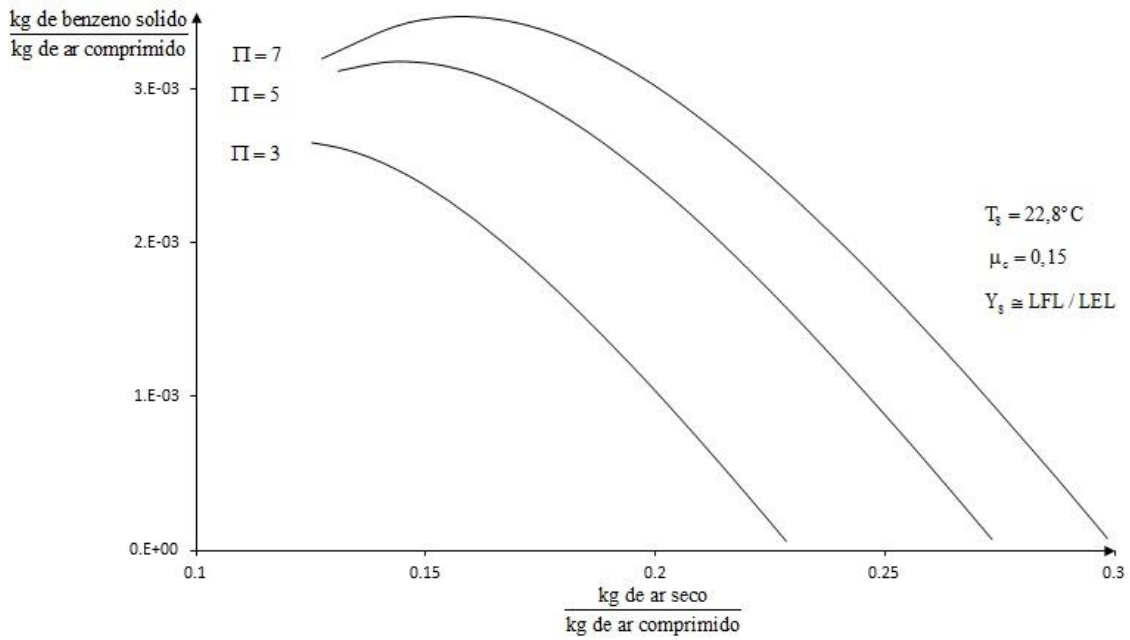


FIGURA 15 – QUANTIDADE DE BENZENO REMOVIDO DO SISTEMA EM FUNÇÃO DA VAZÃO MÁSSICA DE AR SECO ADMITIDO NO CSHE

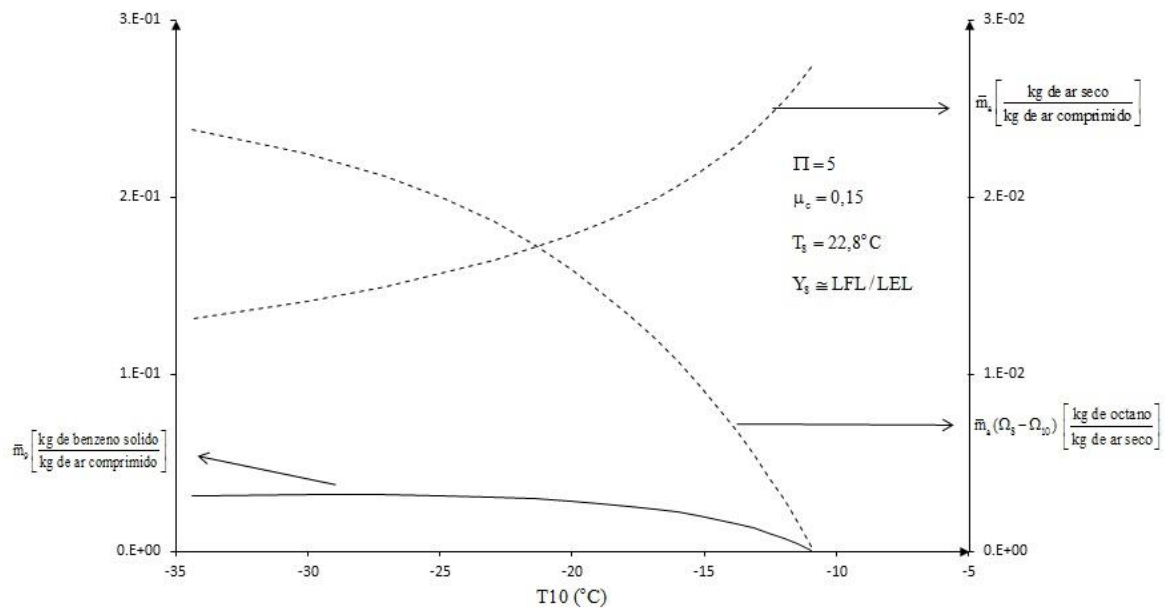


FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NO ESTADO 10, SOBRE A VAZÃO DE AR SECO NA ENTRADA DO CSHE E A DIFERENÇA NA QUANTIDADE DE BENZENO REMOVIDO PELO SISTEMA

Da mesma maneira como ocorre para o octano, o aumento da vazão mássica na seção 8 apresenta comportamento contrário para a diferença da fração molar de octano entre seção 8 e 10 ($\omega_8 - \omega_{10}$) e a temperatura T_{10} . A combinação destes fatores resulta também em um ponto ótimo de funcionamento do sistema, conforme pode ser observado na Fig. 16.

Em um sistema alimentado com ar a 5 bar a capacidade máxima de extração é de 3,17 (g de benzeno sólido/kg de gás comprimido) e acontece para uma vazão de mistura admitida no CSHE de 0,14 (kg de ar seco/kg de gás comprimido).

Quando o tubo é alimentado com ar a uma pressão de 3 bar o potencial de remoção de benzeno é de 2,65 (g de benzeno sólido/kg de gás comprimido) e quando o tubo for alimentado com ar a uma pressão de 7 bar pode atingir uma capacidade de remoção de até 3,46 (g de benzeno sólido/kg de ar comprimido).

2,65 (g de benzeno sólido/kg de gás comprimido)	$\Pi=3$
3,17 (g de benzeno sólido/kg de gás comprimido)	$\Pi=5$
3,46 (g de benzeno sólido/kg de gás comprimido)	$\Pi=7$

TABELA 4 - QUANTIDADE DE OCTANO REMOVIDO PELO DISPOSITIVO

Os resultados obtidos apresentam potencial de redução de hidrocarbonetos quando encontrados em misturas simples com ar. A gasolina porém, é uma mistura que compreende ar, benzeno e octano e por isso há a necessidade de avaliar a capacidade de remoção do dispositivo quando processar uma mistura que compreende as três substâncias.

CAPÍTULO 4 - SISTEMA COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE SIMULTÂNEO DA CONCENTRAÇÃO DE VAPORES DE OCTANO E BENZENO EM MISTURAS COM AR

4.1. MODELO FÍSICO PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE VAPOR DE BENZENO E OCTANO EM UMA MISTURA COM AR

Neste capítulo será abordada a remoção de benzeno e octano quando os dois componentes estiverem presentes simultaneamente na mistura. O modelo físico do dispositivo é o mesmo apresentado Figura 9 do capítulo 3. Os limites de inflamabilidade das substâncias também serão evitados de maneira que a remoção de hidrocarboneto acontecerá abaixo do limite inferior de inflamabilidade de ambos. O processo de remoção será iniciado quando a concentração de octano ou de benzeno na mistura atingir 80% da pressão de vapor do seu limite inferior de inflamabilidade. Neste momento a mistura será direcionada para o trocador de calor do lado frio do tubo (CSHE) e será resfriada até atingir sua temperatura de saturação, dando início a remoção de hidrocarboneto.

Conforme observado na Fig. 17, a temperatura de saturação do octano ($T_{10}^* = 15,2^\circ C$) é maior que a temperatura de saturação do benzeno ($T_{10}^* = -10,8^\circ C$), portanto a remoção de octano é iniciada antes que a temperatura da mistura atinja a curva de sólido saturado do benzeno. A temperatura da mistura segue sendo reduzida até atingir a linha vertical formada pelos pontos 10a, 9b e 9o, que são as temperaturas da mistura pobre em hidrocarboneto, benzeno e octano nas saídas do trocador de calor do lado frio do tubo (CSHE) respectivamente. A temperatura do ar frio gerado pelo tubo, representada na figura pela linha Tc, é menor que a temperatura da mistura ao final do processo de remoção, o que possibilita uma diminuição da temperatura da mistura caso haja uma diminuição da massa admitida no CSHE. A redução na temperatura força a expulsão das partículas de hidrocarboneto a fim de manter o equilíbrio termodinâmico da mistura, causando uma diminuição na pressão parcial de benzeno e octano. Citadas no primeiro capítulo, as hipóteses assumidas são muito importantes e algumas considerações devem ser feitas:

- Regime permanente de funcionamento.
- O modelo de Dalton é usado para calcular as propriedades dos componentes da mistura de ar seco com vapores de benzeno e octano.
- O comportamento de cada um dos componentes da mistura não é influenciado pela presença dos outros componentes.
- Todos os escoamentos são considerados isobáricos.
- Todos os volumes de controle são adiabáticos e não realizam interações mecânicas com o ambiente.
- As variações de energia cinética e potencial em nível macroscópico são consideradas desprezíveis.
- Equilíbrio termodinâmico instantâneo entre o ar seco e os vapores de hidrocarbonetos.
- Umidade do ar atmosférico é considerada desprezível.

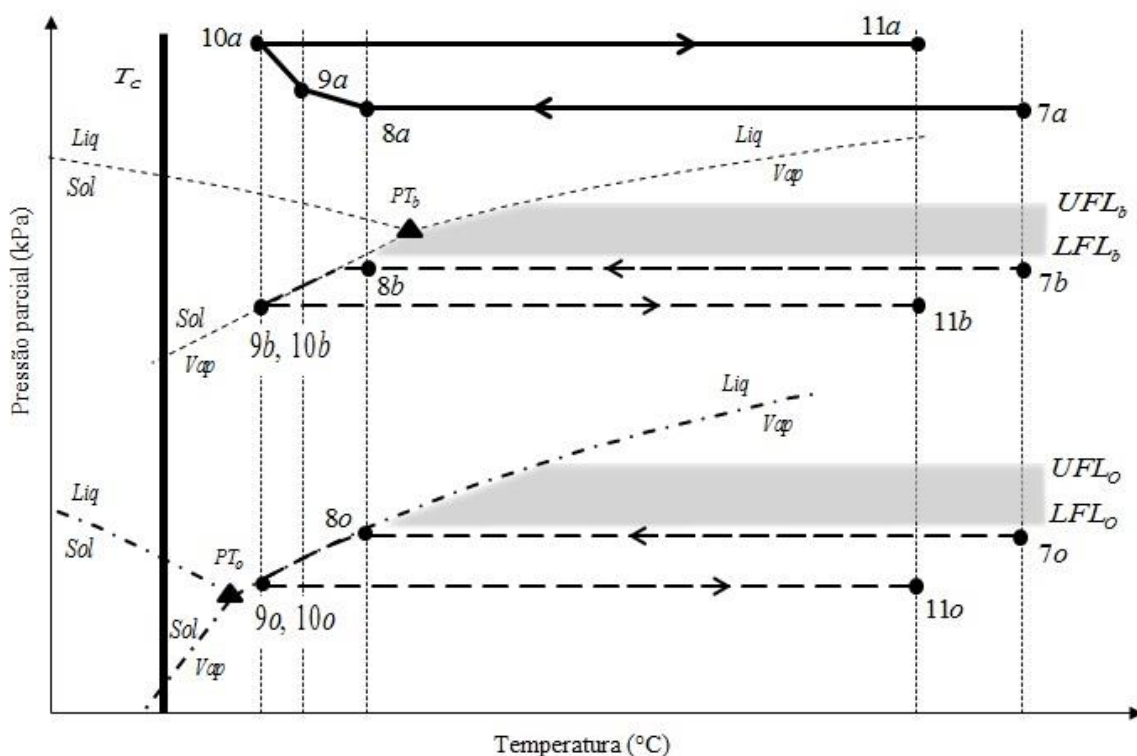


FIGURA 17 - DIAGRAMA DE FASES DA MISTURA AR/BENZENO/OCTANO - FORA DE ESCALA

Após o início da liquefação de octano sua pressão parcial na mistura diminui acarretando um aumento na pressão parcial do ar na mesma proporção, mantendo a

pressão total da mistura constante. Em seguida inicia-se a solidificação do benzeno, enquanto a liquefação de octano ainda acontece, e conseqüentemente a pressão parcial do ar aumenta em uma taxa ainda maior para manter constante a pressão total da mistura.

4.2. MODELO MATEMÁTICO PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE VAPOR DE BENZENO E OCTANO EM UMA MISTURA COM AR

O modelo matemático é construído a partir das equações de balanço de energia em cada um dos volumes de controle. Diferente do que foi apresentado no capítulo 3, a mistura compreende ar seco, octano e benzeno simultaneamente. O balanço de energia para o volume de controle CSHE é:

$$\begin{aligned} \dot{m}_a (h_8 - h_{10}) + \dot{m}_a \Omega_{8b} h_{8b} - \dot{m}_a \Omega_{10b} h_{10b} - \dot{m}_a (\Omega_{8b} - \Omega_{10b}) h_{9bs} \\ + \dot{m}_a \Omega_{8o} h_{8o} - \dot{m}_a \Omega_{10o} h_{10o} - \dot{m}_a (\Omega_{8o} - \Omega_{10o}) h_{9ol} = \mu_c (h_4 - h_c) \end{aligned} \quad (4.1)$$

que pode ser reorganizada como:

$$\bar{m}_a = \frac{\mu_c c_p (T_4 - T_c)}{c_{pa} (T_8 - T_{10}) + \sum_{j=ben,oct} (\Omega_{8j} h_{8j} - \Omega_{10j} h_{10j}) - (\Omega_{8j} - \Omega_{10j}) h_{9j}} \quad (4.2)$$

onde \bar{m}_a é a vazão mássica de ar seco admitida no trocador de calor adimensionalizada pela vazão mássica de ar comprimido no compressor.

4.3. RESULTADOS PARA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE VAPOR DE BENZENO E OCTANO EM UMA MISTURA COM AR

O resultados numéricos obtidos nesta nova situação são diferentes das calculadas para uma mistura simples de ar e octano ou ar e benzeno. Plotando as curvas da quantidade de octano e benzeno removido pelo dispositivo quando admitir uma mistura com ar, benzeno e octano simultaneamente no mesmo gráfico onde foi plotada a quantidade de octano ou benzeno removido quando em mistura simples com o ar, apresentado no capítulo 3 (Figuras 13 e 15), fica clara a influência de uma substância sobre a outra no processo de separação.

O processo de extração de octano com remoção simultânea de benzeno

acontece para vazões de mistura menores do que a vazão do ponto de máximo da curva de remoção de octano puro. O mesmo efeito pode ser observado para o benzeno. Apesar de ser capaz de remover benzeno com uma massa menor de mistura admitida no CSHE, a quantidade de benzeno removida diminui quando se remove octano simultaneamente.

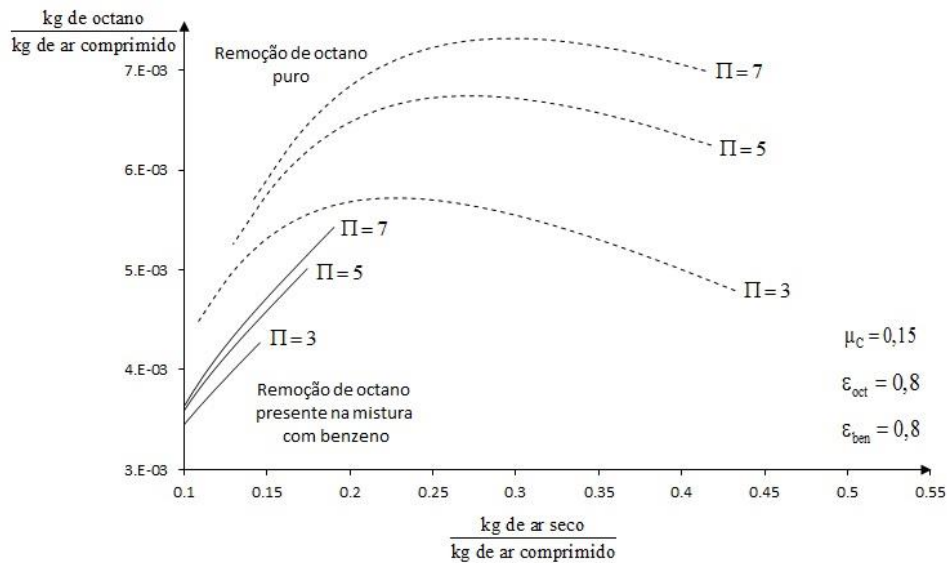


FIGURA 18 - REMOÇÃO DE OCTANO EM MISTURA SIMPLES COM AR E REMOÇÃO DE OCTANO EM MISTURA COM BENZENO E AR

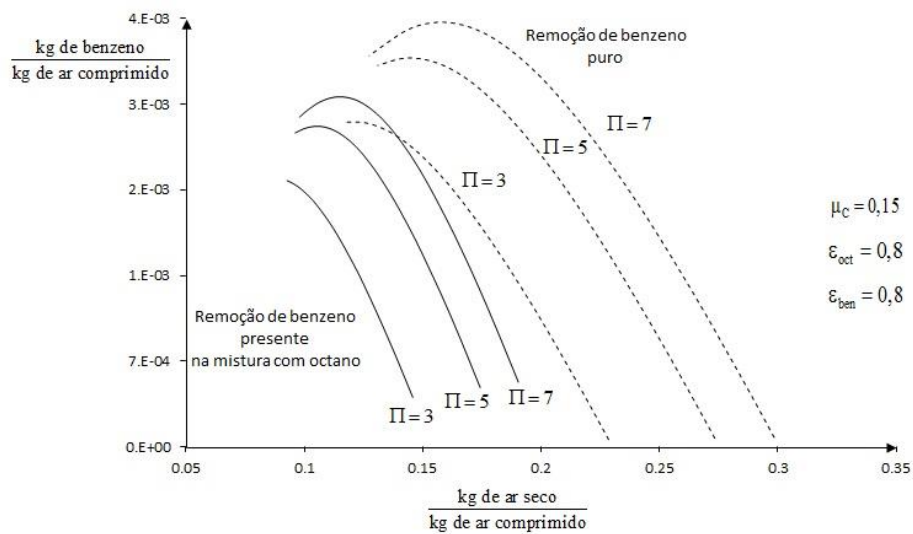


FIGURA 19 - REMOÇÃO DE BENZENO EM MISTURA SIMPLES COM AR E REMOÇÃO DE BENZENO EM MISTURA COM OCTANO E AR

4.4. CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA DO SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA REMOÇÃO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS

4.4.1. MODELO FÍSICO

Quando dois corpos com temperaturas diferentes são colocados em contato ocorre uma troca de calor entre eles. A velocidade e a eficiência desta troca de calor dependem, principalmente, da temperatura dos corpos e de suas massas. Isto é o que ocorre dentro do trocador de calor do lado frio do tubo, onde um corpo, a mistura rica em hidrocarbonetos com temperatura mais elevada, encontra outro corpo com temperatura reduzida, o ar frio proveniente do Tubo Vortex. Na interação térmica entre estes corpos o ar frio recebe energia da mistura rica em hidrocarboneto sofrendo um aumento de temperatura. Para aumentar a remoção de hidrocarbonetos, esta troca energética deve ser potencializada. Existem duas maneiras de atingir tal objetivo, pode-se diminuir a vazão da massa de mistura rica em hidrocarboneto admitida trocador de calor do lado frio do tubo, conforme apresentado no capítulo 3, porém isso também diminui a quantidade de hidrocarboneto admitida no trocador de calor e pode diminuir a quantidade de hidrocarboneto removida do sistema. A segunda maneira seria diminuir a temperatura da mistura rica na antes de ser admitida no trocador de calor do lado frio do tubo. Com este objetivo, a mistura proveniente do tanque pode ser direcionada para um trocador de calor onde será pré-resfriada perdendo energia para a mistura pobre em hidrocarboneto que deixa o trocador de calor do lado frio do tubo a uma temperatura reduzida. Neste volume de controle, chamado de Trocador de Calor Recuperador (TCR) na Figura 20, a mistura rica é resfriada até atingir a temperatura de saturação do octano, não havendo, portanto, remoção de hidrocarboneto dentro do TCR.

Algumas mudanças podem ser observadas em relação ao primeiro sistema apresentado. Além da adição do volume de controle chamado de Trocador de Calor Recuperador pode-se observar, desenhados em linhas tracejadas, o TCLQ (Trocador de Calor do lado Quente) e o tanque de combustível. O Trocador de Calor do Lado Frio (TCLF), o compressor e o Tubo Vortex são os mesmos presentes no primeiro dispositivo proposto.

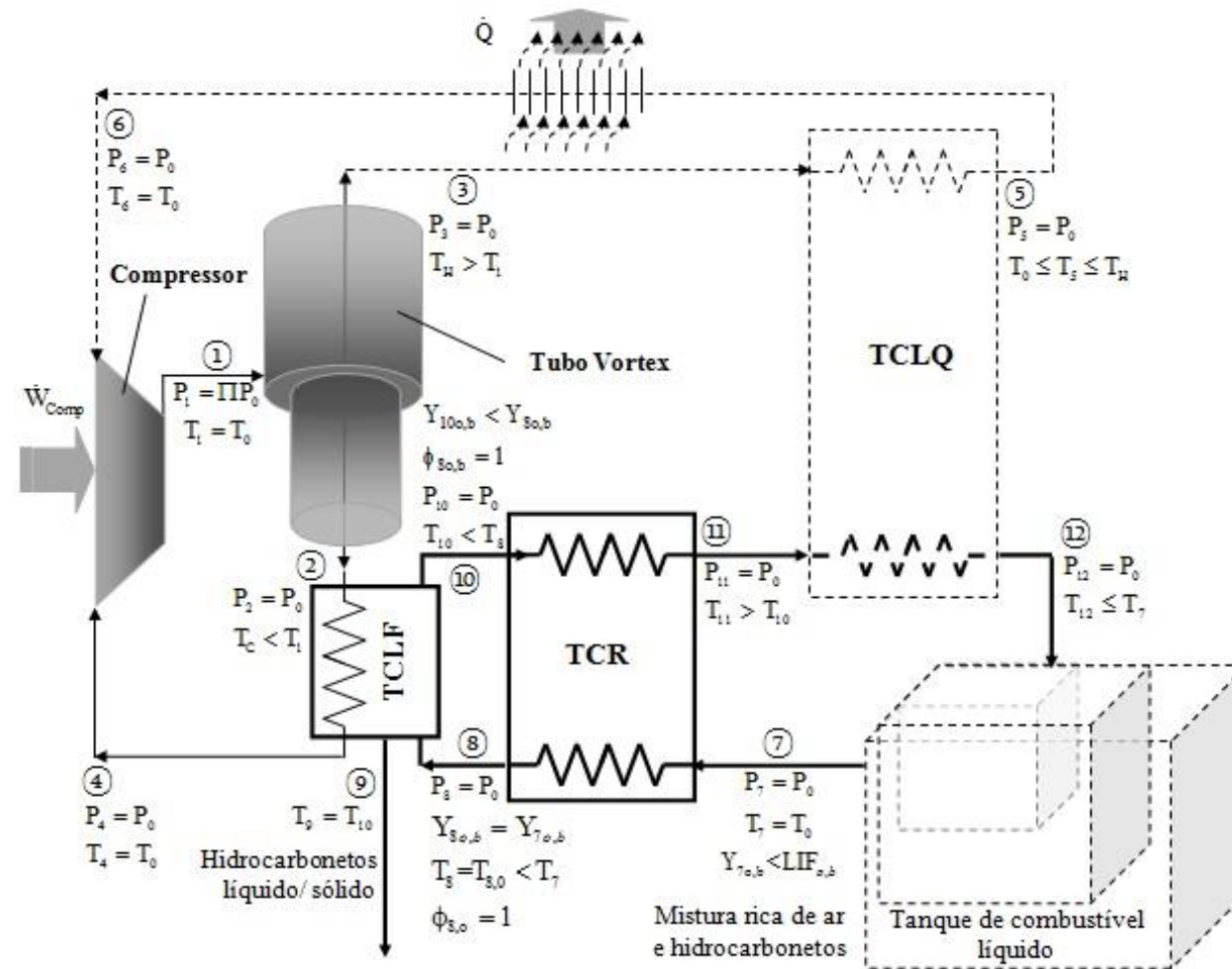


FIGURA 20 – CONFIGURAÇÃO OTIMIZADA DO SISTEMA EQUIPADO COM TUBO VORTEX PARA CONTROLE DE CONTEÚDO DE VAPORES DE HIDROCARBONETOS EM REGIME APRIMORADO

A quantidade de hidrocarboneto removido depende, dentre outros fatores, da vazão mássica de mistura admitida no TCLF (seção 8 da Figura 20) e não do tamanho do tanque de combustível de modo que este volume de controle não foi adicionado ao modelo matemático. O TCLQ não foi adicionado ao modelo matemático, deixando a análise de sua influência sobre a entropia gerada no sistema como uma sugestão para futuros trabalhos a serem desenvolvidos sobre o tema.

4.4.1. MODELO MATEMÁTICO

O Trocador de Calor Recuperador é adicionado ao sistema com a intenção de diminuir a temperatura da mistura antes que ela seja admitida no Trocador de Calor do Lado Frio do tubo, e desta maneira aumentar a capacidade de remoção do dispositivo. Para que isso aconteça não deve haver remoção de hidrocarboneto dentro do TCR, sendo assim a mistura deve ser resfriada até atingir a maior temperatura de saturação do sistema, a do octano. O balanço de energia no Trocador de Calor recuperador é expresso com:

$$\begin{aligned} \dot{m}_a h_7 - \dot{m}_a h_8 + \dot{m}_a h_{10} - \dot{m}_a h_{11} + \\ \dot{m}_a \Omega_{7b} h_{7b} - \dot{m}_a \Omega_{8b} h_{8b} + \dot{m}_a \Omega_{10b} h_{10b} - \dot{m}_a \Omega_{11b} h_{11b} + \\ \dot{m}_a \Omega_{7o} h_{7o} - \dot{m}_a \Omega_{8o} h_{8o} + \dot{m}_a \Omega_{10o} h_{10o} - \dot{m}_a \Omega_{11o} h_{11o} = 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Assumindo c_{pa} constante é possível encontrar a equação capaz de calcular a temperatura da mistura na saída do TCR.

$$\begin{aligned} c_{pa} (T_7 + T_{10} - T_8 - T_{11}) + \\ \Omega_{7b} h_{7b} - \Omega_{8b} h_{8b} + \Omega_{10b} h_{10b} - \Omega_{11b} h_{11b} + \\ \Omega_{7o} h_{7o} - \Omega_{8o} h_{8o} + \Omega_{10o} h_{10o} - \Omega_{11o} h_{11o} = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.4.2. RESULTADOS

Assumindo que a concentração de benzeno e octano são iguais quando

admitidas no Trocador de Calor do Lado Frio do tubo (TCLF), e mantendo a variável de controle $\mu_c = 0,15$ é possível remover até 8 gramas de hidrocarboneto para cada quilograma de ar admitido no tubo a uma pressão de 7 bar. Isto mostra um aumento da quantidade de hidrocarboneto removido pelo dispositivo quando comparado com o sistema inicial. A Figura 22 compara a quantidade de benzeno, octano e o total de hidrocarboneto removido pelo dispositivo com e sem o Trocador de Calor Recuperador.

O aumento da pressão do ar admitido no Tubo Vortex aumenta a capacidade do dispositivo em remover hidrocarboneto, porém a certo custo. O aumento da pressão do ar na entrada do tubo exige um maior consumo de energia pelo compressor, o trabalho necessário para gerar tal pressão pode ser calculado através da equação (4.2).

$$\dot{W}_T = \dot{m}_{gc} R_{gc} T_0 \ln(\Pi) \quad (4.2)$$

Onde \dot{m}_{gc} é a vazão de gás comprimido na saída do compressor, R_{gc} a constante universal do gás comprimido e Π a pressão do gás na saída do compressor.

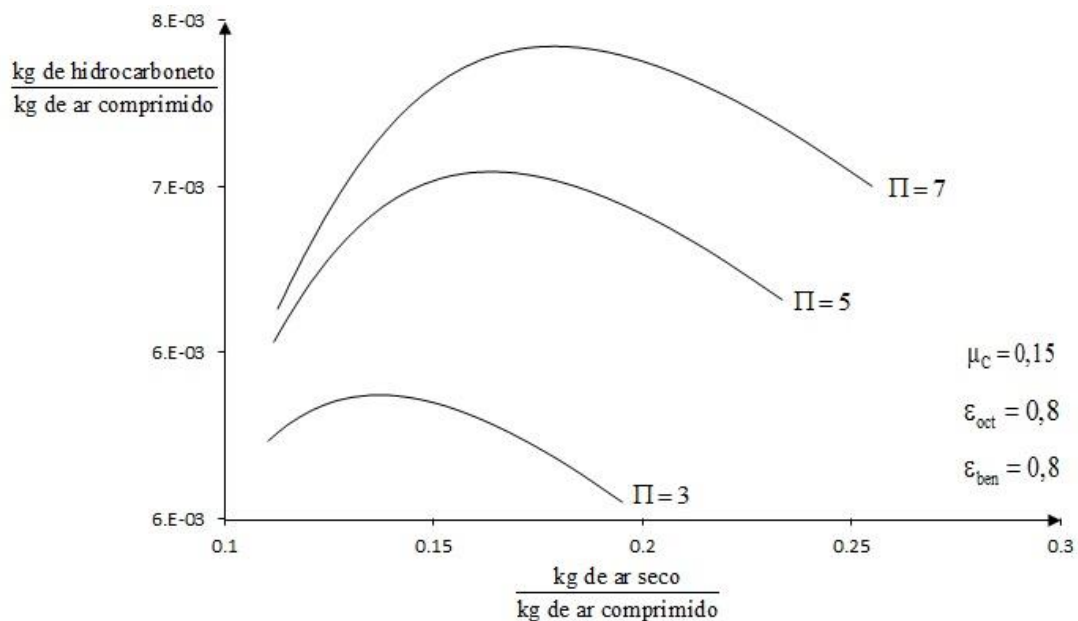


FIGURA 21 - QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO DO SISTEMA EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE MISTURA NA SEÇÃO 8

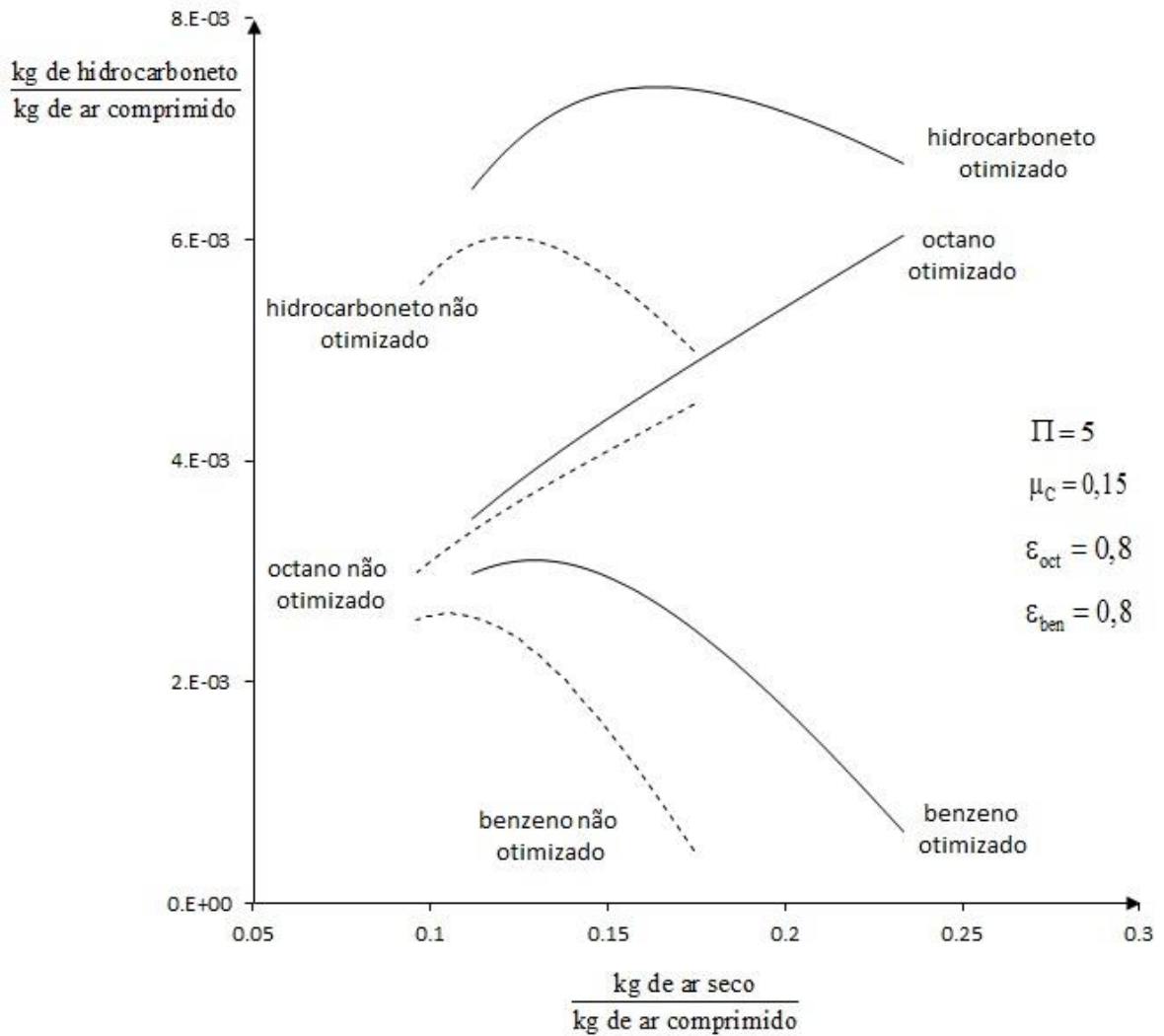


FIGURA 22 – COMPARAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDA PELO SISTEMA APRIMORADO E O NÃO APRIMORADO

Dividindo a Eq. (4.2) pela vazão de gás comprimido no compressor, \dot{m}_{gc} , e realizando as devidas conversões de unidade, é possível calcular o custo de operação do compressor em kWh/kg de gás comprimido. Na Figura 21 é possível observar que existe uma quantidade máxima de hidrocarboneto removido para certa vazão de ar seco admitido no Trocador de Calor do Lado Frio. Como o consumo do compressor se mantém constante, o aumento na quantidade de hidrocarboneto removido pelo sistema faz diminuir o custo de remoção para cada quilograma de hidrocarboneto removido. Desta maneira, o ponto de remoção máxima de hidrocarboneto deve coincidir com o custo mínimo de operação. O resultado pode ser observado na Figura 23.

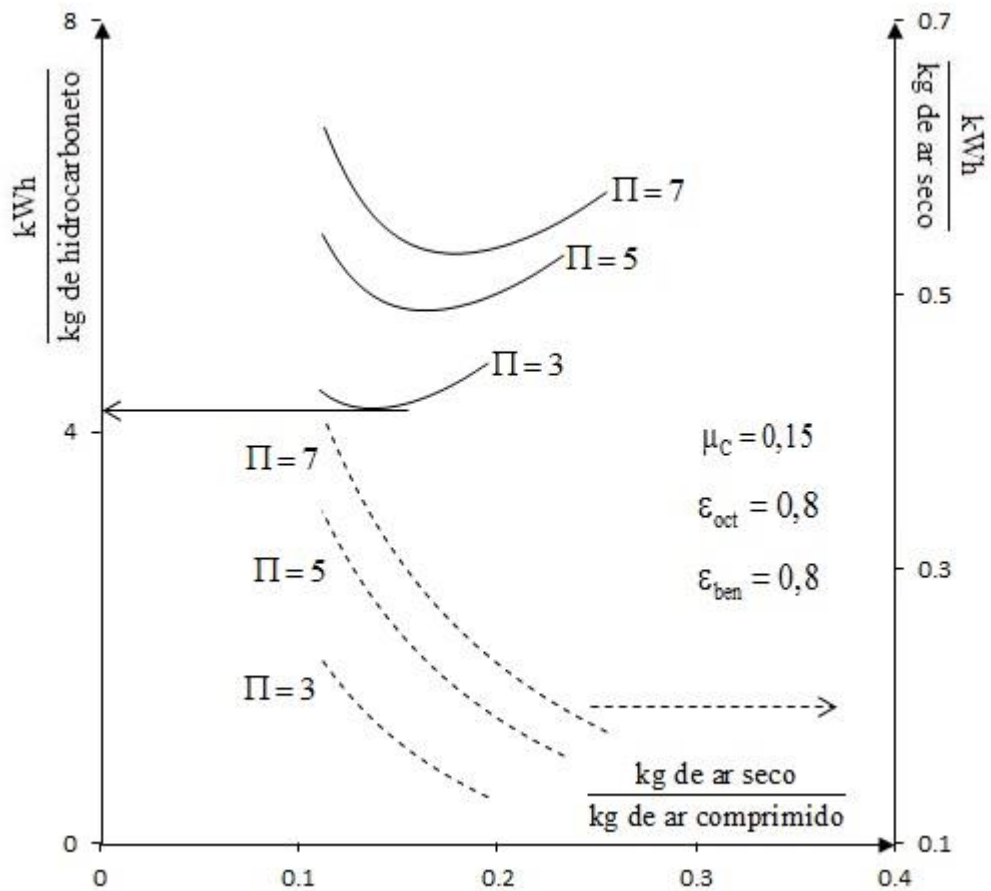


FIGURA 23 - RELAÇÃO CUSTO X QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO X CUSTO PARA RESFRIAR O SECO

Outro fator importante a ser observado no mesmo gráfico é o custo para resfriar o ar seco. Uma análise inicial permite questionar a existência de um ponto máximo de remoção de hidrocarboneto, uma vez que para aumentar a extração é necessário resfriar cada vez mais a mistura aumentando o consumo energético. Este aumento no custo realmente acontece, mas para o ar seco. Uma diminuição na vazão mássica de ar seco admitida gera uma diminuição da temperatura T_{10} , aumentando o custo do dispositivo para resfriar o ar seco admitido no trocador de calor.

Dentre as condições de contorno admitidas está a concentração de hidrocarboneto na entrada do Trocador de calor do lado frio do Tubo, mas como a quantidade de octano e benzeno presentes na gasolina são diferentes, assim como a sua taxa de vaporização e volatilidade também, dificilmente a concentração de ambos deve atingir 80% do seu limite inferior de inflamabilidade juntos.

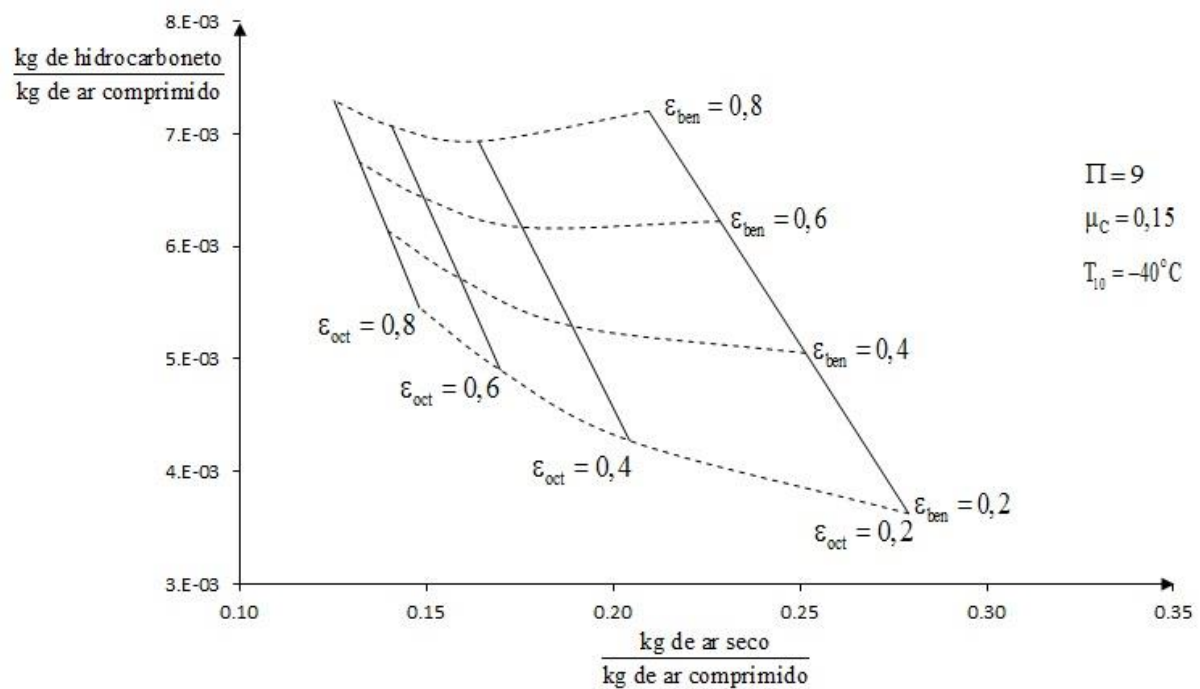


FIGURA 24 – QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OCTANO E BENZENO NA MISTURA ADMITIDA NO TROCADOR DE CALOR DO LADO FRIO DO TUBO

Desta maneira, é possível calcular a quantidade total de hidrocarboneto removido pelo sistema para diversas situações. Mantendo constantes a pressão do ar admitido no Tubo Vortex, o regime de funcionamento (μ_c) e a temperatura da mistura pobre em hidrocarboneto na saída do TCLF, pode-se encontrar a quantidade de hidrocarboneto removido para diferentes concentrações de benzeno e octano na saída do Tanque. O resultado pode ser observado no nomograma representado na Figura 24.

Os resultados numéricos obtidos confirmam a viabilidade da utilização do Tubo Vortex para remoção de vapores de hidrocarbonetos. A capacidade de separação do dispositivo pode ser observada na tabela 5.

6,2 (g de hidrocarboneto/kg de gás comprimido)	$\Pi=3$
7,4 (g de hidrocarboneto/kg de gás comprimido)	$\Pi=5$
8,0 (g de hidrocarboneto/kg de gás comprimido)	$\Pi=7$

TABELA 5 - QUANTIDADE DE HIDROCARBONETO REMOVIDO PELO DISPOSITIVO

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o sistema proposto com Tubo Vortex apresentado nesta pesquisa representa uma nova solução técnica e economicamente viável para a separação termomecânica dos vapores de hidrocarbonetos das misturas com ar através da liquefação e / ou solidificação. Além da possibilidade de reaproveitamento do combustível ao final do processo, o novo dispositivo apresentado tem a capacidade de manter a mistura fora da zona de risco mesmo quando a concentração está abaixo do limite inferior de inflamabilidade, aliando um processo seguro com a eficiente separação dos vapores de hidrocarbonetos.

O modelo matemático apresentado foi desenvolvido para calcular inicialmente a vazão mássica específica (por quilograma de ar comprimido que alimenta o Tubo Vortex) de octano ou de benzeno removidas, quando os hidrocarbonetos se encontram em misturas simples com ar seco. Os resultados numéricos calculados indicam um potencial de remoção do octano entre 5,2 - 6,8 g de octano/kg de ar comprimido e de 2,7 - 3,5 g de benzeno/kg de ar comprimido, quando a pressão de alimentação do Tubo Vortex está na faixa de 3 – 7 bar.

Considerando a presença simultânea de várias espécies químicas na composição real dos combustíveis líquidos derivados de petróleo, em uma segunda etapa foram realizados cálculos para determinar a vazão mássica específica de vapores de hidrocarbonetos removidos simultaneamente pelo mesmo dispositivo quando a mistura for composta por ar, octano e benzeno. Nestas condições, os resultados numéricos obtidos indicam um potencial de remoção entre 5,0 g de hidrocarboneto/kg de ar comprimido (3,0 g de octano e 2,0 g de benzeno) e 6,6 g de hidrocarboneto/kg de ar comprimido (3,9 g de octano e 2,7 de benzeno) mantendo a pressão de alimentação do Tubo Vortex na faixa de 3 – 7 bar.

A implementação de um trocador de calor recuperador que realiza o pré-resfriamento da mistura antes de ser admitida no TCLF demonstra que o potencial de remoção de hidrocarbonetos (octano e benzeno) pode aumentar para 6,2 – 8,0 g de hidrocarboneto/kg de ar comprimido quando mantiver os mesmos níveis de pressão na entrada do Tubo Vortex (3 – 7 bar).

Considerando a tarifa convencional da Copel no estado do Paraná para 2016

de R\$ 0,64543/kWh, o custo estimado para o consumo de energia do novo equipamento com Tubo Vortex apresentado no trabalho varia entre R\$ 2,73 – R\$ 3,75/kg de hidrocarboneto removido para os níveis especificados da pressão na entrada do Tubo Vortex (3 – 7 bar).

A adição do tanque de combustível ao modelo matemático a fim de observar a influência da sua dimensão e volume no dispositivo e adição do volume de controle do Trocador de calor do lado quente do Tubo com uma análise exergética do sistema são sugestões para futuras teses desenvolvidas sobre relacionadas ao tema.

6. REFERÊNCIAS

- ALLGAYER L. M. **Determinação do fator de saturação e recuperação de vapores nas operações de carregamento de derivados do petróleo.** Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- BALMER, R.T. **Pressure-driven Ranque-Hilsch temperature separation in liquids.** Trans. ASME, J. Fluids Engineering, 110:161–164. 1988.
- BEJAN, A., **Advanced engineering thermodynamics**, 2nd Ed, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1997.
- BECKER, E. W. **Methods for the Separation of Uranium Isotopes.** Kerntechnik, 11, 129, 1969.
- BELEM, C. P.; VARGAS, R.M.F. **Redução da emissão de VOCs durante carga e descarga de hidrocarbonetos líquidos em indústrias petroquímicas.**
- BEYCHOK, M. **Vapor pressure.** pp. 6-8, 2012.
- BORNKESSEL, K. e Pilot., J. **Zur Gas-und Isotopentrennung im Wirbelrohr.** Z, phys. Chem. 221, 177, 1962.
- BRASIL. Ministério do trabalho e emprego. **Efeitos da exposição ao Benzeno para a saúde**, SP: São Paulo, 2012.
- CARRUTH, G. F., KOBAYASHI, R. **Vapor pressure of normal paraffins ethane through n-decane from their triple points to about 10 mm mercury.** J. Chem. Eng. Data, 18, 2, 115-126, 1973.
- CHU, H. **Control of Volatile Organic Compounds (VOCs).** No prelo.
- COLLINS, R.L. e LOVELACE, R.B. Experimental study of two-phase propane expanded through the Ranque-Hilsch tube. **Trans. ASME, J. Heat Transfer.** 101:300–305. 1979.
- CONCAWE. VOC Emissions from Loading Gasoline Onto Sea-going Tankers in EU-15: Control Technology and Cost-Effectiveness. Report N° 6/ 02, 2002. Disponível em <http://www.concawe.be>
- DOB RATZ, B. M. **Vortex Tubes. A Bibliography.** UCRL-7829. 1964.
- FARZANEH-GORD M., KARGARAN M. **Recovering Energy at Entry of Natural Gas into Customer Premises by Employing a Counter-Flow Vortex Tube,** Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 65, No. 6, pp. 903-912, 2010.
- FULTON, C. D. Ranque's Tube. **J. ASRE Refrig. Eng.** 58 473–479. 1950.

GAO, C. **Experimental Study on the Ranque-Hilsch Vortex Tube**. Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, the Netherlands. 2005.

HAJDIK, B.; LOREY, M.; STEINLE, J.; THOMAS, K. Vortex tube can increase liquid hydrocarbon recovery at plant inlet. **Oil and gas journal**, Houston-TX, 1997.

HASHEM, J. S. **A comparative study of steady and nonsteady-flow separators**, CONTRACT No.DA-31-124-ARO-D-318, U. S. Army Research Office-Durham, 1965.

HILSCH, R. The Use of the Expansion of Gases in a Centrifugal Field as Cooling Process. **The Review of Scientific Instruments**, Vol. 18, No. 2. 1947.

KHAN, F. I. e GHOSHAL A. K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, Rajasthan, India, 2000.

KHODORKOV, L., POSHERNEV, N.V. e ZHIDKOV, M.A. **The Vortex Tube - a universal device for heating, cooling, cleaning, and drying gases and separating gas mixtures**. Chemical and Petroleum Engineering, 39(7-8):409–415. 2003.

KULKARNI, M.R. e SARDESAI, C.R. Enrichment of Methane concentration via separation of gases using vortex tubes. **J. Energy Engrg**, 128(1):1–12. 2002.

LECUMBERRI, E. C. e LIZARRAGA, J. M. S. **Mass, Energy Entropy and Exergy rate balance in a Ranque-Hilsh Vortex Tube**. Journal of technology and science education. 2013.

LINDERSTRØM-LANG, C. U. On Gas Separation in Ranque-Hilsch Vortex Tubes. **Z. Naturforsch.** 22a 835. 1967.

LINDERSTRØM-LANG, C. U. A Model of the Gas Separation in a Ranque-Hilsch Vortex Tube. **Acta Polytech. Scand.**, Phys. Ser. No. 45. 1967.

LINDERSTRØM-LANG, C. U. Studies on Transport of Mass and Energy in the Vortex Tube. The significance of the secondary flow and its interaction with the tangential velocity distribution. **Danish Atomic Energy Commission**, Research Establishment Risø, Roskilde, Risø Report No. 248 (ISBN 8755001017). 1971.

MARSHALL, J. **Effect of operating conditons, physical size and fluid characteristics on the gas separation performance of a Linderstrøm-Lang vortex tube**. Int. J. Heat Mass Transfer, 20:227–231. 1977.

MATHESON, Gas Products, Bulletin 627, **Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors**, 1965.

Method of natural gas liquefaction. Russia patent No. 2202078 C2. April 2003.

MONDIEIG, D.; RAJABALEE, F.; METIVAUD, V.; OONK, H.A.J.; CUEVAS-DIARTE, M.A. **n -Alkane Binary Molecular Alloys**, Chem. Mater. 16, 5, 786-798, 2004.

MURAKANA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

POSHERNEV, N.V. e KHODORKOV, I.L. **Natural-gas tests on a conical vortex tube (CVT) with external cooling.** Chemical and Petroleum Engineering, 40(3-4):212–217. 2004.

RANQUE, G. J. Experiences sur la detente giratoire avec production simultanees d'un echappment d'air chaud et d'air froid. **Journal Physique et le Radium**, Vol. 7, No. 4, pp. 112. 1933.

RANQUE, G. J. **Method and apparatus for obtaining from fluid under pressure two currents of fluids at different temperatures.** Patent USA No. 1,952,281/March 1934.

RATERMAN, K.T.; MCKELLAR, M.; PODGOMEY, A.; STACEY, D. e TURNER, T. A vortex contactor for carbon dioxide separations. **First National Conference on Carbon Sequestration.** National Energy Technology Laboratory, U.S.A. Disponível em: http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/7b3.pdf. 2001.

ROCHA, L. A. O.; STANESCU, G.; VARGAS, J. V. C. **A theoretical and experimental study of the Vortex tube.** Proceedings of the 14th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Bauru, SP, Brazil, Volume 1, 1997.

STANESCU, G.; Cabral, C. A. O. e Santos, M. C. **Experimental study on the Vortex Tube potential to increase air moisture removal and carrying capability.** In: 15th International Conference on Experimental Mechanics/ ICEM15, 2012, Porto. Proceedings of the 15th International Conference on Experimental Mechanics. Porto: EDIÇÕES INEGI, 2012.

STANESCU G.; Errera M.R.; Rocha L.A.O. **Energy recovering during gas pressure letdown process in natural gas pipeline transmission.** Proceedings of the 20th International Congress of Mechanical Engineering, November 15-20, Gramado-RS, Brazil, 2009.

STANESCU, G.; ROCHA, L. A. O.; COSTA, J. A. V.; Vargas, J. V. C. **Study of a Vortex - tube equipped column reactor for solid state fermentation.** Proceedings of the 7th Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, Volume 1, 1998.

STONE, W. S. e Love, T. A. An Experimental Study of the Hilsch Tube and Its Possible Application to Isotope Separation. **Report ORNL 282**, 1950.

SZWARC, A.; BRANCO, G. M. **Solução para controle da emissão de vapor de combustível em operações de abastecimento.** Brasil engenharia, 2012. Disponível em <<http://www.brasilengenharia.com.br>>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2015.

TAKAHAMA, H., KAWAMURA, H., KATO, S. e YOKOSAWA. H. Performance characteristics of energy separation in a steam-operated vortex tube. **Int. J. Engng. Sci.** 17:735–744. 1979.

U.S.Department of the Interior, Bureau of Mines . **Gas Data Book**, 7th edition 2001, Ed. Matheson Gas Products, Bulletin 627, Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, 1965.

WESTLEY, R. **A Bibliography and Survey of the Vortex Tube**. Cranfield Note No. 9. 1954.

WILLIAMHAM, C.B.; TAYLOR, W.J.; PIGNOCCO, J.M.; ROSSINI, F.D. **Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin**, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons, J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.), 1945, 35, 3, 219-244, 1945.

WYLEN G. J. V. **Fundamentos da termodinâmica clássica**, 4th Ed, Ed. Edgard Blucher LTDA, Ann Arbor, MI, 1994.

ZIEGLER, W.T.; ANDREWS, D.H., **The heat capacity of benzene-d6**. J. Am. Chem. Soc. 64, 2482-2485, 1942.

APÊNDICE A

Para provar a viabilidade do processo se faz necessário desenvolver o diagrama de fases dos componentes envolvidos. O diagrama de fases consiste na construção das curvas de saturação de uma substância pura em função da sua temperatura e pressão. Desta maneira pode ser identificada a fase do componente a uma determinada temperatura e pressão, e também determinar as condições do mesmo sob as curvas de saturação. A concepção do diagrama consiste na construção das curvas de vaporização, liquefação e sublimação do componente em questão. A curva de vaporização é construída a partir da equação de Antoine, que é um método já conhecido para a elaboração destes diagramas.

$$\log P_{liquid}^s = A - \frac{B}{C + T} \quad (A.1)$$

Na equação P_{liquid}^s corresponde a pressão em bar. A, B e C são constantes específicas de cada componente e T é a temperatura em Kelvin. Um dos principais componentes da gasolina é o octano que tem como constantes $A = 5,2012 K$, $B = 1936,281 K$, $C = -20,143$. (CARRUTH e KOBAYASHI, 1973). Conhecendo estes dados pode-se construir a curva de vapor saturado do octano para todos os valores de pressão e temperatura entre o seu ponto triplo e o seu ponto crítico. O ponto triplo é uma combinação de pressão e temperatura onde as três fases do componente (sólido, líquido e gasoso) se encontram em equilíbrio. No caso do octano isso acontece a uma temperatura de $-56,7^{\circ}C$ e uma pressão $P_t = 2,5 \times 10^{-3} kPa$. No ponto crítico os estados de líquido saturado e vapor saturado são idênticos, assim a temperatura, pressão e volume específico do ponto crítico são chamados de temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico. (WYLEN e GORDON J. V., 1994). Como o sistema aborda a recuperação de vapores de combustível através de um processo de condensação ou de-sublimação, em nenhum momento a substância se aproximará das propriedades representadas pela curva de líquido saturado (sólido – líquido), e por isso, essa curva foi criada através do espelhamento da curva de vapor saturado apenas para fins ilustrativos.

Como as pressões de vapor de sólidos são extremamente baixas, a medição

dessa pressão é muito difícil de ser realizada. (BEYCHOK, M., 2012), existem alguns métodos para calcular essas pressões de vapor. Se o calor de fusão da substância for conhecido, um destes métodos é extrapolar a curva de pressão de vapor de líquido, adicionando o calor de fusão.

$$\log P_{solid}^s = \log P_{liquid}^s - \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (A.2)$$

Onde, o valor da entalpia de fusão do Octano é $\Delta H_m = 21,8 \text{ kJ/mol}$ (MONDIEIG et al., 2004), $R = 8,3143 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ representa a constante universal dos gases e $T_m = -57,15^\circ \text{C}$ (216 K) é a temperatura de derretimento Octano.

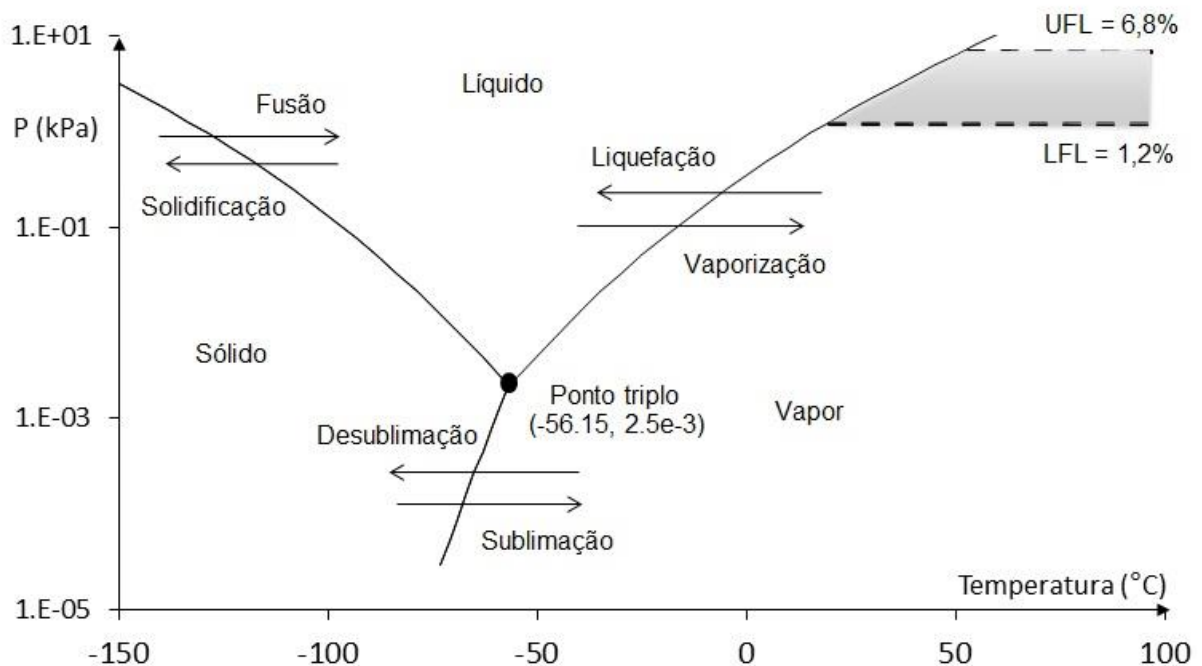


FIGURA 25 – DIAGRAMA DE FASES DO OCTANO (C_8H_{18})

Um fator importante a ser observado são os limites de inflamabilidade do octano (LFL = 1,2% e UFL = 6,8%). Como a área de inflamabilidade deve ser evitada, a concentração de Octano no ar deve ser mantida abaixo de 1,2%. (MATHESON, 2001).

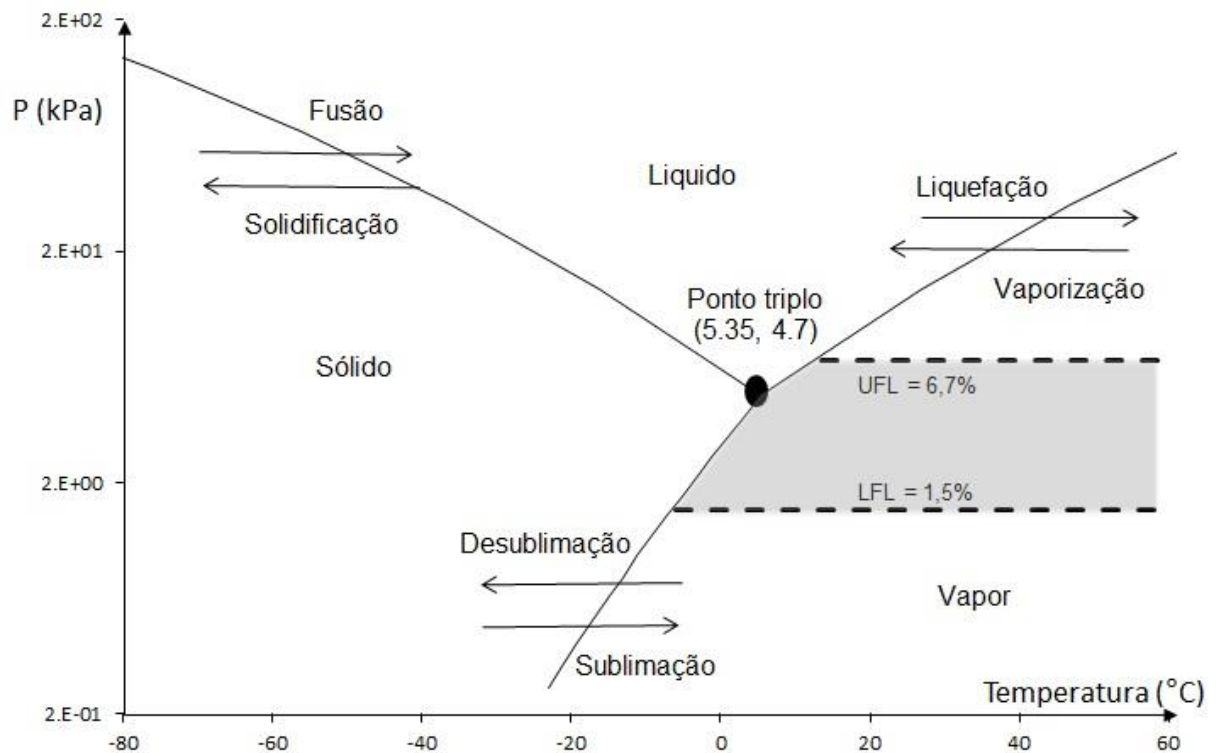


FIGURA 26 – DIAGRAMA DE FASES DO BENZENO (C_6H_6)

O benzeno é outro componente presente em grande escala na gasolina, além de ter um papel econômico importante no processo também é muito nocivo à saúde dos que manejam combustíveis. O diagrama de fases do benzeno é construído através do mesmo processo explicado anteriormente para o octano. As constantes do benzeno para a equação de Antoine são: $A = 4,01814 K$, $B = 20,143 K$, $C = -53,226$. (WILLIAMHAM et al., 1945). Já para a construção da curva de sublimação o calor de fusão do benzeno é $9900 J/mol$ (ZIEGLER e ANDREWS, 1942) e a temperatura de derretimento é $T_m = 5,35^{\circ}C$ ($278.5 K$).