



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

Bernardo Dias Fróes Píramo de Souza

Unidade PSA para produção de O₂ : estudo computacional

Oxygen production by PSA: a computational evaluation

Campinas
2022

Bernardo Dias Fróes Píramo de Souza

Unidade PSA para produção de O₂: estudo computacional

Oxygen production by PSA: a computational evaluation

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida por Bernardo Dias Fróes Píramo de Souza e orientada pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa.

Campinas
2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

So89u Souza, Bernardo Dias Fróes Píramo de, 1996-
Unidade PSA para produção de O₂ : estudo computacional / Bernardo Dias Fróes Píramo de Souza. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gases. 2. Adsorção. 3. Simulação computacional. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz, 1954-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Oxygen production by PSA : a computational evaluation

Palavras-chave em inglês:

Gases

Adsorption

Computer simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Antonio Carlos Luz Lisbôa [Orientador]

Maria Regina Wolf Maciel

Fabricio Machado Silva

Data de defesa: 06-04-2022

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-1787-9800>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3731438587686302>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **BERNARDO DIAS FRÓES PÍRAMO DE SOUZA** e aprovada no dia 06 de abril de 2022 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa
Presidente e Orientador – FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
IQ/UnB
Videoconferência

A ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Agradecimentos

O autor agradece ao Prof. Dr. Antonio Carlos L. Lisbôa por todo o apoio ofertado durante o mestrado e ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados (LDPSP) pelos recursos disponibilizados para o desenvolvimento do projeto de mestrado.

O autor também agradece à Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, ao Prof. Dr. Fabrício Machado Silva, ao Prof. Dr. José Joaquín Linares León e à Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva por gentilmente aceitarem fazer parte da banca avaliadora do mestrado.

Por fim, o autor também agradece aos indivíduos que o auxiliaram durante todo o processo da graduação e do mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) bolsa processo nº 130491/2020-9.

Resumo

O processo de adsorção por oscilação de pressão, em inglês *Pressure Swing Adsorption* (PSA), é um processo cíclico de adsorção que pode ser empregado na obtenção de corrente enriquecida em gás oxigênio, O_2 , com o uso de certas zeólitas. A pressão da corrente de alimentação e o tempo de ciclo exercem grande influência tanto na pureza quanto na quantidade do produto desejado. Portanto, sabendo-se da importância e da elevada demanda por O_2 em distintos segmentos, como a siderurgia, a área hospitalar e a área de tratamento de efluentes, o aprofundamento no estudo de técnicas alternativas à destilação criogênica, principal forma de produção de gases, deve ser estimulado, tanto experimental quanto computacionalmente. Este trabalho teve, assim, o objetivo de estudar computacionalmente, com o auxílio do software Aspen Adsorption, o processo PSA para obtenção de corrente enriquecida em O_2 , com pureza entre 90 e 93% V/V, considerando-se corrente de alimentação com composição similar ao ar atmosférico (79% de N_2 , 20% de O_2 e 1% de Ar, em base volumétrica). Avaliou-se as pressões de 4,5, 6,5 e 8,5 bar e os tempos de ciclo de 60, 120 e 240 segundos, este último restrito ao cenário de maior pressão, em uma planilha com dois leitos de adsorção, empacotados com zeólita 5A, sendo um deles representado pelo recurso de repetição de leitos, ofertado pelo software. Com a redução progressiva da pressão da corrente de alimentação, observou-se uma queda na quantidade de O_2 armazenada após os leitos de adsorção, o que já era esperado. Apenas nos cenários de 8,5 e 6,5 bar, 60 segundos, e 4,5 bar, 120 e 60 segundos, a pureza desejada não foi alcançada. Para o cenário de 8,5 bar, o tempo de ciclo de 120 segundos foi o mais adequado; o tempo de ciclo de 240 segundos, em comparação, fez com que as respostas da unidade ficassem lentas (maior intervalo de tempo é requerido para alcançar determinado valor), mas os valores obtidos para pureza e quantidade armazenada de O_2 foram análogos; o cenário de 60 segundos não conseguiu alcançar a pressão desejada de 8,5 bar, nem o valor estipulado para a pureza. Enfatiza-se que, em todos os cenários, não houve mudança na configuração das válvulas. Por fim, as principais contribuições deste trabalho são: verificar a relação entre a pressão da corrente de alimentação e o tempo de ciclo com a pureza e a quantidade produzida de O_2 e, assim, identificar qual cenário, entre os simulados, é o mais vantajoso, além de poder auxiliar novos trabalhos em relação ao uso do software Aspen Adsorption para o processo PSA.

Palavras-chave: PSA, gás oxigênio, adsorção, simulação

Abstract

Pressure Swing Adsorption (PSA) process is a cyclic adsorption process that can be used to obtain oxygen-enriched stream, O₂, with the use of certain zeolites. Feed stream pressure and cycle time exert great influence on both purity and quantity of the desired product. Therefore, due to the importance and high demand for O₂ in different segments, such as steelmaking, healthcare and water and wastewater treatment, the study of alternative techniques to cryogenic distillation, the main form of gas production, should be stimulated, both experimentally and computationally. Thereby the objective of this work is to study computationally, with Aspen Adsorption, the PSA process for oxygen-enriched stream production, with purity between 90 and 93% V/V, considering feed stream with composition analogous to atmospheric air (79% N₂, 20% O₂ and 1% Ar, volumetric basis). The pressures of 4.5, 6.5 and 8.5 bar and cycle times of 60, 120 and 240 seconds were evaluated, the latter restricted to the scenario of higher pressure, in a spreadsheet with two adsorption beds, packaged with 5A zeolite, one of which was represented by the bed repetition resource, offered by the software. With the progressive reduction of feed stream pressure, a decrease in the amount of O₂ stored after the adsorption beds was observed, which was already expected. Only in the scenarios of 8.5 and 6.5 bar, 60 seconds, and 4.5 bar, 120 and 60 seconds, the desired purity was not achieved. For the 8.5 bar scenario, the cycle time of 120 seconds was the most appropriate; the cycle time of 240 seconds, in comparison, caused the responses of the unit to slow down (longer time interval is required to reach a certain value), but the values obtained for purity and stored amount of O₂ were analogous; the 60-second scenario failed to reach the desired pressure of 8.5 bar, nor the stipulated value for purity. It is emphasized that, in all scenarios, there was no change in valve configuration. Finally, the main contributions of this work are to verify the relationship between feed stream pressure and cycle time with the purity and the quantity produced of O₂ and, thus, to identify which scenario, among the simulated, is the most advantageous one, besides contributing to new projects in relation to Aspen Adsorption use for PSA process simulation.

Keywords: PSA, oxygen, adsorption, simulation

Lista de Figuras

2.1	Diferentes tipos de isotermas de adsorção, adaptado de Mohanty e Pal (2017).	24
2.2	Zeólita do tipo faujasita, obtida em Baerlocher e McCusker (2022).	27
2.3	Zeólita do tipo Linde A, obtida em Baerlocher e McCusker (2022).	28
2.4	a) Unidade de destilação criogênica de ar atmosférico liquefeito, Michell Instruments, e b) unidade PSA para produção de corrente enriquecida de O ₂ da Empresa SYSADVANCE.	30
2.5	Unidade padrão de separação de ar, por destilação criogênica, da empresa Air Liquide (AIR LIQUIDE, 2020).	31
2.6	Ilustração do leito de adsorção baseado em Van Chinh et al. (2019). Imagem adsorvente de Alves (2009).	34
2.7	Ilustração de um sistema genérico PSA com 2 leitos baseado em Grande (2012).	36
2.8	Representação do esquema original do Ciclo Skarstrom.	38
2.9	Adaptação da figura que representa o Ciclo Skarstrom adaptado, com 04 leitos e etapa de equalização de pressão, proposto por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009).	41
2.10	Especificações para produção de corrente enriquecida de O ₂ em diferentes unidades PSA da Empresa SYSADVANCE.	43
2.11	Escolha da opção de suprimento de N ₂ em função da vazão e pureza requeridas (AIR PRODUCTS, 2014).	45
2.12	Comportamento obtido por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) para uma unidade PSA produzindo O ₂ empregando um Ciclo Skarstrom adaptado.	48
2.13	Gráfico do artigo Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) apresentando o comportamento obtido para uma unidade PSA produzindo O ₂ em relação a recuperação e a pureza para diferentes taxas de produção ou vazões da corrente de produto.	49
2.14	Gráfico do artigo Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) apresentando o comportamento obtido para uma unidade PSA produzindo O ₂ em relação a recuperação e a pureza para diferentes razões P/F.	49
2.15	Representação simplificada dos aspectos mais significativos de uma unidade PSA.	50
2.16	a) Unidades VSA para produção de O ₂ comercializadas pela empresa PCI e b) unidades VPSA para produção de O ₂ comercializadas pela empresa SeparAr.	50
3.1	Usina concentradora de gás oxigênio da empresa americana OGSi, modelo OGSi 15.	57
3.2	Painel de controle, unidade lógica de controle e válvulas da usina concentradora de gás oxigênio da empresa americana OGSi, modelo OGSi 15.	59

3.3	Usina geradora de O ₂ da empresa americana OGSi, modelo OGSi 15, em funcionamento, com destaque para os manômetros e para as lâmpadas acessas no controlador lógico e na válvula direita.	60
3.4	Ilustração da janela, presente no Aspen Adsorption, com as especificações que devem ser preenchidas sobre o leito de adsorção.	64
3.5	Ilustração da barra lateral do Windows, com destaque para a pasta Aspen Plus, que está aberta, e o software Aspen Adsorption, que aparece na primeira posição da relação dos softwares presentes nessa pasta.	65
3.6	Tela após o software Aspen Adsorption ser aberto, com destaque para a opção “ <i>Demonstrations</i> ” no canto superior esquerdo, em azul.	66
3.7	Janela que se abre após a opção “ <i>Demonstrations</i> ” ser clicada, apresentando todas as simulações ofertadas pela fabricante para auxiliar o usuário no processo de aprendizagem sobre a utilização do software Aspen Adsorption.	67
3.8	Representação da unidade PSA para produção de O ₂ na planilha do simulador, com destaque para os blocos, as ligações entre eles e as nomenclaturas utilizadas nas etiquetas, que permitem facilitar a compreensão e visualização da unidade e seu funcionamento.	68
3.9	Janela inicial que será aberta ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção. Nela também é possível verificar as opções do método de discretização disponíveis e número escolhido de nós para a solução das equações diferenciais parciais.	69
3.10	Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco na aba “Balanço Material e de Momento”.	70
3.11	Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “cinética”.	71
3.12	Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “isoterma”.	71
3.13	Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “balanço de energia”.	72
3.14	Opções ao clicar na caixa especificações no leito de adsorção, foco no menu reações Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “reações”.	73
3.15	Opções ao clicar na caixa especificações no leito de adsorção, foco no menu reações Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “procedimentos”.	74
3.16	Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando os quatro passos presentes na unidade PSA simulada.	75
3.17	Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando as variáveis manipuladas nos quatro passos presentes na unidade PSA simulada.	76
4.1	Comparação da variação da pureza dos gases no tanque de armazenamento para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.	81
4.2	Comparação da variação da composição dos gases ao longo do eixo, não adimensionalizado, para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.	83
4.3	Comparação da variação da temperatura ao longo do eixo, não adimensionalizado, para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.	86

4.4	Comparação da variação da quantidade dos gases armazenados no tanque de armazenamento para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.	89
4.5	Comparação da variação da pressão para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.	91
4.6	Comparação das vazões das correntes de entrada e saída para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.	93
4.7	Comparação da pureza dos gases no tanque de armazenamento para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	94
4.8	Comparação da variação de composição dos gases ao longo do leito de adsorção para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	95
4.9	Comparação da variação da temperatura ao longo do leito de adsorção para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	96
4.10	Comparação da variação pressão para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	98
4.11	Comparação da variação de vazão das correntes de entrada e saída para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	99
4.12	Comparação da quantidade de gás armazenado no tanque de armazenamento para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	100
4.13	Comparação da variação da pureza dos gases armazenados no tanque de armazenamento para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	102
4.14	Comparação da variação da quantidade dos gases armazenados no tanque de armazenamento para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	103
4.15	Comparação da variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	104
4.16	Comparação da variação da pressão para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	105
4.17	Comparação da variação da temperatura ao longo do leito para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	106
4.18	Comparação da variação da vazão para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.	107
4.19	Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	108
4.20	Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	109
4.21	Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	109
4.22	Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de variação da pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	110
4.23	Variação da pressão durante a produção de O ₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	110
4.24	Variação da pressão no tanque de armazenamento da unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	111
4.25	Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.	111
4.26	Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.	112

4.27	Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.	112
4.28	Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.	113
4.29	Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de variação da pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.	113
4.30	Variação da pressão durante a produção de O ₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.	114
4.31	Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.	114
4.32	Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	114
4.33	Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	115
4.34	Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	116
4.35	Variação da pressão durante a produção de O ₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.	116
4.36	Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.	117
4.37	Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos, com ampla visão de tempo de simulação.	118
4.38	Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.	118
4.39	Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.	119
4.40	Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de variação da pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.	119
4.41	Variação da pressão durante a produção de O ₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.	120
4.42	Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.	120

Lista de Tabelas

2.1	Mercado global de gases industriais por segmento para 2015 (MARKETLINE IND. PROFILE, 2015).	54
2.2	Distribuição do mercado de gases industriais na América do Sul por países - 2013 (MARKETLINE REPORT, 2013)	55

Lista de Símbolos

Ar	Argônio
Buffer.Mc	Quantidade armazenada de uma espécie gasosa no tanque de armazenamento após o leito de adsorção
Buffer.P	Pressão verificada no cilindro ou tanque de armazenamento após o leito de adsorção
Buffer.Y	Pureza de uma dada espécie gasosa no cilindro ou tanque de armazenamento após o leito de adsorção
CH ₄	Metano
CO ₂	Gás carbônico
D1.P	Variação de pressão no bloco de repetição de leito de adsorção
F1.F	Vazão da corrente de alimentação
H ₂	Gás hidrogênio
N ₂	Gás nitrogênio
n	Número natural, maior que 1, de componentes ou espécies químicas em uma mistura
O ₂	Gás oxigênio
P1.F	Vazão da corrente de produto, presente na saída do bloco que representa o cilindro ou tanque de armazenamento
TV1.P	Pressão verificada na parte inferior do leito de adsorção
TV2.P	Pressão verificada na parte superior do leito de adsorção
TV2.Y	Pureza de uma dada espécie gasosa na parte superior do leito de adsorção
W1.F	Vazão da corrente de saída, <i>waste</i> , que representa a vazão dos gases nos processos de despressurização dos leitos de adsorção

Lista de Abreviaturas e Siglas

ASU	<i>Air Separation Unit</i>
CMS	Carbon Molecular Sieves
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
GCSS	Gas Cyclic Steady State Models
LDPSP	Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
RPSA	<i>Rapid Pressure Swing Adsorption</i>
RVPSA	<i>Rapid Vacuum Pressure Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
VPSA	<i>Vacuum Pressure Swing Adsorption</i>
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Objetivo Geral	19
1.2	Objetivos Específicos	19
2	Revisão da Literatura	20
2.1	Gás Oxigênio	20
2.2	Adsorção	22
2.3	Zeólitas	26
2.4	Destilação criogênica do ar atmosférico liquefeito	28
2.5	Produção de gases com o auxílio de membranas	31
2.6	Processo de adsorção por oscilação de pressão - PSA	33
2.7	Perfil do mercado global e brasileiro de gases industriais: breve descrição	52
3	Materiais e Métodos	56
3.1	Software utilizado	56
3.2	Descrição da unidade comercial produtora de gás oxigênio presente no laboratório	56
3.3	Modos de simulação	61
3.4	Cenário escolhido para a simulação	62
3.5	Descrição dos parâmetros empregados na simulação	63
3.6	Etapas da simulação	63
3.7	Etapas para uso do software Aspen Adsorption	64
3.8	Equações empregadas e hipóteses assumidas	76
3.9	Modelo válvula Aspen Adsorption	79
4	Resultados e Discussão	80
4.1	Cenário com 8,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 120 segundos	80
4.2	Cenário com 8,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 240 segundos	87
4.3	Cenário com 8,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 60 segundos	90
4.4	Cenário com 6,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 120 segundos	94
4.5	Cenário com 6,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 60 segundos	97
4.6	Cenário com 4,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 120 segundos	101

4.7	Cenário com 4,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 60 segundos	104
4.8	Cenário de variação de pressão para um tempo de ciclo de 120 segundos . . .	108
5	Conclusões e Sugestões	121
	Referências bibliográficas	125

Capítulo 1

Introdução

O gás oxigênio é um dos gases que compõem o ar atmosférico, representando aproximadamente 20% V/V de sua composição. Os demais gases que compõem o ar atmosférico são o gás nitrogênio, N_2 , o gás argônio, Ar, o gás carbônico, CO_2 , os gases nobres, traços de hidrocarbonetos, além de vapor de água (COOKE, 2007).

Esse gás apresenta uma demanda diversificada, tanto em quantidade quanto em qualidade. Setores como o da produção de aço, com o processo Linz-Donawitz ou conversor a oxigênio, a aquicultura, na criação de peixes e camarões, (SYSADVANCE, 2019) e o segmento da saúde, com a oxigenoterapia, como foi verificado ao longo da pandemia de Covid-19, ilustram, brevemente, essa ampla variedade.

Portanto, o estudo das principais técnicas de produção de gases industriais, como o O_2 e o N_2 , deve ser estimulado, de tal sorte que possa ser ofertado a cada segmento o produto desejado com economicidade. Atualmente, esses gases podem ser produzidos por destilação criogênica, principal técnica utilizada, por processo cíclico de adsorção ou com o auxílio de membranas (PAN; OMAR; ROHANI, 2017).

O processo PSA, foco deste trabalho, utiliza a capacidade que certas estruturas sólidas têm de interagir com distintas espécies presentes em uma dada corrente, líquida ou gasosa, de processo. Dependendo do grau de interação com essas espécies, o tempo de retenção de cada espécie no sólido será diferente (SIRCAR, 2002), o que permitirá a sua separação. Enfatiza-se que o processo PSA e a separação por membranas são técnicas alternativas que

ganharam destaque e espaço no mercado, para pequenas e médias demandas, uma vez que apresentam gasto de energia inferior ao verificado no processo de destilação criogênica.

Em um processo de adsorção, sabe-se da influência da pressão e da temperatura na quantidade adsorvida de adsorbato (YANG, 1987a,d). De modo complementar, em um processo cíclico de adsorção, o tempo de ciclo exerce, de maneira correlata, importante função, ao recordar-se da etapa de regeneração do leito, presente nesse tipo de processo. Assim, para que o O_2 possa ser produzido pelo processo PSA com economicidade, atendendo-se aos requisitos de cada setor, como a quantidade e a pureza, a relação entre a pressão da corrente de alimentação e o tempo de ciclo e o seu impacto na pureza e na quantidade produzida do gás desejado deve ser considerada.

A importância de se avaliar essa relação é evidenciada quando recorda-se que a demanda por esse gás dentro de um segmento não será, necessariamente, contínua ao longo do tempo. Essa situação é ilustrada no segmento da área da saúde, no qual verifica-se uma demanda variável ao longo dos meses, sendo influenciada, por exemplo, pela incidência de doenças respiratórias. Esse fato proporciona indagações sobre a possibilidade de alteração da pressão da corrente de alimentação, para acompanhar a variação na demanda do gás, o impacto dessa variação no desgaste do leito, bem como a necessidade de modificação no tempo de ciclo e nas configurações das válvulas.

Portanto, para verificar a influência desses parâmetros, utilizou-se o software comercial Aspen Adsorption para simular cenários com corrente de alimentação com pressão variando de 4,5 até 8,5 bar e tempos de ciclo de 60, 120 e 240 segundos, sendo o tempo de 240 segundos limitado ao cenário de 8,5 bar, na produção de corrente enriquecida em O_2 com pureza superior a 90% V/V, além de acompanhar a variação na quantidade armazenada de gás para as diferentes pressões da corrente de alimentação. Reforça-se que em todos os cenários avaliados as configurações do leito e das válvulas não foram modificadas.

1.1 Objetivo Geral

Estudar a obtenção de corrente enriquecida em O_2 pelo processo PSA, considerando uma corrente de alimentação com composição análoga ao ar atmosférico (79% V/V de N_2 , 20% V/V de O_2 e 1% V/V de Ar). Para isso, será empregado o software Aspen Adsorption, parte integrante do Aspen Plus, avaliando-se tempo de ciclo, pressão da corrente de alimentação e pureza obtida no produto.

1.2 Objetivos Específicos

- Fazer a revisão da literatura;
- Estudar a incorporação do processo PSA no software Aspen Adsorption;
- Simular o processo PSA e avaliar a sensibilidade da resposta do processo para diferentes pressões da corrente de alimentação e tempos de ciclo;
- Verificar os parâmetros operacionais mais adequados para cada cenário simulado.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Nessa seção, será feita a revisão da literatura, apresentando-se as principais informações sobre a produção de O_2 pelo processo PSA. Para isso serão apresentados, em seções, os assuntos que permitirão uma fácil compreensão sobre esse processo cíclico de adsorção.

2.1 Gás Oxigênio

O ar atmosférico apresenta em sua composição o O_2 , que representa, aproximadamente, 20% V/V dela. Destaca-se que, as moléculas de oxigênio, nas condições de temperatura e pressão da atmosfera terrestre, estão em estado gasoso. O oxigênio, O_2 , em sua forma gasosa é incolor, não apresenta gosto/sabor nem cheiro/odor. Além disso, a temperatura de ebulição do O_2 é de $-183^\circ C$ ou $90,2 K$ (COOKE, 2007).

A importância do O_2 , tradicionalmente, está associada à processos biológicos, como o processo de respiração, ou à cenários cotidianos que apresentam, em sua estrutura, fornos ou motores de combustão interna, como fornos de padaria ou mesmo o motor de um carro. No entanto, essas situações ilustram apenas uma pequena fração da importância desse gás para distintos segmentos, como o industrial, comercial e o da saúde, por exemplo (COOKE, 2007).

O gás oxigênio não é combustível. Ele é comburente. Portanto, ele integra o processo de combustão de materiais que possam servir como combustível. Reforça-se que, para a ocorrência do processo de combustão, são necessários combustível, comburente e fonte de

calor, como uma centelha ou uma chama (WILLIAMS, 2003).

Desses segmentos, a importância do emprego de O_2 na produção de aço, no processo Linz-Donawitz, ilustra sobremaneira o papel relevante desse gás no mercado. A corrente gasosa enriquecida em O_2 é soprada no ferro gusa, proveniente, normalmente, do alto-forno, reduzindo o teor de carbono nesse material, permitindo a obtenção de aço com baixo teor de carbono (CRAMB, 2001; RUTH, 2004).

Antes do conversor a oxigênio, um dos processos utilizados era o processo de Bessemer, no qual ar atmosférico é soprado diretamente no ferro gusa, o que implicava em baixo rendimento, resultando em maior dispêndio, comparado ao conversor a oxigênio. Nesse momento, recorda-se da importância da produção de aço para um país, considerando-se a vastidão de segmentos que utilizam aço, por exemplo, a construção civil e a indústria automotiva (CRAMB, 2001; RUTH, 2004).

O processo Linz-Donawitz representa significativa parcela do mercado produtor de aço, normalmente na forma de alto-forno associado ao conversor a oxigênio. Um dos processos alternativos é o uso de fornos de arco elétrico.

Dessa forma, com o exemplo da produção de aço, percebe-se, do ponto de vista estratégico, a importância de um país ser capaz de suprir sua demanda de O_2 , conseguindo produzi-lo com o auxílio de distintas tecnologias, que permitam sua produção em diversas localidades, proporcionando segurança no fornecimento desse gás, preço competitivo (em relação ao gasto com energia elétrica e manutenção da unidade) e a pureza do gás.

O último aspecto, pureza, é de extrema importância para vários segmentos, como o da saúde, metalurgia, com o maçarico e a solda oxiacetilênica, e o da produção de semicondutores, outro segmento que também demanda O_2 . Portanto, investigar quais são as principais formas de produção desse gás é uma tarefa pertinente.

2.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície. Certos sólidos, denominados adsorventes, apresentam a capacidade de interagir, em distintos graus de intensidade, com as diferentes espécies químicas presentes em correntes líquidas ou gasosas de um determinado processo (YANG R T, 2003a; YANG, 1987b). Assim, existe a possibilidade de remoção de uma determinada espécie química e a obtenção de uma corrente enriquecida nas demais.

O exemplo da remoção de um pigmento de uma solução por adsorção é clássico, mas auxilia no entendimento do processo de adsorção. Apenas para enfatizar, nesse caso, o adsorvente irá se enriquecer do pigmento (aumento da concentração do pigmento no adsorvente), que irá se adsorver em sua superfície, enquanto a solução, que inicialmente apresentava uma tonalidade bastante característica, apresenta-se, ao final, quase incolor. Assim, o remanescente da solução estará empobrecido no pigmento e enriquecida nas demais espécies químicas presentes.

A possibilidade de adsorção de espécies químicas presentes em correntes gasosas é extremamente interessante e permitiu que novos processos de separação, como o processo PSA e o processo TSA, fossem idealizados e postos em prática (YANG R T, 2003b; YANG, 1987e).

Prosseguindo-se, enfatiza-se que o processo de adsorção depende da área superficial do adsorvente. Portanto, existe uma busca progressiva por adsorventes que apresentem elevada área superficial, lembrando-se que o adsorvente é um material poroso.

Dessa forma, por ser poroso, as espécies que serão adsorvidas, a princípio, poderão ser adsorvidas não apenas na superfície externa do adsorvente, mas também no interior dele. Portanto, destaca-se que, nesse processo, a espécie que se adsorverá irá se difundir do seio do fluido, fase *bulk*, em direção ao adsorvente. Após essa etapa, a espécie irá interagir, seja por uma ligação química ou por uma interação física com a superfície do adsorvente. Esse aspecto reforça a importância da estruturação de um adsorvente, atentando-se aos grupos funcionais que poderão ser inseridos em sua estrutura, para facilitar a adsorção da espécie

química desejada (YANG R T, 2003a; YANG, 1987c,d).

Outro ponto a ser destacado é que, dependendo do tipo de interação entre a espécie química e a superfície do adsorvente, sendo uma interação química ou física, o tempo de retenção dessa espécie poderá ser maior ou menor. Normalmente, as interações químicas apresentam maior magnitude do que as interações físicas (YANG R T, 2003b; YANG, 1987d).

O adsorvente, com o avançar do processo, irá se saturar. Ao acontecer tal fenômeno, o adsorvente, inicialmente virgem, deverá ser substituído ou regenerado, de tal forma que o processo possa continuar. Caso o adsorvente se sature e não seja substituído ou regenerado, a concentração da espécie adsorvida irá aumentar progressivamente na corrente de saída. A expressão “capacidade de trabalho de um adsorvente” pode ser encontrada na literatura. Recorda-se que, dependendo do processo, um adsorvente poderá ser regenerado antes de alcançar o seu estado saturado. Tal prática busca evitar que a concentração da espécie adsorvida se mantenha abaixo de um valor especificado na corrente de saída.

Como o adsorvente precisa passar pelo processo de regeneração, normalmente, opera-se com um ou mais leitos empacotados com esse adsorvente, com o objetivo de não interromper a continuidade do processo. Apenas por curiosidade, alguns processos empregam apenas um leito de adsorção com uma etapa extremamente rápida de regeneração do leito.

Para um processo de adsorção envolvendo espécies gasosas, as principais variáveis são a pressão em que ocorre a adsorção e a temperatura do processo. Quanto maior for a temperatura, menor será a quantidade adsorvida de gás em um dado adsorvente. Para a pressão, verifica-se o comportamento inverso. Eles podem ser verificados nas isotermas de adsorção de uma dada espécie em um certo adsorvente (YANG R T, 2003a; YANG, 1987b).

Na Figura 2.1 são apresentados seis diferentes tipos de isotermas de adsorção e serão descritos os comportamentos das isotermas tipo 1, tipo 2 e tipo 4. Na isoterma tipo 1, verifica-se a existência de um valor máximo (platô) para a adsorção de uma espécie química, mesmo aumentando-se a concentração dela na corrente de processo. Esse comportamento pode ser associado à adsorventes microporosos (TIEN, 2019; YANG, 1987c). Assim, a

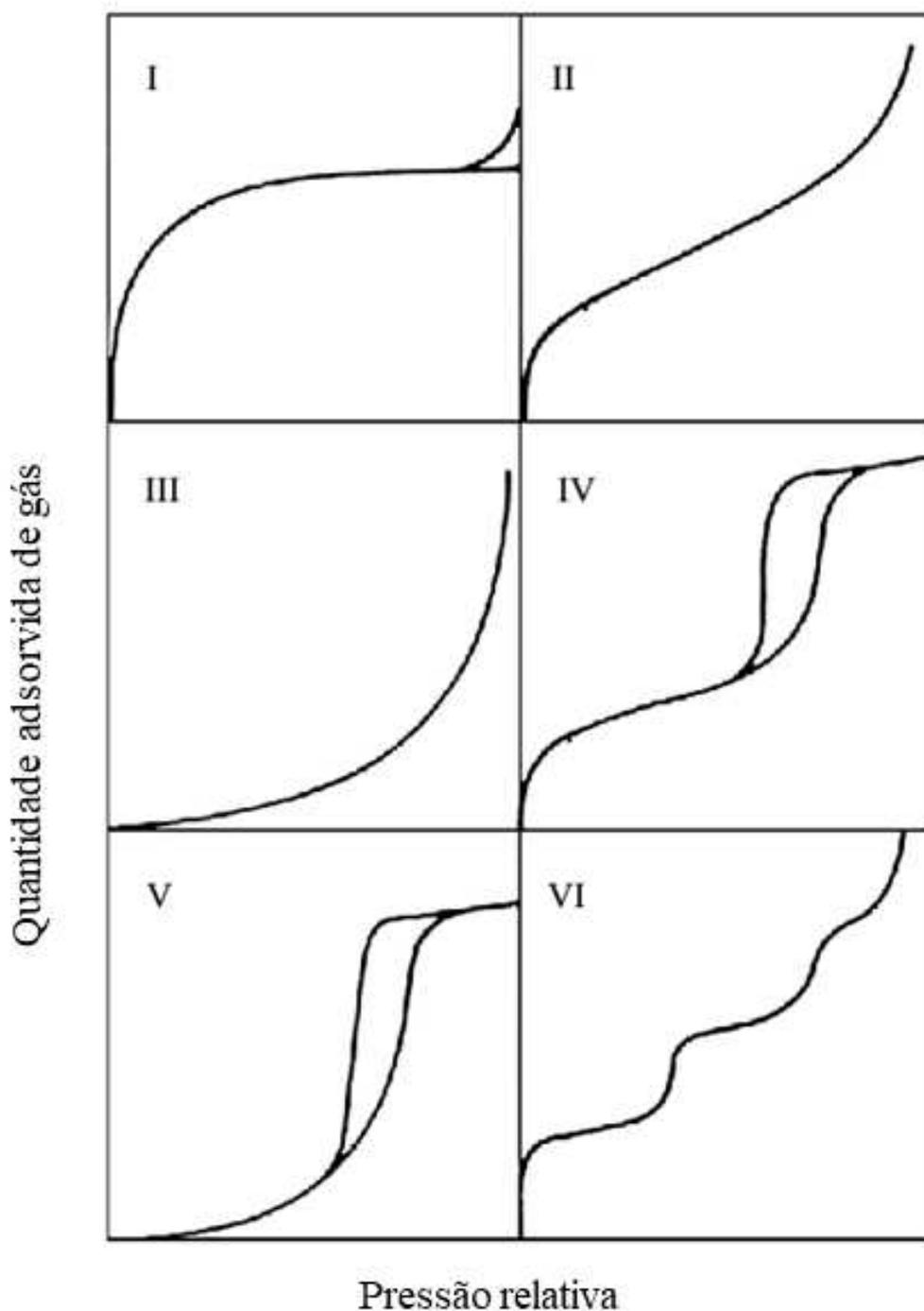


Figura 2.1: Diferentes tipos de isothermas de adsorção, adaptado de Mohanty e Pal (2017).

isoterma tipo 1 representa um processo de adsorção monomolecular ou unimolecular. A nomenclatura adsorção em monocamada também pode ser encontrada. A isoterma tipo 1 é conhecida como a Isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918), apresentada na equação 2.1 (LANGMUIR, 1918). No caso de uma corrente gasosa, na isoterma, a concentração será expressa na forma de pressão parcial. A isoterma tipo 1 representa o tipo de isoterma

encontrada neste trabalho.

$$\theta = \frac{BP}{1 + BP} \quad (2.1)$$

A isoterma de Langmuir 2.1 apresenta o comportamento apresentado na isoterma tipo 1 da Figura 2.1, pois ao se aumentar a concentração de uma certa espécie química em uma corrente, a superfície do adsorvente vai progressivamente ficando saturada e, conseqüentemente, o espaço disponível na superfície do adsorvente fica limitado. Recordando-se que ao mesmo tempo em que há espécies químicas sendo adsorvidas, outras, previamente adsorvidas, podem se dessorver. Portanto, a velocidade ou taxa de adsorção dependerá tanto da proporção da superfície do adsorvente que ainda está disponível para adsorção quanto do balanço líquido entre as espécies que estão se adsorvendo e aquelas que estão sendo dessorvidas (TIEN, 2019; YANG, 1987c).

Para o caso da temperatura ser fixa, a velocidade de adsorção dependerá apenas da proporção da superfície do adsorvente em que a espécie química considerada está adsorvida. Logo, enfatiza-se que, no balanço líquido entre as espécies que estão se adsorvendo e aquelas que estão se dessorvendo, é necessário levar em consideração a energia de ativação na etapa de dessorção, para as diferentes temperaturas que possam ser avaliadas (TIEN, 2019; YANG, 1987c).

Na equação 2.1, $\theta = \frac{q}{q_m}$ e, portanto, θ representa a razão entre a quantidade de espécies adsorvidas e a quantidade máxima que poderia ser adsorvida em um dado adsorvente. Enfatiza-se que, aumentando-se a temperatura ou reduzindo-se a pressão desfavorece-se a adsorção de uma espécie gasosa. Além disso, P representa a pressão total e B é a constante da Isoterma de Langmuir.

A isoterma tipo 2 presente na Figura 2.1 pode ser dividida em três regiões e também pode representar diferentes adsorventes que apresentem distintos tamanhos de poros. A primeira região dessa isoterma, de baixa pressão, representa os microporos (TIEN, 2019; YANG,

1987c). A segunda região surge com o aumento da pressão, representando a formação de uma monocamada. A última região, de alta pressão, é caracterizada pela condensação capilar no adsorvente (YANG, 1987c).

Já a isoterma tipo 4 presente na Figura 2.1 permite observar que, durante o processo de adsorção, há a formação de duas camadas de adsorção, em contraste com o que foi visto na isoterma tipo 1, por exemplo (TIEN, 2019; YANG, 1987c). Nesse tipo de isoterma, há a presença de condensação capilar em condição de pressão inferior à pressão de saturação (TIEN, 2019; YANG, 1987c).

Outro ponto que deve ser enfatizado é a possibilidade de que mais de uma espécie química se adsorva em um mesmo adsorvente. Dessa forma, para possibilitar a remoção da espécie desejada, é fundamental que o adsorvente empregado adsorva preferencialmente uma das espécies em relação às demais. Em relação ao aspectos termodinâmicos, o potencial total entre o adsorvente e o adsorbato é representado pela soma de todas as interações entre adsorbato-adsorbente e entre adsorbato-adsorbato. Essa soma de interações está representada na equação 2.2.

$$\phi_{total} = \phi_{adsorbato-adsorbato} + \phi_{adsorbato-adsorbente} \quad (2.2)$$

2.3 Zeólitas

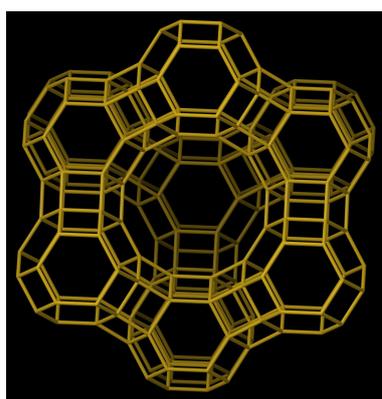
As zeólitas são aluminossilicatos que apresentam elevada cristalinidade. Elas desempenham diversificadas funções como adsorventes e catalisadores. Suas aplicações como adsorventes incluem a purificação do ar atmosférico, dessulfurização de gás natural, secagem de gases etc. Como catalisadores, podem ser empregadas no Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).

Elas podem apresentar em sua composição átomos de sódio, potássio e cálcio, com uma composição química genérica apresentada na equação 2.3 (YANG R T, 2003d).

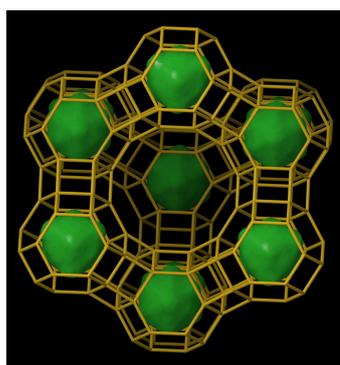
$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O \quad (2.3)$$

Sendo que x e y são números inteiros e que y/x deve ser maior que ou igual a um, n é a valência do cátion M e z representa o número de moléculas de água em cada célula unitária.

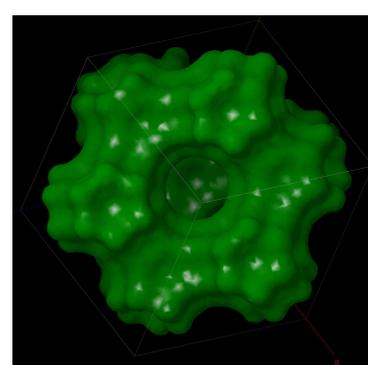
As zeólitas mais empregadas na separação de ar atmosférico são as zeólitas do tipo A e tipo X. Para o processo FCC, do tipo Y. A diferenciação entre a zeólita do tipo X e do tipo Y está na razão entre o teor de silício e de alumínio, Si/Al, que pode variar de um até cinco para esse tipo de zeólita. As zeólitas do tipo Y apresentam um valor superior dessa razão em comparação às zeólitas do tipo X. As zeólitas do tipo A, por outro lado, apresentam uma razão de Si/Al igual a um.



(a) Figura da zeólita do tipo faujasita (FAU).



(b) Figura da zeólita do tipo faujasita, com destaque para as gaiolas de sodalita.

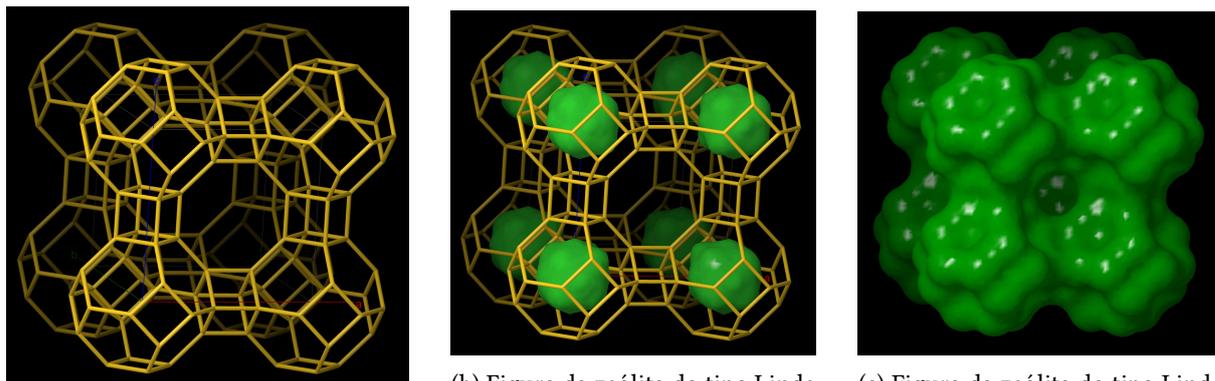


(c) Figura da zeólita do tipo faujasita, com destaque para o canal interno.

Figura 2.2: Zeólita do tipo faujasita, obtida em Baerlocher e McCusker (2022).

A Figura 2.2 traz a ilustração de uma zeólita do tipo faujasita, com destaque para as gaiolas de sodalita e o caminho interno da zeólita, por onde as espécies se difundem. A zeólitas do tipo X podem ser empregadas para a purificação do ar atmosférico, dessulfurização do gás natural, produção de O_2 , entre outros.

Já na Figura 2.3 é possível verificar uma zeólita do tipo A. Nela também é possível verificar a presença das gaiolas de sodalita e o caminho, na letra c), disponível para a difusão das espécies.



(a) Figura da zeólita do tipo Linde A, em inglês *Linde Type A zeolite*.

(b) Figura da zeólita do tipo Linde A, com destaque para as gaiolas de sodalita.

(c) Figura da zeólita do tipo Linde A, com destaque para o canal interno.

Figura 2.3: Zeólita do tipo Linde A, obtida em Baerlocher e McCusker (2022).

As zeólitas do tipo A podem ser empregadas para secagem e dessulfurização do gás natural, purificação de hidrogênio, H_2 , que também é empregado em processos da indústria do petróleo, remoção de dióxido de carbono entre outros.

Como apresentado na equação 2.2, a interação entre o adsorvente e o adsorbato é muito importante para entender o processo de separação apreciado. Para o caso da separação de O_2 de N_2 , as zeólitas são os adsorventes escolhidos uma vez que esses gases são não-polares, seus valores de polarizabilidade e suscetibilidade magnéticas não apresentam diferença significativa, mas os seus momentos de quadrupolo magnético são diferentes. A magnitude dessa diferença é pequena, mas suficiente para permitir a separação dessa mistura com o auxílio de zeólitas. As zeólitas, por sua vez, são empregadas nesse tipo de separação uma vez que apresentam gradiente de campo elétrico de elevada magnitude em sua estrutura, por conta da presença dos cátions mencionados anteriormente (YANG R T, 2003a,c,d; SHARMA, 2009).

2.4 Destilação criogênica do ar atmosférico liquefeito

A produção de gases pelo processo de destilação criogênica, a partir do ar atmosférico, é a principal técnica de produção nesse segmento. Esse processo permite a obtenção de O_2 e N_2 , por exemplo, em quantidades elevadas, bem como com alta pureza. Apesar de ser a principal técnica para produção de gases, apresenta um elevado gasto energético devido à necessidade

de liquefação dos gases (COOKE, 2007; FAVRE, 2010).

A produção de O_2 pelo processo de destilação criogênica utiliza como corrente de alimentação o ar atmosférico, que precisará ser liquefeito. Assim, a corrente de alimentação, ainda em estado gasoso, passa por uma etapa de filtração, para remoção de partículas sólidas presentes e prossegue para a etapa inicial de compressão e purificação, na qual remove-se o vapor de água e o CO_2 presentes na corrente de alimentação. Ela então avança para a etapa de resfriamento, na qual pode alcançar uma temperatura de -173 °C e, por fim, segue para a coluna de destilação (COOKE, 2007).

A coluna de destilação apresenta uma região de menor e outra de maior pressão. Normalmente, nessas colunas, a corrente de alimentação entra na seção inferior da coluna, que é a região de maior pressão. Nessa seção, normalmente, recupera-se o N_2 . O produto mais leve da seção inferior da coluna é direcionado para a seção de menor pressão da coluna. Nessa seção, recupera-se, o O_2 , como um produto pesado, e uma corrente enriquecida em argônio como produto intermediário da coluna. Todos esses pontos podem ser verificados na Figura 2.5.

Esses gases podem ser comercializados no estado gasoso ou no estado líquido, dependendo da quantidade de gás necessária. Alguns, como o CO_2 também podem ser comercializados na forma sólida, comumente conhecido como gelo seco.

Reforça-se que o ar atmosférico contém vapor de água e CO_2 e caso eles não sejam removidos, dada a temperatura de trabalho, pode ocorrer a formação de gelo e de gelo seco no interior das tubulações, dos equipamentos ou dentro da coluna de destilação, cenário que não é desejado. Essas duas espécies podem ser removidas, também, por um processo cíclico de adsorção, como o PSA, antes da corrente de alimentação entrar na coluna de destilação.

Na Figura 2.4 é possível verificar a presença de uma torre de destilação criogênica, conhecida, em inglês, como *cold box*, e de uma unidade que permite a produção cíclica por adsorção de O_2 , especificamente uma unidade PSA para produção de O_2 , que é a forma de

produção foco desse trabalho.



Figura 2.4: a) Unidade de destilação criogênica de ar atmosférico liquefeito, Michell Instruments, e b) unidade PSA para produção de corrente enriquecida de O_2 da Empresa SYSADVANCE.

Na Figura 2.4, a produção com o auxílio de membranas não está presente uma vez que essa forma de produção, no atual momento, não permite a obtenção de corrente enriquecida em O_2 com pureza elevada, apenas 40% V/V (FAVRE, 2010), em contraste com os outros dois processos, que permitem a obtenção de corrente com pureza superior a 90% V/V.

A Figura 2.5, novamente, complementa as informações da Figura 2.4 sobre a produção empregando o processo de destilação criogênica do ar atmosférico apresentando o esquema de uma unidade comercial padrão para separação de ar atmosférico, da empresa *Air Liquide*. Em inglês, ela é comumente referida como *Air Separation Unit* (ASU), o que pode ser verificado na Figura 2.5.

Nessa figura, também pode ser observado, na lateral esquerda, as informações sobre setores em que essa unidade pode ser empregada, a matéria prima necessária para o funcionamento dela, a pureza máxima da corrente de produto, possíveis coprodutos, sua capacidade produtiva diária, bem como os dados de custo dessa unidade. A Figura 2.5 também permite verificar as principais correntes de alimentação e de produtos de uma unidade de destilação criogênica, bem como as principais estruturas presentes (compressores

de ar, colunas de destilação de alta e baixa pressão etc.).

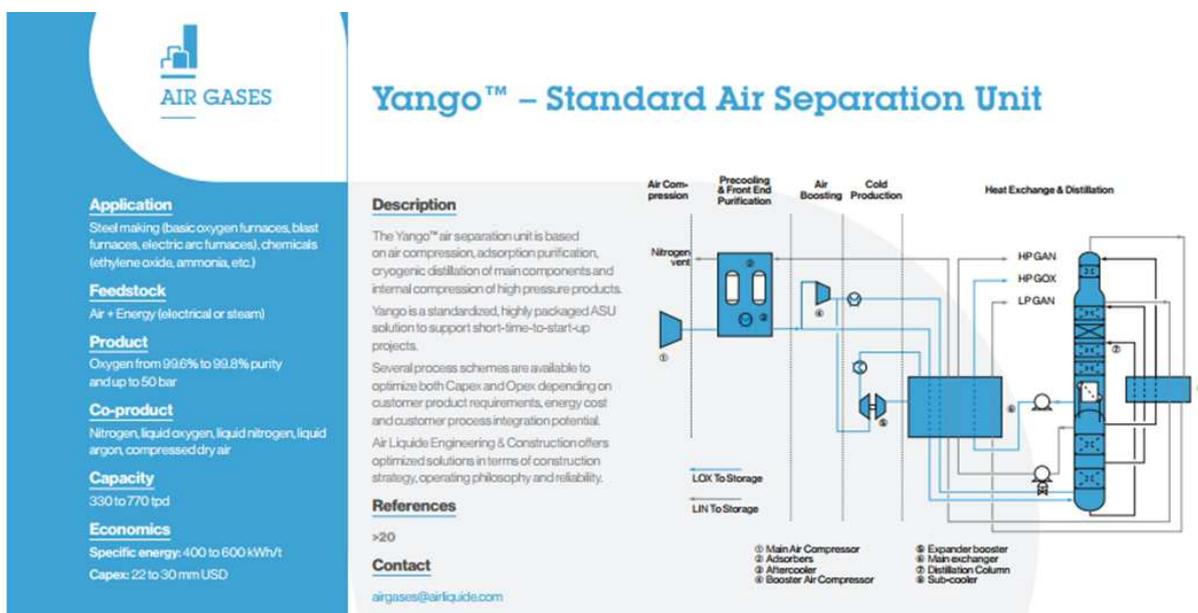


Figura 2.5: Unidade padrão de separação de ar, por destilação criogênica, da empresa Air Liquide (AIR LIQUIDE, 2020).

Com o conjunto de informações obtidas da Figura 2.5, enfatiza-se a ampla capacidade produtiva de uma unidade de destilação criogênica para produção de gases, que pode alcançar até 770 toneladas de O_2 por dia, bem como a capacidade de obtê-los com pureza elevada. Para a unidade representada na Figura 2.5, a pureza da corrente de O_2 pode chegar a 99,8% V/V, por exemplo. No entanto, uma das principais reflexões que essa figura proporciona é sobre o expressivo gasto energético associado a essa forma de produção de gases e ao elevado custo de capital para incorporação desse tipo de unidade, de até US\$ 30 milhões.

2.5 Produção de gases com o auxílio de membranas

A produção de gases com o emprego de membranas complementa as três principais técnicas empregadas comercialmente nesse segmento de mercado (COOKE, 2007; FAVRE, 2010). Para o caso da produção de O_2 , essa forma de produção apresenta grande limitação na pureza obtida na corrente de produto, limitada a 40% V/V (FAVRE, 2010).

Recorda-se que o uso de membranas em processos de separação ganha, progressivamente, espaço em diferentes áreas. Essa ampliação é justificada pelo fato do processo de separação com membranas não ser um processo baseado no equilíbrio termodinâmico (FAVRE, 2010).

Portanto, o processo de separação com o auxílio de membranas é um processo de não-equilíbrio termodinâmico, diferentemente dos outros dois principais processos empregados na produção de gases. Dessa forma, para a separação de gases, deve existir uma diferença entre as pressões parciais das espécies consideradas no processo de permeação através da membrana. Essa diferença garantirá a existência de uma força motriz, que será a diferença de potencial químico (FAVRE, 2010).

As etapas que compõem o processo de produção de gases com o auxílio de membranas incluem a compressão, inicialmente, seguida da passagem dos gases por filtros, para remoção de particulados e gotículas de óleo, por exemplo, seguida da passagem por um trocador de calor, dependendo dos gases que serão separados, e então pelo módulo que contém as membranas (FAVRE, 2010). Assim, para uma dada mistura, algumas espécies conseguirão permear mais rapidamente através dela do que as demais, o que permitirá a recuperação de duas correntes: o retido e o permeado.

Para o processo de separação de N_2 e O_2 , considerando-se o uso de ar atmosférico como corrente de alimentação, o O_2 será recuperado na corrente de permeado em conjunto com vapor de água, alguns hidrocarbonetos e CO_2 . Já o N_2 será recuperado com argônio na corrente de retido.

Nesse caso, considerou-se uma situação com apenas um módulo de membranas no processo de separação desses gases, que é o cenário habitualmente verificado (FAVRE, 2010). O O_2 é mais solúvel do que o N_2 em uma grande variedade de polímeros. Essa diferença pode chegar a ser cinco vezes superior. Assim, é possível obter uma corrente enriquecida em N_2 com apenas um módulo de membranas (FAVRE, 2010).

Para o processo de produção de O_2 uma pureza superior a 90% V/V não é alcançada, no momento, com apenas um módulo de membranas. Assim, como essa pureza é alcançada com

um processo cíclico de adsorção, o emprego, nesse momento, de membranas na produção de O_2 é limitado. Além dessas informações, deve-se enfatizar que a performance de separação desses gases é limitada pela seletividade de difusão deles, que é muito pequena para as principais membranas disponíveis atualmente. Apenas por curiosidade, a seletividade de difusão desses gases em uma zeólita empregada em um processo cíclico de adsorção pode ser quase 20 vezes superior àquela verificada para as membranas (FAVRE, 2010).

2.6 Processo de adsorção por oscilação de pressão - PSA

A primeira patente de uma unidade PSA foi registrada na década de 30 do século XX (SANTOS; PORTUGAL et al., 2004). No entanto, tal processo destaca-se a partir de duas patentes, registradas entre as décadas de 50 e 60, por Skarstrom (1958) e Guerin de Montgareuil e Domine (1964). Reforça-se que a invenção de zeólitas sintéticas por Milton, na Union Carbide Corporation, teve papel relevante no emprego efetivo de unidades de adsorção para separação de gases (SHOKROO et al., 2016).

A partir da década de 60, em especial nas décadas de 70 e 80 do século XX, novamente pelo avanço na síntese de zeólitas artificiais e pela intensificação de processos, o emprego de unidades de separação de gases por adsorção cresceu (SANTOS; CRUZ et al., 2007; SHOKROO et al., 2016). Na década de 60, por exemplo, o processo IsoSiv foi desenvolvido e usado para separação de hidrocarbonetos leves (CHEMICAL & ENGINEERING NEWS, 1962).

Nos últimos anos, o interesse em unidades portáteis de concentração de O_2 aumentou (ACKLEY, 2019). Esse interesse é justificado, em parte, pela redução no gasto energético, em comparação ao processo de destilação criogênica, para pequenas e médias demandas (COOKE, 2007), bem como a mobilidade e praticidade ofertada pelas unidades portáteis concentradoras de O_2 (ACKLEY, 2019). Reforça-se que a produção de O_2 com o auxílio de membranas, atualmente, não permite a obtenção de corrente com pureza superior a 40% V/V (FAVRE, 2010).

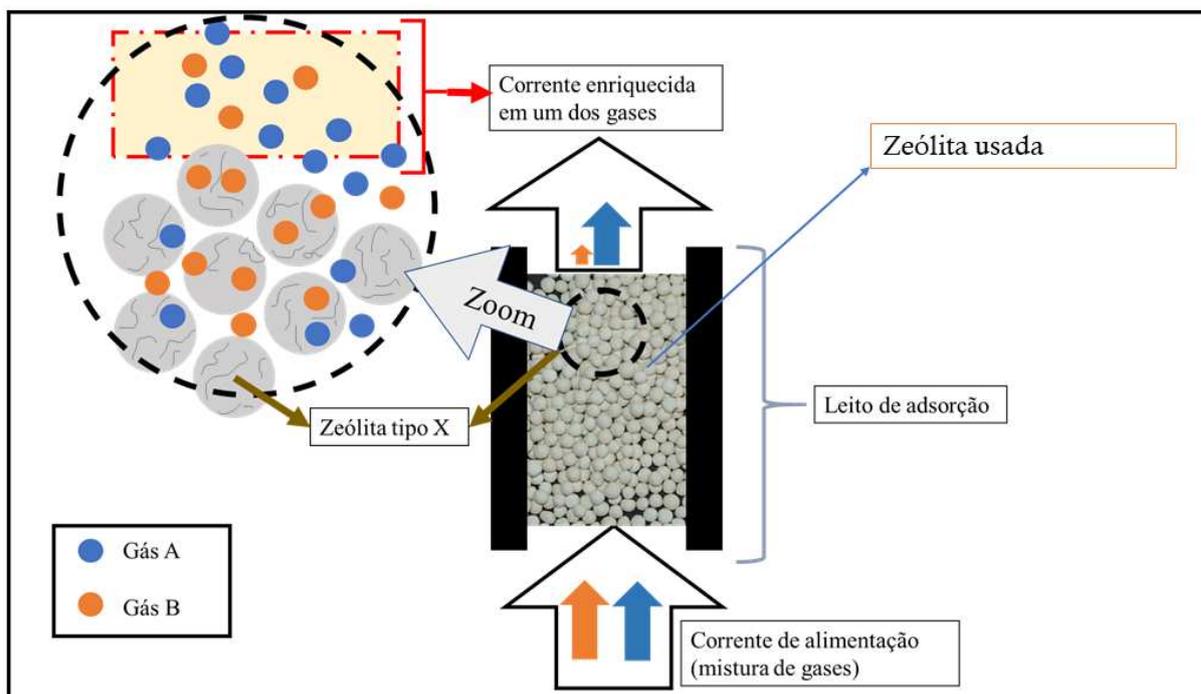


Figura 2.6: Ilustração do leito de adsorção baseado em Van Chinh et al. (2019). Imagem adsorvente de Alves (2009).

Os processos cíclicos de adsorção para separação de gases, como o processo PSA, envolvem o emprego de uma fase sólida e de uma fase fluida, gasosa ou líquida. Elas entram em contato em uma coluna ou leito empacotado. Como a corrente de alimentação apresenta, em sua composição, n espécies diferentes, uma delas será adsorvida mais intensamente na fase sólida, proporcionando, por certo intervalo de tempo, a recuperação de uma corrente rica nas demais espécies presentes na corrente de alimentação (COOKE, 2007; GRANDE, 2012).

Esse processo, para o caso da produção de O_2 , permite a obtenção, de forma econômica, de até 250 toneladas desse gás por dia (MOFARAHI; TOWFIGHI; FATHI, 2009). No Brasil, uma unidade PSA com capacidade próxima ao limite superior, apresenta um custo de R\$ 1 milhão, inferior ao verificado em uma unidade de destilação criogênica.

A Figura 2.6 apresenta, de forma simplificada, esse comportamento, em um corte de um leito que faz parte de uma unidade PSA. Nela, uma corrente de alimentação, pressurizada, é admitida na parte inferior do leito de adsorção e entra em contato com o adsorvente presente. Como pode ser verificado na parte esquerda da Figura 2.6, onde está escrito *zoom*, o

gás B, representado pelos círculos laranjas, interagem em maior magnitude com o adsorvente do que o gás A, azul. Esse comportamento permite recuperar na parte superior do leito uma corrente enriquecida no gás A, nesse caso. Além disso, observa-se a redução de pressão na corrente de saída do leito, como apresentado na seta superior da mesma figura.

Os principais adsorventes usados em processos cíclicos de adsorção são as zeólitas, os carvões ativados e as peneiras moleculares de carbono, conhecidas, em inglês, como Carbon Molecular Sieves (CMS) (GRANDE, 2012; SHOKROO et al., 2016). Para produção de O₂, as zeólitas do tipo A, como a 5A, e as do tipo X, como a 13X, LiX e LiLSX, são empregadas (SANTOS; CRUZ et al., 2007). Para produção de N₂, normalmente, emprega-se CMS (VAN CHINH et al., 2019).

Para a produção de O₂, a pureza média considerada é na faixa de 90-95% V/V, usando como adsorvente zeólitas 5A, 13X ou LiX (CHAI; KOTHARE; SIRCAR, 2011; SANTOS; CRUZ et al., 2007). Correntes de O₂ com pureza superior, na faixa de 99% V/V, podem ser obtidas com o emprego de zeólitas especiais, bem como de processos de adsorção alternativos, como VSA (ACKLEY, 2019; FERREIRA et al., 2015).

O processo PSA, além do adsorvente e da corrente de alimentação e de produto, apresenta um conjunto de etapas, cujo conjunto é denominado ciclo. Como todo adsorvente apresenta um limite de saturação, que deve ser respeitado, caso o limite de saturação seja ultrapassado, a pureza da corrente de produto fica comprometida.

Portanto, em um processo cíclico de adsorção, grande atenção deve ser ofertada ao adsorvente empregado. O adsorvente, após certo tempo de uso, deverá ser substituído ou regenerado, uma vez que ele se satura ao longo do tempo em que está em funcionamento. Por exemplo, o elemento filtrante utilizado no filtro de água, nas residências, apresenta em seu interior um adsorvente, que auxilia na remoção do excesso de cloro livre na água. Normalmente, após 06 meses ou o prazo estipulado pelo fabricante, o elemento filtrante deve ser substituído, para não comprometer a capacidade do filtro de água de executar sua função.

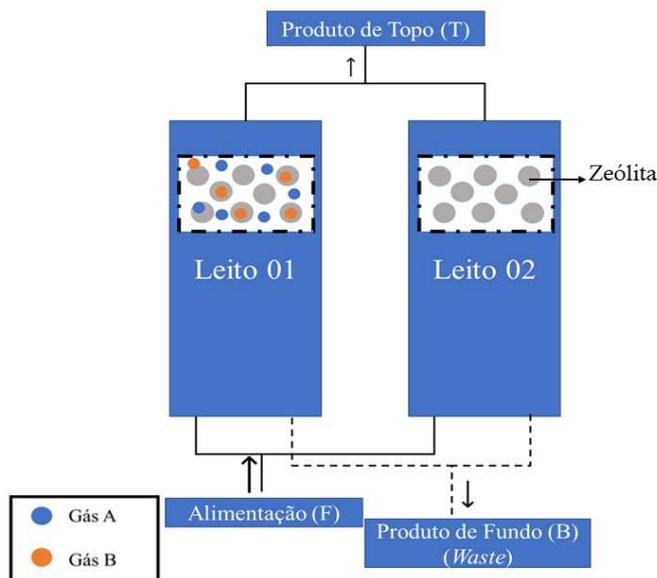


Figura 2.7: Ilustração de um sistema genérico PSA com 2 leitos baseado em Grande (2012).

Para um processo cíclico de adsorção, normalmente, não existe a possibilidade de substituição do adsorvente de forma tão frequente quanto ocorre com o elemento filtrante de água encontrado em residências. Algumas unidades produtoras de O_2 pelo processo PSA, por exemplo, apresentam tempo de ciclo de menos de dois minutos. A substituição do leito de adsorção, nesses casos, não é viável. Assim, opta-se pela regeneração do leito, permitindo que o leito aproxime-se de sua condição quando ainda era um leito virgem.

No caso do processo PSA, a regeneração do leito de adsorção ocorre com a redução da pressão do sistema. Após certo tempo de operação, para-se a alimentação do leito, desviando-a para um segundo leito, por exemplo, para não interromper a produção, e prossegue-se com a regeneração do leito saturado. Uma breve descrição desse comportamento está ilustrado na Figura 2.7. Nessa figura, verifica-se a corrente de alimentação operando no primeiro leito, que está produzindo o produto desejado, ao mesmo tempo em que se regenera o segundo leito, para que ele possa ser empregado em seguida.

Na Figura 2.7 também é possível verificar uma corrente denominada produto de fundo. No processo de regeneração do leito, o leito que previamente estava pressurizado é despressurizado e o seu conteúdo integra esse produto de fundo. Normalmente, para

possibilitar uma melhor regeneração do leito, parte do produto de topo é desviado para fazer a purga, de modo simplificado, uma limpeza, do leito em regeneração.

Justamente essa redução de pressão na etapa de despressurização, que promove a oscilação de pressão entre as etapas de adsorção e a etapa de purga do leito, para a etapa de regeneração do leito, é a responsável pela denominação do processo PSA. Caso o processo de regeneração do adsorvente ocorra por variação da temperatura, o processo é denominado adsorção por oscilação de temperatura, em inglês, *Temperature Swing Adsorption (TSA)* (COOKE, 2007; GRANDE, 2012).

O processo PSA, original, apresentava quatro etapas: pressurização do leito, adsorção (produção do gás desejado), evacuação e purga do leito (SKARSTROM, 1958). Essas quatro etapas, presentes na Figura 2.8 formam um ciclo, que é repetido ao longo do tempo. Portanto, cada etapa apresenta um tempo de duração específico (40 segundos, por exemplo) e elas se intercalam ao longo do tempo. Algumas etapas adicionais foram incorporadas ao ciclo original com o objetivo de melhorar a performance da unidade, como a equalização de pressão entre os leitos, em que o leito que se encontra na etapa de evacuação auxilia na repressurização do leito que está na etapa de pressurização.

Entender o Ciclo Skarstrom original, com dois leitos de adsorção, não é uma tarefa simples, mesmo com a Figura 2.8. Esse processo é facilitado para o caso de um processo PSA com quatro leitos de adsorção. No entanto, a sequência em que as etapas acontecem no Ciclo Skarstrom original será apresentada na Figura 2.8, que é a representação do comportamento desse ciclo sem modificações. Também será apresentado, posteriormente, a sequência de etapas em um Ciclo Skarstrom adaptado com quatro leitos de adsorção.

Inicialmente, na Figura 2.8, deve ser observado que o leito 01 está sendo preparado para produzir O₂. No entanto, como esse é um processo cíclico, desconsiderando-se a etapa de início ou ligamento da unidade, o leito 02 era o leito que estava produzindo O₂ e, nesse momento, entrou na etapa de evacuação ou, em inglês, *blowdown*. Entender que as etapas que acontecem nos leitos estão interligadas é fundamental para compreender o funcionamento de

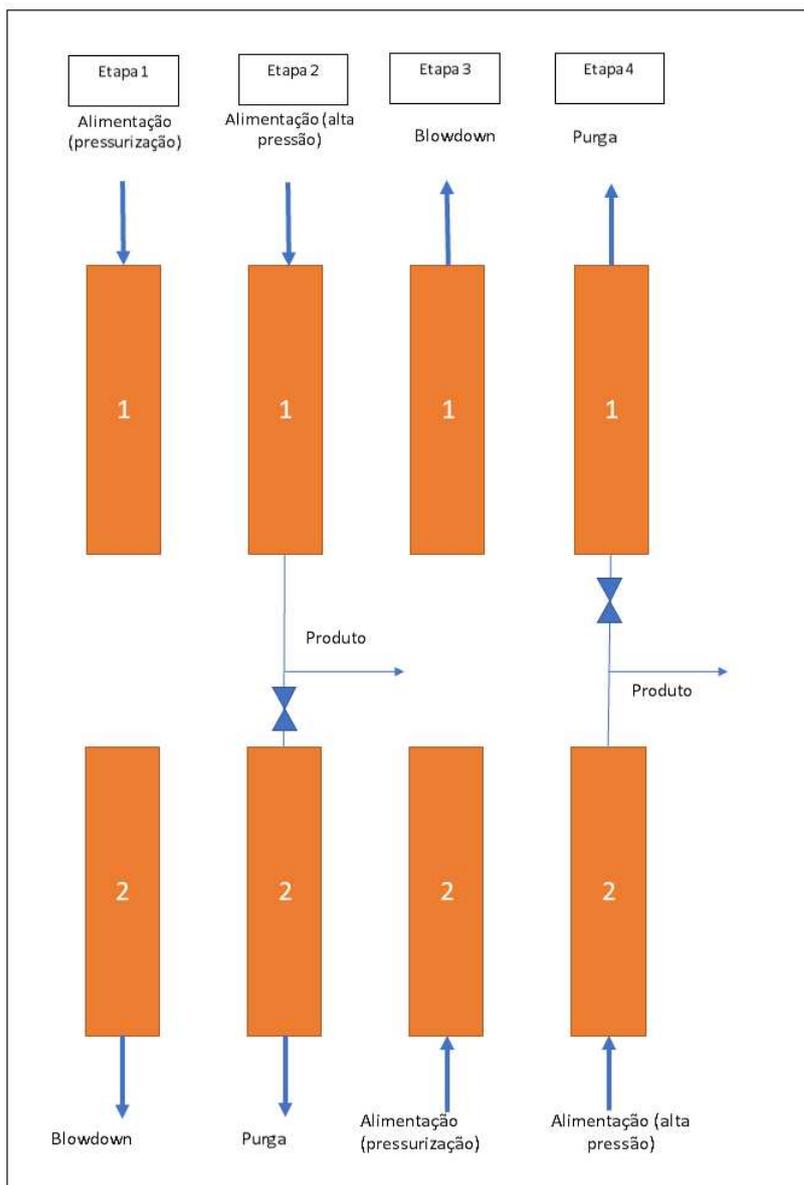


Figura 2.8: Representação do esquema original do Ciclo Skarstrom.

uma unidade PSA ou outra unidade que empregue um processo cíclico de adsorção.

Prosseguindo-se, após certo intervalo de tempo, 40 segundos, por exemplo, em etapa de pressurização, o leito 01 iniciará a etapa de adsorção e produção de O_2 , por 20 segundos, por exemplo. Nesse intervalo de tempo, o leito 02 passou pela etapa de evacuação e, agora, iniciou a etapa de purga. Como pode ser verificado na Figura 2.8, na etapa de purga, parte do produto desejado, O_2 , é desviado para auxiliar na regeneração do leito 02.

Esse desvio é justificado pelo aumento na pureza, da corrente de produto, que essa etapa, empregando parte do produto, permite alcançar. Realizar a etapa de purga do leito sem

utilizar parte do produto final, normalmente, não permite obter uma corrente de produto com pureza tão elevada quanto o adsorvente utilizado permite alcançar. O grande problema em se desviar parte da corrente de produto para auxiliar na purga do leito é que a recuperação do produto desejado diminui, avaliando-se a quantidade de O₂ presente na corrente de alimentação e o tamanho dessa corrente.

Assim, por exemplo, para ilustração, considere uma corrente hipotética, mistura das espécies A e B, que contém 100 unidades ao todo, sendo 20 unidades da espécie A e 80 da B. Caso a corrente de produto obtida após um processo cíclico de adsorção, como o PSA, tenha uma pureza de 90% e tamanho de 5 unidades, a recuperação da espécie A seria de 22,5%. Caso 2 unidades da corrente de produto sejam empregadas na etapa de purga do leito, a recuperação da espécie A seria de 13,5%.

Após a etapa de produção de O₂, como pode ser verificado na Figura 2.8, o leito 01 inicia a etapa de evacuação e o leito 02, de pressurização. Nesse momento enfatiza-se o comportamento cíclico desse processo. O ciclo terá fim, nesse caso em que foi considerado que o leito 01 iria iniciar a etapa de pressurização, quando, novamente, o leito 02 terminar a etapa de adsorção, iniciar a etapa de evacuação e o leito 01 iniciar a etapa de pressurização. O tempo de ciclo é a soma de todos os tempos até que esse comportamento ocorra novamente, portanto, que um dado ponto escolhido, como referência, seja repetido.

Novamente, a patente de Skarstrom, de 1958, apresentando um ciclo funcional para o processo PSA, cujo conjunto de etapas foi denominado Ciclo Skarstrom, foi bastante significativa para o processo de separação de gases por adsorção (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017). Tanto o ciclo original quanto as adaptações são amplamente empregadas comercialmente e em estudos (GRANDE, 2012; MOFARAHI; TOWFIGHI; FATHI, 2009).

Curiosamente, pela falta de adsorventes adequados à época em que a patente foi apresentada, esse ciclo foi extensamente empregado em unidades de destilação criogênica, na etapa de purificação do ar atmosférico (redução do teor de vapor de água e de CO₂ presente na corrente de alimentação).

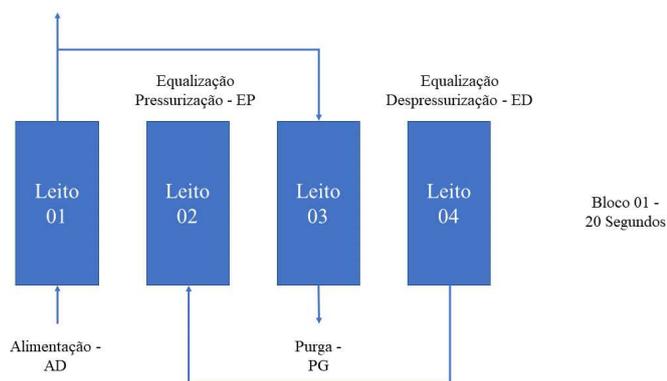
Por exemplo, um ciclo tipo Skarstrom, adaptado, com 7 etapas foi proposto por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009). Esses autores consideraram que as etapas do ciclo seriam: adsorção, equalização de pressão para despressurização, evacuação, purga, equalização de pressão para pressurização, pressurização com produto e pressurização com alimentação. Nesse caso, os autores destacaram a incorporação das etapas de equalização de pressão, adicionadas para melhoria da performance do processo. Esse ciclo está ilustrado na Figura 2.9.

O ciclo Skarstrom adaptado presente na Figura 2.9, como informado, apresenta quatro leitos e etapas adicionais, além das quatro etapas do ciclo Skarstrom original. Nessa figura, as etapas estão divididas em três blocos, sendo os dois primeiros com duração de 20 segundos e o terceiro, 10 segundos. Na letra a) da Figura 2.9, o leito 01 está na etapa da alimentação, iniciando, efetivamente, a etapa de adsorção e de produção de O_2 . Novamente, antes do leito 01 entrar em operação, o leito 04 estava funcionando. Essa informação pode ser confirmada verificando-se que o leito 04, nesse momento, está na etapa de despressurização associada à equalização de pressão, que auxilia na repressurização do leito 02. Essa etapa, equalização de pressão, não está presente na proposta inicial do ciclo Skarstrom, mas auxilia na redução do gasto energético. Por fim, o leito 03 está na etapa de purga, na qual parte do produto oriundo do leito 01 é empregada.

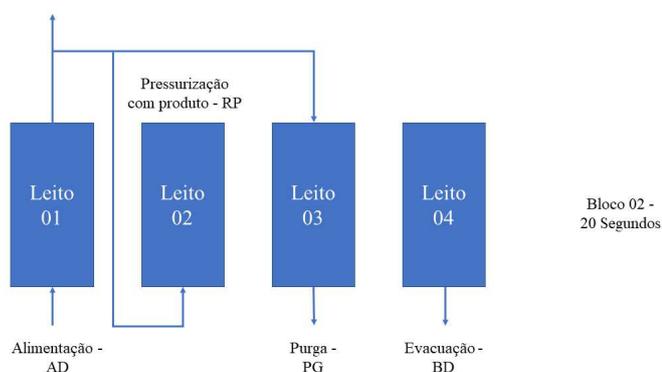
Prosseguindo-se, na letra b) da Figura 2.9, o leito 01 continua produzindo O_2 e a etapa de equalização de pressão entre o leito 02 e o leito 04 terminou. Nesse momento, o leito 02 passa a ser repressurizado com parte da corrente de produto oriunda do leito 01. Já o leito 04 entra na etapa de evacuação, continuando com o processo de regeneração do leito. O leito 03 permanece na etapa de purga com parte da corrente de produto desviada da saída do leito 01.

Por fim, na letra c) da Figura 2.9, o leito 01 continua produzindo, parte da corrente de alimentação é desviada para o leito 02, que iniciará a produção de O_2 , o leito 03 continua sendo purgado com parte da corrente de produto oriunda do leito 01 e o leito 04 continua na etapa de evacuação, sendo regenerado.

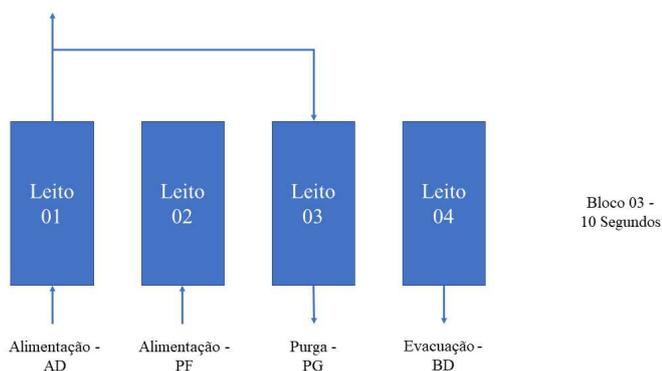
Destaca-se que, ao todo, do início da produção de O_2 no leito 01 até a produção iniciar no leito 02, transcorreu-se 50 segundos. Novamente, o tempo de ciclo deve ser avaliado



(a) Bloco 01 do Ciclo Skarstrom adaptado.



(b) Bloco 02 do Ciclo Skarstrom adaptado.



(c) Bloco 03 do Ciclo Skarstrom adaptado.

Figura 2.9: Adaptação da figura que representa o Ciclo Skarstrom adaptado, com 04 leitos e etapa de equalização de pressão, proposto por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009).

retornando-se ao ponto de partida, nesse caso o leito 01. Portanto, após 200 segundos o ciclo, de forma completa, termina e se reiniciará no leito 01. As etapas descritas para o leito 01 são

repetidas para os demais leitos quando eles iniciarem a produção de O₂.

Para auxiliar no entendimento do funcionamento da uma unidade PSA bem como dos principais parâmetros que influenciam em seu funcionamento, será avaliada a unidade experimental que operou com o ciclo adaptado apresentado na Figura 2.9. Esses resultados foram obtidos por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009), que encontrou os resultados expostos na Figura 2.12, Figura 2.13 e Figura 2.14.

Antes de iniciar a avaliação da unidade mencionada, enfatiza-se que existem três principais indicadores de performance: a pureza da corrente de produto, a recuperação da espécie desejada e a produtividade. Entendê-los configura-se como uma etapa importante para efetivamente compreender o que será apresentado sobre o trabalho de Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009). As equações empregadas para cálculo dos indicadores de performance de uma unidade que apresente um processo cíclico de adsorção são:

$$Pureza_{menos\ adsorvido} = \frac{C_i^T}{\sum_{i=1}^N C_i^T} = y_i^T \quad (2.4)$$

$$Pureza_{mais\ adsorvido} = \frac{C_i^B}{\sum_{i=1}^N C_i^B} = y_i^B \quad (2.5)$$

$$Recuperacao_{menos\ adsorvido} = \frac{C_i^T}{\sum_{i=1}^N C_i^T} \quad (2.6)$$

$$Recuperacao_{mais\ adsorvido} = \frac{C_i^T}{\sum_{i=1}^N C_i^T} \quad (2.7)$$

$$Produtividade_{menos\ adsorvido} = \frac{\int_0^{t_{ciclo}} C_i^T Q_i^T dt}{X w_{ads} t_{ciclo}} \quad (2.8)$$

$$Produtividade_{mais\ adsorvido} = \frac{\int_0^{t_{ciclo}} C_i^B Q_i^B dt}{X w_{ads} t_{ciclo}} \quad (2.9)$$

Sendo C_i^j a concentração da i -ésima espécie gasosa presente na mistura da j -ésima corrente avaliada, y_i^j a fração molar, Q_i^j a taxa de vazão volumétrica, t_{ciclo} o tempo de ciclo total, X o número de leitos usados, w_{ads} a massa de adsorvente usada em cada leito. O índice j pode referir-se ao produto de topo (T), à corrente de alimentação (F) ou ao produto de fundo (B).

Assim, o primeiro indicador indica o percentil da espécie desejada, nesse caso o O_2 , na corrente de produto. No entanto, esse indicador não traz uma informação extremamente importante: a quantidade de oxigênio que foi recuperada. Essa informação é muito importante, pois para valores pequenos, há um gasto significativo de energia para produzir pouca quantidade do gás desejado. Evidentemente, em alguns cenários, o emprego de um adsorvente mais antigo, que não permita uma grande recuperação do gás desejado, pode ser desejado, considerando-se o custo desse adsorvente, o consumo de eletricidade por parte da unidade, a quantidade de O_2 requerida e o preço que era pago, anteriormente, por esse gás, por exemplo, ao comprá-lo em cilindros.



MODEL	93%			Air consumption 95%			Air consumption	
	Nm ³ /h	lit / min	SCFH	Nm ³ /h	Nm ³ /h	lit / min	SCFH	Nm ³ /h
OXYGEN 3M	0,32	5,3	11,2	3,5	0,3	4,7	9,9	3,5
OXYGEN 5M	0,78	13	27,4	8,6	0,7	11,4	24,1	8,5
OXYGEN 10M	1,1	18	38	12	0,9	16	33	12
OXYGEN 35M	3,1	52	109	35	2,5	42	88	32
OXYGEN 50M	4,6	77	162	52	3,8	63	134	47
OXYGEN 70M	6,5	108	230	74	5,3	88	187	66
OXYGEN 80M	8,0	133	282	90	6,5	108	230	81
OXYGEN 90M	9,5	158	335	108	7,8	130	275	97
OXYGEN 110M	12,4	207	438	141	10,1	168	357	126
OXYGEN 150M	18,2	303	643	206	14,8	247	523	185
OXYGEN 200M	26,2	437	925	296	21,3	355	752	266
OXYGEN 300M	36,5	608	1289	413	29,7	495	1049	371
OXYGEN 400M	43,5	725	1536	492	35,3	588	1246	442
OXYGEN 500M	55,7	928	1967	629	45,2	753	1596	566
OXYGEN 800M	82,7	1378	2918	934	67,2	1119	2372	839

Figura 2.10: Especificações para produção de corrente enriquecida de O_2 em diferentes unidades PSA da Empresa SYSADVANCE.

Para entender o parâmetro recuperação, de modo inicial e simplificado, ao observar-se a Figura 2.10, percebe-se que, por exemplo, para o modelo OXYGEN 3M, da empresa

SYSADVANCE, para uma vazão, da corrente de alimentação, de $3,5 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$, obtém-se uma corrente de produto de $0,32 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$, com uma pureza de 93% V/V. Recordando-se que o O_2 representa aproximadamente 20% V/V do ar atmosférico, essa recuperação significa que esse modelo consegue, *grosso modo*, recuperar 43% do O_2 presente na corrente de alimentação.

O terceiro indicador de performance, produtividade, traduz, por fim, outra informação que também apresenta grande relevância: a razão entre a quantidade produzida de O_2 , no caso desse trabalho, para a quantidade empregada de adsorvente na unidade PSA. Essa informação é fundamental, uma vez que pode servir como indicativo para substituição de um determinado adsorvente, já que, de modo comparativo, um melhor adsorvente representa, para as mesmas condições de operação, mais O_2 pela mesma quantidade de energia gasta.

Nesse instante, naturalmente, dúvidas sobre a escolha da tecnologia empregada para a produção de O_2 ou de qualquer outro gás que seja desejado, em certo cenário, como o N_2 ou o CH_4 proveniente de aterros e lixões, podem ser sanadas com o auxílio de figuras como a Figura 2.11. Essa figura traz uma ilustração, disponibilizada pela empresa *Air Products*, para o N_2 , que correlaciona as três principais formas de obtenção de gases apresentadas aqui (destilação criogênica, processo cíclico de adsorção e membranas) com a pureza da corrente de produto e a vazão necessária.

Nessa figura, por exemplo, a pureza do N_2 apresenta pequena variação, de 97 a 100% V/V, e a vazão, de 10 a $10.000 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$. Para esses cenários, a empresa sugere, inicialmente, a entrega do gás, na forma liquefeita, com caminhões. Caso a demanda seja maior, a produção com membranas. Observe que diferentemente do O_2 , o N_2 pode ser produzido por membranas com pureza elevada. Prosseguindo, existe a produção por processo cíclico de adsorção e por fim a produção desse gás em unidade de destilação criogênica. Enfatiza-se que, para os últimos três cenários, a unidade de produção fica localizada nas proximidades da planta industrial.

Com as informações sobre os indicadores de performance é possível verificar que na Figura 2.12, Figura 2.13 e Figura 2.14, Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) buscou verificar a influência da pressão e do tempo de ciclo na recuperação, produtividade e pureza da corrente

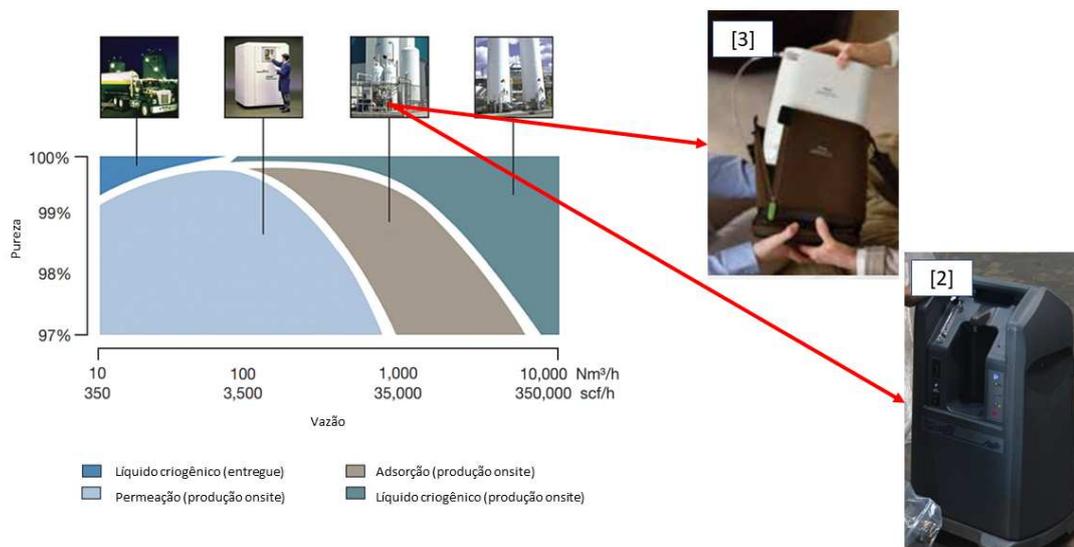


Figura 2.11: Escolha da opção de suprimento de N₂ em função da vazão e pureza requeridas (AIR PRODUCTS, 2014).

de produto. Esses parâmetros podem ser obtidos com o auxílio das equações 2.4 até 2.8. Reforça-se, no entanto, que, como a operação é cíclica e desconsiderando-se a parte de inicialização de uma unidade PSA, por exemplo, a pureza da corrente de produto, armazenada após os leitos de adsorção, não sofrerá uma variação significativa ao longo do tempo, considerando-se que a unidade mantenha o seu funcionamento considerado normal.

Essa informação é importante, pois, ao se verificar as equações 2.4 até 2.8, percebe-se que sua solução pode ser complicada. Portanto, em uma operação normal, a leitura da pureza da corrente armazenada no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção pode ser suficiente para uma consulta inicial. Além disso, a quantidade de gás presente nesse tanque também não oscilará significativamente, e sua massa poderá ser aferida instalando-se um transdutor de pressão nos pés desse tanque.

Em relação à produtividade, o mesmo pode ser observado. Garantindo-se que a unidade esteja operando normalmente e desconsiderando-se o período de tempo logo após a inicialização da unidade, a quantidade de gás produzida e a pureza obtida serão constantes. Logo, como a quantidade de adsorvente não muda ao longo do tempo, é possível obter-se uma estimativa para a produtividade sem ser necessário resolver as equações 2.7 e 2.8. Por

outro lado, enfatiza-se que ao se resolver essas mesmas equações, dependendo do cenário, o resultado poderá ser mais significativo do que a obtenção de um valor médio.

Na Figura 2.12, é possível verificar que para a unidade experimental empregada por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009), considerando-se o Ciclo Skarstrom adaptado, a pureza de O_2 na corrente de produto apresentou tendência de aumento para pressões maiores na corrente de alimentação, algo que é esperado teoricamente. Em relação a recuperação, letra b) da Figura 2.12, o maior tempo de ciclo permitiu maior recuperação da espécie desejada, para um mesmo valor de pureza. No entanto, ao se verificar a letra c) da mesma figura, verifica-se a existência de intersecção entre as curvas para o tempo de ciclo de 150 e de 200 segundos. Essa informação é importante, uma vez que dependendo da pureza almejada, um tempo de ciclo menor poderá representar maior produtividade, sendo uma escolha econômica mais interessante.

Nesse ponto é extremamente pertinente verificar que o tempo de ciclo não apresenta uma relação tão previsível com as variáveis de saída desejadas, pureza e quantidade de gás armazenado. Dependendo da configuração da unidade PSA, um ciclo menor poderá representar ganho em economia em relação a um ciclo ampliado. Mas o oposto também pode ser verificado. Assim, como será apresentado na seção de resultados, a escolha do tempo de ciclo não é uma tarefa simples e o tempo de abertura das válvulas deverá ser considerado; portanto a parte do controlador lógico deverá ser estudada de forma aprofundada para garantir a melhor resposta possível para essa unidade.

Outro aspecto importante sobre o tempo de ciclo está relacionado com a velocidade com que a unidade consegue atingir, por exemplo, um determinado valor de pureza na corrente de produto. Esse valor tende a ser menor e, portanto, representará um maior intervalo de tempo, para ciclos com tempo ampliado. Por outro lado, como o tempo de ciclo é maior, a resposta obtida com as válvulas poderá ser melhor, por exemplo, permitindo-se alcançar o valor desejado para pressão, em cada corrente, em cada etapa.

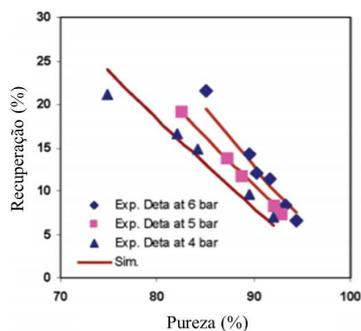
Ajustar-se o tempo correto de abertura e fechamento para cada válvula, considerando-se as distintas pressões da corrente de alimentação é uma tarefa importante, mas bastante

trabalhosa. Por isso o tempo de ciclo ampliado tende a apresentar uma maior recuperação, já que o tempo de manutenção da abertura das válvulas será maior. Reforça-se que, como é considerado um fluxo líquido, um tempo de ciclo excessivamente ampliado poderá ser negativo, uma vez que as duas seções separadas por uma válvula poderão ter alcançado a mesma pressão. O comportamento das válvulas poderá ser verificado com mais profundidade na seção dos resultados desse trabalho.

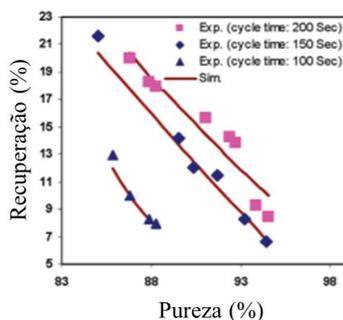
Na Figura 2.13 e Figura 2.14 observa-se a influência da quantidade de gás desviado da corrente de produto com a regeneração do leito que não está em funcionamento. A razão P/F representa a razão entre a quantidade de gás desviado da corrente de produto e a corrente de alimentação. Quanto maior o valor dessa razão, menor será a recuperação do gás desejado no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma vez que parte do gás desejado como produto está sendo desviado para auxiliar na regeneração do leito na etapa de purga. Portanto, como pode ser verificado na Figura 2.14, quanto maior for a razão P/F, favorece-se o parâmetro pureza, mas prejudica-se a recuperação do gás desejado. Para o trabalho de Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009), na Figura 2.14, verifica-se a existência de um ponto de máximo para a pureza, que está relacionado com o adsorvente empregado, e um ponto de mínimo para a recuperação. Destaca-se, também, que para um cenário de operação com razão P/F superior a 0,27, a pureza da corrente de produto tende a reduzir.

Já na Figura 2.13 verifica-se a influência da taxa de produção com a recuperação e com a pureza. Reforça-se que esse gráfico representa um cenário de pressão e tempo de ciclo previamente definidos. Com a Figura 2.13 é possível verificar que com o incremento na taxa de produção, há uma redução na pureza da corrente de produto, algo que é esperado. Reforça-se que esse cenário pode ser modificado alterando-se a pressão da corrente de alimentação, o tempo de ciclo e o adsorvente utilizados. Já a recuperação tende a aumentar com o incremento na taxa de produção, um resultado que também é esperado teoricamente.

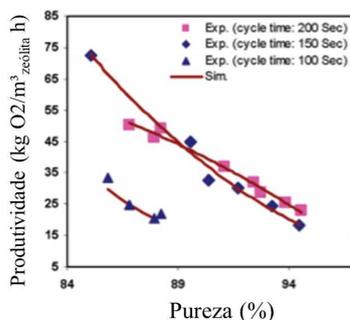
O comportamento de uma unidade PSA, descrito anteriormente, de forma resumida, está ilustrado na Figura 2.15. Pode-se observar nela todos os parâmetros que influenciam a corrente de alimentação (1) e as correntes de saída, tanto a de produto (3) quanto a corrente *waste* (4). No centro dessa figura, em um retângulo laranja (2), há o destaque para a escolha



(a) Gráfico recuperação vs. pureza para diferentes pressões.



(b) Gráfico recuperação vs. pureza para diferentes tempos de ciclo.



(c) Gráfico produtividade vs. pureza para diferentes tempos de ciclo.

Figura 2.12: Comportamento obtido por Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) para uma unidade PSA produzindo O₂ empregando um Ciclo Skarstrom adaptado.

do adsorvente e do ciclo que será adotado para um determinado processo cíclico de adsorção.

Destaca-se, na Figura 2.15, a presença de um retângulo vermelho, no canto inferior direito, que reforça a importância da escolha adequada do tempo de ciclo para um dado processo. A determinação do tempo de ciclo deve levar em consideração o adsorvente escolhido, sua capacidade de adsorção (saturação), a vazão da corrente de alimentação, o

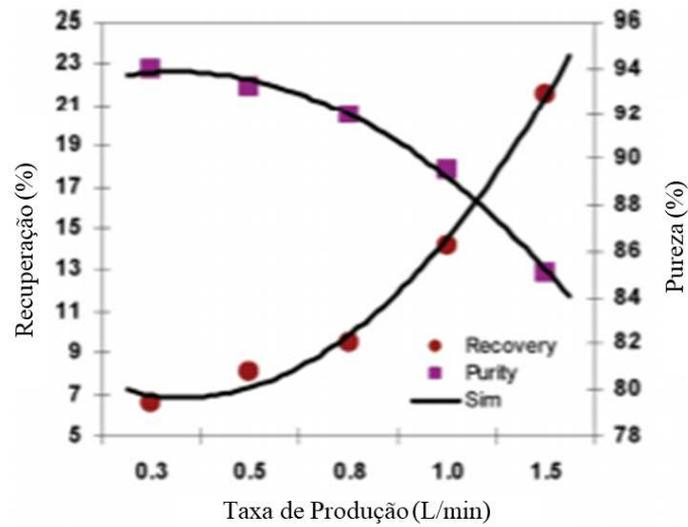


Figura 2.13: Gráfico do artigo Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) apresentando o comportamento obtido para uma unidade PSA produzindo O_2 em relação a recuperação e a pureza para diferentes taxas de produção ou vazões da corrente de produto.

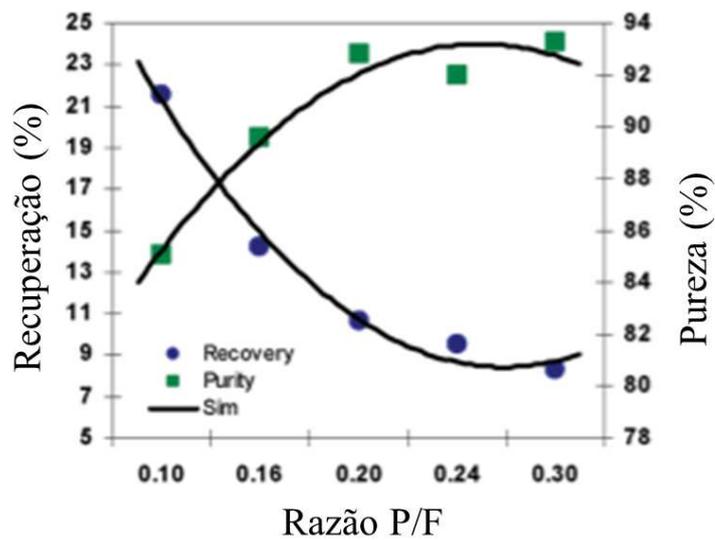


Figura 2.14: Gráfico do artigo Mofarahi, Towfighi e Fathi (2009) apresentando o comportamento obtido para uma unidade PSA produzindo O_2 em relação a recuperação e a pureza para diferentes razões P/F.

tamanho do leito, a zona de transferência de massa, entre outros.

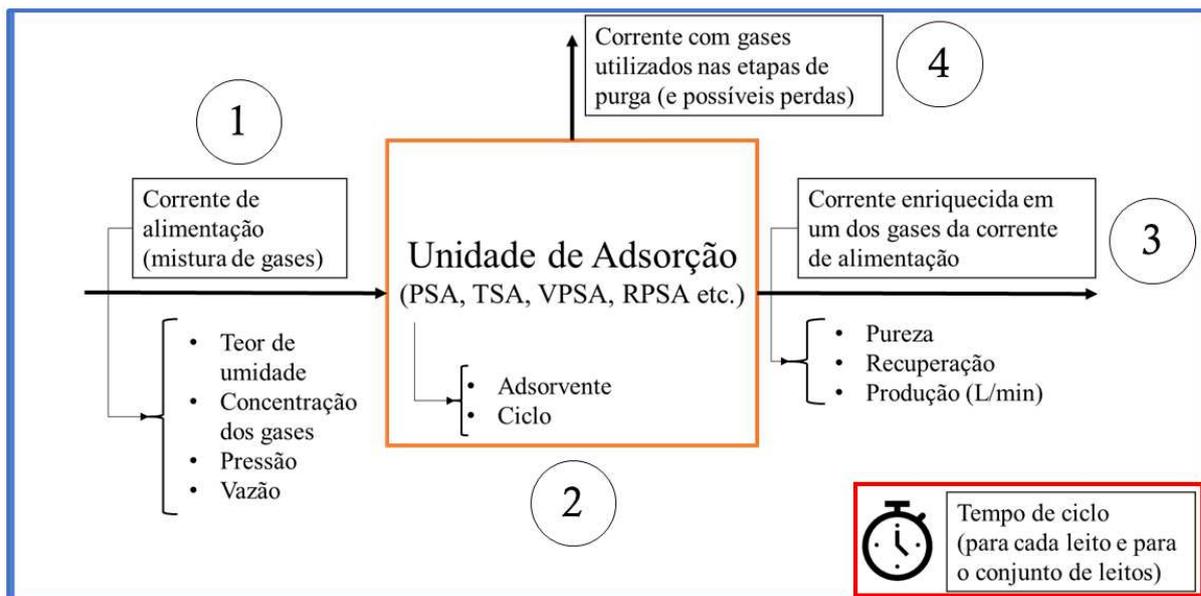


Figura 2.15: Representação simplificada dos aspectos mais significativos de uma unidade PSA.



Figura 2.16: a) Unidades VSA para produção de O_2 comercializadas pela empresa PCI e b) unidades VPSA para produção de O_2 comercializadas pela empresa SeparAr.

Reforça-se que é possível encontrar na literatura exemplos de processos cíclico de adsorção operando com apenas 1 leito (FERREIRA et al., 2015) e que o processo PSA não é o único processo cíclico de adsorção existente no mercado. Também é possível encontrar unidade dos processos *Vacuum Pressure Swing Adsorption* ou *Vacuum Swing Adsorption* (VSA), *Rapid Pressure Swing Adsorption* (RPSA) e *Rapid Vacuum Pressure Swing Adsorption* (RVPSA) (GRANDE, 2012). Unidades que empregam o processo VSA estão ilustradas na

Figura 2.16.

Na Figura 2.16, verifica-se a variedade de unidades produtoras de O_2 por processo cíclico de adsorção, em relação à quantidade de O_2 que elas podem produzir, na seção a) da Figura 2.16, os círculos de cor verde, bem como a diversidade de configurações nas quais elas podem ser comercializadas. Nessa mesma seção, também, pode-se verificar a possibilidade de comercialização dessas unidades em contêineres, fato que facilita a instalação dessas unidades em uma planta industrial, por exemplo, reduzindo o tempo gasto com a construção da estrutura que irá comportar tal unidade, precisando, assim, normalmente, apenas de uma base sólida na qual o contêiner, que contém a unidade, possa ser posicionado e instalado.

Na seção b) da Figura 2.16, pode-se perceber a possibilidade de envase de cilindros de oxigênio ao se optar por empregar uma unidade produtora de O_2 por processo de adsorção cíclico. Essa fato é bastante interessante e pode ser estratégico para distintos segmentos, como o da saúde, que precisa, por exemplo, de cilindros de oxigênio para as ambulâncias. Enfatiza-se que as unidades produtoras de O_2 apresentadas na Figura 2.16 produzem esse gás por processo cíclico de adsorção, mas, nesse caso, o processo de produção é o processo de adsorção por oscilação de pressão com presença de vácuo na etapa de regeneração do leito, em inglês, *Vacuum Pressure Swing Adsorption* (VPSA).

Quando as informações apresentadas até o momento são complementadas com a perspectiva do aumento do interesse pelo uso do biogás e do biometano, provenientes de lixões e aterros sanitários, por exemplo, e recorda-se que um dos processos que podem ser empregados na obtenção do biometano é o processo PSA, estudar esse processo, seja para a produção de O_2 , de biometano ou de qualquer outra espécie gasosa é uma ação estratégica e que deve ser amplamente estimulada (CANEVESI et al., 2018; KO, 2016).

Progressivamente, atualmente, chegam ao supermercados uma maior diversidade de produtos, em especial saladas prontas, que empregam atmosfera modificada para embalagem de alimentos, que pode ser composta por N_2 , O_2 , CO_2 entre outros, em distintas proporções para cada gênero alimentício. Apesar de ser uma tecnologia razoavelmente antiga, quando

ela é integrada com uma cadeia de frio bem estabelecida, permite um aumento expressivo no prazo de prateleira desses produtos, auxilia na redução do desperdício de alimentos, bem como reduz a velocidade de deterioração desses alimentos, mantendo-os frescos por mais tempo.

Enfatiza-se que o segmento de alimentos mais saudáveis, entre eles saladas prontas, têm apresentado um expressivo crescimento dentro do mercado, em especial com a ampliação da oferta de saladas provenientes de fazendas verticais, de salada tipo *baby leaves* e os microverdes, em inglês, *microgreens*.

2.7 Perfil do mercado global e brasileiro de gases industriais: breve descrição

Nessa seção será apresentada uma breve descrição do mercado de gases, envolvendo quais são as principais empresas, o valor de mercado e a divisão da demanda global. Enfatiza-se que, alguns dados, em especial da segmentação de mercado, são antigos, de 2012 e 2014. Informações mais atualizadas não foram encontradas durante a execução deste trabalho.

Assim, as principais empresas desse setor, em escala global, em 2021, eram a *Air Products*, *Air Liquide*, *Basf*, *Linde* e *Messer*, de acordo com o relatório da Mordor Intelligence (MORDOR INTELLIGENCE, 2021). Para esse mesmo ano, o relatório da Grand View Research indicava a *Air Products & Chemicals*, a *Air Liquide*, a *Taiyo Nippon Sanso*, *The Linde Group* e o *Messer Group* (GRAND VIEW RESEARCH, 2021).

O crescimento mundial anual na demanda por gases industriais é de aproximadamente 4 – 5 % (AKULININ et al., 2020). O valor de mercado em 2020 foi de U\$ 92,0 bilhões e o de 2021, U\$ 97,5 bilhões. A previsão de mercado para o ano de 2019 feita em 2014 pela MarketLine Ind. Profile (2015) indicava valor de mercado de U\$ 100 bilhões. Portanto, o resultado encontrado para 2020 foi inferior ao esperado. Os impactos da pandemia (redução na demanda de alguns gases) contribuíram para essa redução. A previsão de mercado para 2028

é de U\$ 147,1 bilhões.

Em 2015, as principais empresas eram a *Air Liquide SA* (francesa), *Air Products and Chemicals, Inc.* (americana), *Linde AG* (alemã) e *Praxair, Inc* (americana) (MARKETLINE IND. PROFILE, 2015). Em 2018, a *Linde AG* e a *Praxair, Inc.* se fundiram (GAS WORLD, 2018).

A principal empresa desse setor, no Brasil, é a *White Martins*, que foi comprada pela *Praxair, Inc.* ao final da década de 90. Em 2018, houve a fusão da *Praxair, Inc.* com a *Linde AG* e, para o mercado nacional, tal fato representava que um grupo teria, aproximadamente, 70% de mercado. A fusão foi aprovada com a venda de ações da nova empresa para o *Messer Group* (REUTERS, 2020; SEI/CADE, 2018).

Em relação à segmentação de mercado, o mercado global de gases industriais pode ser dividido em blocos. Os dados sobre a segmentação de mercado para o ano de 2014, de acordo com MarketLine Ind. Profile (2015), indicavam que o consumo de gases por parte da América do Norte e da América do Sul, que podem ser agrupados no bloco América, representou 25% do mercado mundial; para os blocos da Europa Ocidental e da Europa Oriental (leste Europeu), que podem ser agrupados no bloco Europa, o consumo de gases industriais representou 34,1% do mercado; o bloco Oriente Médio – África representou 5,3% do mercado e o bloco Ásia – Pacífico, 35,6% (maior mercado mundial). A Tabela 2.1 relaciona os principais segmentos do mercado de gases industriais e seus percentis.

Registros específicos sobre o perfil da indústria de gases industriais no Brasil não são encontrados com facilidade. Enfatiza-se que, quando disponíveis, esses dados são pagos (faixa de U\$ 5.000). Verifica-se, no entanto, a possibilidade de obtenção de dados sobre o perfil da indústria de gases industriais na América do Sul e nele encontrar, então, dados sobre esse mercado no Brasil. Esses registros também são pagos, porém encontrados com maior facilidade em bancos de dados.

O valor de mercado desse setor na América do Sul, em 2012, era de aproximadamente U\$ 6 bilhões, sendo que o Brasil representava quase 68% desse valor (MARKETLINE REPORT, 2013). Dessa forma, o Brasil apresentava o maior consumo de gases industriais na América

Tabela 2.1: Mercado global de gases industriais por segmento para 2015 (MARKETLINE IND. PROFILE, 2015).

Mercado global de gases industriais por segmento (2015)		
Categoria	Valor (U\$ milhões)	%
Gases <i>merchant</i> (liquefeito)	22.949,20	33,9
Gases envasados (cilindros)	17.110,80	25,2
Geração <i>on-site</i>	13.316,00	19,6
Eletrônicos	6.075,10	9,0
Gases medicinais	5.722,20	8,4
Outros	2.593,10	3,8
Total	67.766,40	100,0

do Sul, como pode ser verificado na Tabela 2.2, em 2012. Destaca-se que, além do Brasil, apenas outros dois países são formalmente apresentados nessa tabela: Argentina e Chile. O consumo nos demais países da América do Sul é pequeno. Os dados sobre a segmentação geográfica desse mercado na América do Sul estão compilados na Tabela 2.2.

As principais empresas que operavam na América do Sul, em 2013, eram as mesmas apresentadas previamente, como as principais em escala global, em 2015: *Air Liquide SA*, *Air Products and Chemicals, Inc.*, *Linde AG* e *Praxair, Inc.* Destaca-se a existência de outras empresas, de menor porte, que também operam no Brasil: Indústria Brasileira de Gases – IBG (IBG GASES, 2020), PCI Gases do Brasil (PCI GASES BRASIL, 2020), SeparAr (SEPARAR GASES, 2020) entre outras.

O mercado de gases industriais pode ser dividido nas seguintes categorias: gases *merchant* (fornecimento de gases liquefeitos em tanques, por exemplo), gases envasados (cilindros), geração de gases *on-site*, gases medicinais e gases empregados na indústria de produção de eletrônicos (gases de ultra alta pureza) (MARKETLINE IND. PROFILE, 2015). O percentil de cada segmento está presente na Tabela 2.1.

Tabela 2.2: Distribuição do mercado de gases industriais na América do Sul por países - 2013 (MARKETLINE REPORT, 2013)

Distribuição do mercado de gases industriais na América do Sul por países - 2013		
País	Valor (U\$ milhões)	%
Brasil	3.969,30	67,4
Argentina	948,90	16,1
Chile	257,00	4,4
Restante da América do Sul	711,80	12,1
Total	5.887,00	100

Com o auxílio da Tabela 2.1, percebe-se que a geração on-site representa 20% de mercado. A destilação criogênica de ar atmosférico liquefeito supre, grosso modo, o restante do mercado. Assim, o crescimento da demanda mundial é um aspecto interessante de ser avaliado, em conjunto com as especificidades de cada segmento (pureza, logística de entrega, produção on-site, preço do metro cúbico etc.) (GRANDE, 2012).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Nesse capítulo serão apresentados os materiais e métodos empregados para a execução desse trabalho. Os assuntos serão divididos em seções para facilitar a cobertura de todas as informações pertinentes.

3.1 Software utilizado

O software utilizado para a simulação computacional do processo PSA para a produção de O_2 é o Aspen Adsorption V10, que faz parte do simulador Aspen Plus, comercializado pela empresa AspenTech. O modo de simulação escolhido foi o modo dinâmico, optando-se pelo uso de uma planilha completa para simulação com a simplificação do leito simples e o bloco de repetição de leitos, que repete o comportamento do primeiro leito nos demais leitos. Enfatiza-se que, até a versão 2006.5, este software era comercializado com o nome de Aspen Adsim.

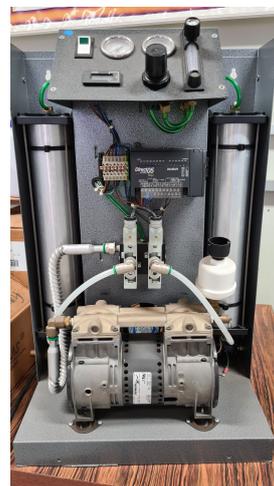
3.2 Descrição da unidade comercial produtora de gás oxigênio presente no laboratório

No LDPSP há uma usina concentradora de O_2 . Apesar do foco deste trabalho ser a simulação computacional de uma unidade PSA, considerou-se pertinente apresentá-la neste trabalho, uma vez que a possibilidade de acompanhar, na prática, o seu funcionamento auxilia na compreensão do processo PSA. Assim, a unidade PSA produtora de O_2 , Figura 3.1a presente

no LDPSP é o modelo OGS1 15 da empresa americana OGS1. Esse modelo pode produzir até 7 L min⁻¹ de O₂, com uma pressão da corrente de saída de 12 psig. Esse modelo ainda é comercializado no ano de 2022.



(a) Usina geradora de O₂.



(b) Usina sem a tampa frontal.



(c) Verso da usina.



(d) Leito de adsorção da usina.

Figura 3.1: Usina concentradora de gás oxigênio da empresa americana OGS1, modelo OGS1 15.

A usina apresenta uma tampa frontal, que é presa por um parafuso, na parte inferior da unidade. Após remover o parafuso, a tampa pode ser removida e os itens que compõem a unidade podem ser observados, Figura 3.1b.

No verso da unidade PSA, verifica-se a presença de uma abafador de ruído, Figura 3.1c, bem como a placa com as especificações da unidade.

Na parte frontal da unidade PSA, Figura 3.2a, existe um painel de controle. Nele, o usuário pode ligar e desligar o equipamento, verificar a quanto tempo a unidade está em funcionamento (apenas tempo total, não tem mostrador de tempo parcial), alterar a vazão e a pressão da corrente de saída. Enfatiza-se que o fluxômetro presente na unidade está calibrado para uma pressão de 9 psig. No entanto, como foi apresentado previamente, a fabricante da unidade informa que a vazão máxima, com a pureza desejada, superior a 90% V/V de O₂, é de 7 L min⁻¹ para 12 psig. Como o fluxômetro no painel de controle está levemente inclinado e a diferença é de apenas 3 psig, considerou-se a marcação de 7 L min⁻¹ do fluxômetro instalado na unidade. Valores superiores para a vazão poderão apresentar pureza inferior. Esse modelo não apresenta um sensor de pureza na corrente de saída de gases. Logo, sugere-se manter a pressão e vazão recomendadas pela fabricante da unidade.

Já na Figura 3.1d é possível verificar um dos leitos de adsorção que compõem essa unidade PSA. Nessa figura, também é possível verificar uma tubulação verde, na parte superior, e uma branca, na parte inferior. Essas tubulações referem-se as correntes de saída e de entrada do leito, respectivamente. Na parte inferior da mesma figura, também é possível verificar a presença do filtro de ar na admissão do compressor.

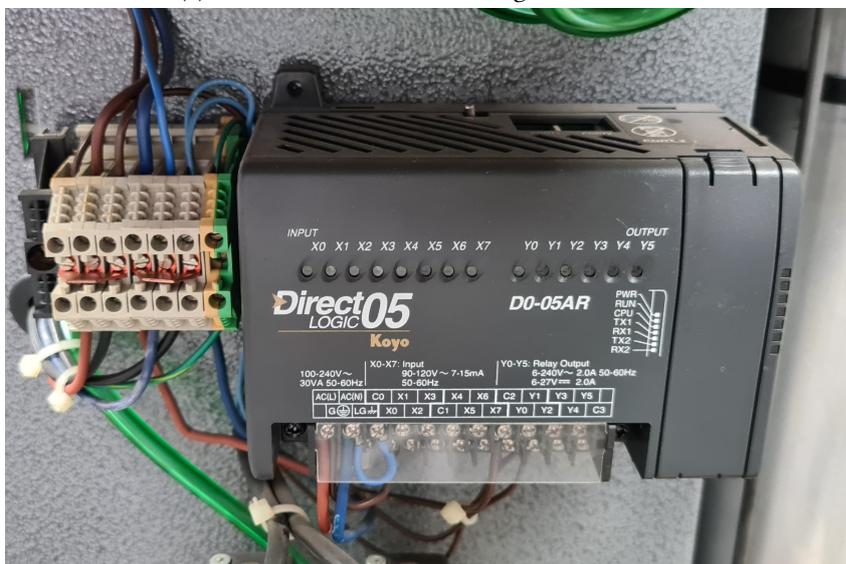
No centro da unidade PSA, embaixo da tampa, Figura 3.2b, existe um controlador lógico, que comanda as ações das válvulas presentes na unidade. Esse modelo é antigo e o cabo que ele utiliza para receber novos dados, que permitiriam ao usuário modificar, por exemplo, o tempo de ciclo, é o modelo D2-DSCBL, um cabo D-sub 9 para RJ12. Assim, não foi possível utilizar um computador para inserir novos comandos na unidade de controle lógico da unidade PSA.

As válvulas presentes nessa unidade PSA, Figura 3.2c alternam-se, durante o funcionamento, para permitir a restrição da passagem dos gases, possibilitando a obtenção, posterior, de uma corrente de produto enriquecida na espécie gasosa desejada, nesse caso o O₂.

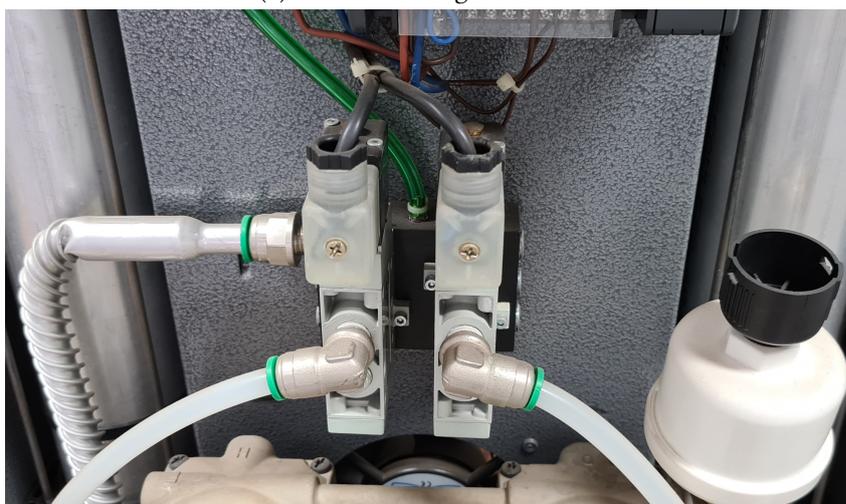
Na Figura 3.3, é possível verificar a unidade PSA em funcionamento. Atente-se a luz laranja na válvula direita da figura. Essa luz alterna-se entre acesa e apagada, indicando se a



(a) Painel de controle da usina geradora de O₂.



(b) Controlador lógico da usina.



(c) Válvulas da usina.

Figura 3.2: Painel de controle, unidade lógica de controle e válvulas da usina concentradora de gás oxigênio da empresa americana OGSi, modelo OGSi 15.

válvula está aberta ou fechada.

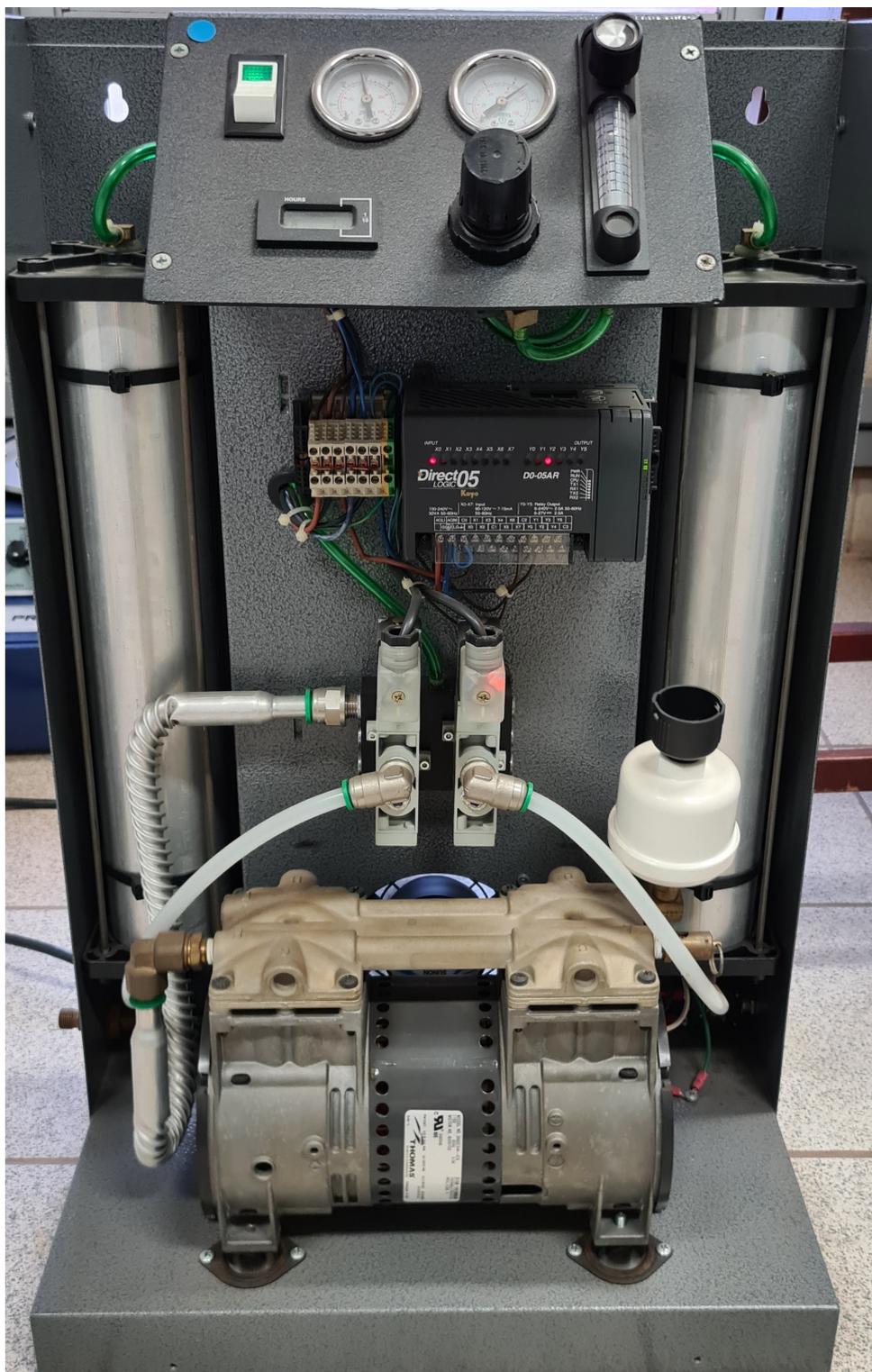


Figura 3.3: Usina geradora de O_2 da empresa americana OGSi, modelo OGSi 15, em funcionamento, com destaque para os manômetros e para as lâmpadas acesas no controlador lógico e na válvula direita.

3.3 Modos de simulação

O software Aspen Adsorption oferta ao usuário dois principais modos de simulação: o modo dinâmico para adsorção gasosa e o modo estado estacionário cíclico para adsorção, em inglês, *Gas Cyclic Steady State Models (GCSS)*.

O modo dinâmico de simulação permite a simulação de vários processos de adsorção, entre eles os processos cíclicos de adsorção. Nesse modo, esses problemas são resolvidos ao longo do tempo, o que para processos cíclicos de adsorção pode representar um grande dispêndio de tempo para avaliar distintos cenários. Esse modo de simulação, portanto, é bastante completo, mas requer que várias informações sobre o processo sejam inseridas no software. Normalmente, após a inserção dos dados nos blocos e considerando-se que a conexão entre eles foi feita de maneira correta, clicando-se na opção para iniciar a simulação permitirá que ela inicie e que forneça os resultados da simulação.

O modo GCSS permite a determinação do estado estacionário cíclico sem que haja a necessidade de iniciar a simulação no modo dinâmico. Assim, reduz-se o tempo que o usuário poderia gastar e auxilia no processo de desenho de uma nova unidade. De maneira simplificada, esse modo de simulação permite que o usuário tenha uma perspectiva de como a unidade poderá funcionar em uma determinada condição sem que seja necessário preparar uma simulação dinâmica e esperar que um resultado periódico apareça.

Reforça-se que os blocos empregados no modo GCSS não são os mesmos que são empregados no modo dinâmico do software. Além disso, o modo dinâmico apresenta alguns blocos que não estão disponíveis para o modo GCSS. Apesar do modo GCSS trazer a simplicidade de não requerer que a simulação seja iniciada no modo dinâmico, seu emprego não é trivial.

Por isso o usuário deverá ficar atento em relação a etapa de preenchimento das informações e a etapa de carregá-las. O arquivo "*Nitrogen production (Cyclic Steady-State approach)*", disponibilizado no software, ilustra esse aspecto. Apesar de ser um arquivo demonstração, que já apresenta todas as informações necessárias inseridas, se o usuário não selecionar no "*snapshot*" a opção "*CSS Initial snapshot*" e for direto na opção de iniciar a

simulação, ela apresentará erro.

3.4 Cenário escolhido para a simulação

O arquivo escolhido para a simulação foi o “*Oxygen separation using PSA*”, presente na opção “demonstrações”, Figura 3.6 e Figura 3.7, do software Aspen Adsorption. Esse arquivo apresenta a simulação de unidade PSA para produção de O_2 , considerando como corrente de alimentação corrente gasosa com composição parecida com o ar atmosférico, 79% V/V N_2 , 20% V/V O_2 e 1% V/V Ar.

Ele foi escolhido uma vez que todos os usuários que têm acesso ao software têm, simultaneamente, acesso a esse arquivo. Tal fato simplifica o processo de aprendizagem de novos usuários desse software, uma vez que todas as informações necessárias e parâmetros requisitados para o funcionamento adequado desse cenário de simulação estão presentes no arquivo.

Destaca-se também que, caso o usuário faça alguma modificação no arquivo e que ela cause erros no momento de execução da simulação, basta remover o arquivo do diretório padrão de salvamento no computador utilizado. Por exemplo, se o diretório padrão de salvamento foi a pasta *Documentos*, basta remover o arquivo dessa pasta e, ao abrir o software Aspen Adsorption, clicar novamente na opção “demonstrações” e escolher o arquivo “*Oxygen separation using PSA*”.

Assim, todas as configurações originais do arquivo são restauradas, permitindo maior flexibilidade na etapa de aprendizagem sobre o funcionamento do software. Esse recurso facilita a usabilidade do software por parte de um novo usuário, uma vez que, mesmo com a opção de “salvar” ou a opção “*snapshot*”, a qual salva os parâmetros empregados na simulação, elas não são intuitivas no momento de uso, em especial na etapa inicial de aprendizagem.

Durante o trabalho, no começo, até a habituação com o software, esse recurso, de apagar o arquivo do diretório de salvamento e clicar, novamente, em “*Oxygen separation using PSA*” auxiliou significativamente na sua execução. A função “*snapshot*”, por exemplo, não funciona se, após a simulação correr, outra modificação for feita. Então, mesmo que o usuário tenha clicado nessa opção antes de iniciar a simulação, considerando-se que ele tenha feito alguma modificação nela e que queira ver o impacto, caso o usuário faça uma segunda modificação sem clicar antes na opção “*snapshot*”, o usuário não poderá retornar ao momento anterior, da primeira modificação. Isso, em alguns momentos, poderá ser prejudicial para o desenvolvimento de um projeto, uma vez que o usuário poderá ter severas dificuldades para arrumar o cenário de simulação e retornar as configurações originais. Enfatiza-se, também, que a opção de salvamento não é automática.

3.5 Descrição dos parâmetros empregados na simulação

Os parâmetros preenchidos no bloco do leito de adsorção estão ilustrados na Figura 3.4. Optou-se por apresentar os parâmetros dessa forma para facilitar a visualização sobre como e onde esses valores ou informações devem ser preenchidas e/ou inseridas. Por isso, não foi empregada uma tabela nessa seção.

3.6 Etapas da simulação

No arquivo utilizado nesse trabalho, a unidade PSA simulada apresenta 4 etapas. As etapas são depressurização e interação de topo, por conta do bloco de interação, que está presente nesse arquivo, com duração de 40 segundos, a etapa de evacuação ou *blowdown*, com duração de 20 segundos, etapa de repressurização parcial, com duração de 40 segundos e etapa de repressurização, com duração de 20 segundos.

As etapas 1 e 3 apresentam interação, bem como as etapas 2 e 4. A primeira etapa dessa unidade é a depressurização por conta de uma definição que foi feita nesse arquivo. Assim, por exemplo, o tanque de armazenamento já apresenta uma pressão superior à pressão atmosférica quando a simulação é iniciada. Essa escolha não foi feita pelo autor, já estava

	Value	Units	Description
Hb	3.0	m	Height of adsorbent layer
Db	0.5	m	Internal diameter of adsorbent layer
Ei	0.4	m ³ void/m ³ bed	Inter-particle voidage
Ep	1.e-007	m ³ void/m ³ bead	Intra-particle voidage
RHOs	1200.0	kg/m ³	Bulk solid density of adsorbent
Rp	1.0	mm	Adsorbent particle radius
SFac	1.0	n/a	Adsorbent shape factor
MTC(*)			
MTC("Ar")	100000.0	1/s	Constant mass transfer coefficients
MTC("N2")	100000.0	1/s	Constant mass transfer coefficients
MTC("O2")	100000.0	1/s	Constant mass transfer coefficients
IP(*)			
IP(1."Ar")	4.3707e-007	n/a	Isotherm parameter
IP(1."N2")	1.79e-007	n/a	Isotherm parameter
IP(1."O2")	1.51e-006	n/a	Isotherm parameter
IP(2."Ar")	1632.8	n/a	Isotherm parameter
IP(2."N2")	2261.0	n/a	Isotherm parameter
IP(2."O2")	1334.0	n/a	Isotherm parameter
IP(3."Ar")	7.7108e-005	n/a	Isotherm parameter
IP(3."N2")	7.5e-005	n/a	Isotherm parameter
IP(3."O2")	2.65e-004	n/a	Isotherm parameter
IP(4."Ar")	1687.6	n/a	Isotherm parameter
IP(4."N2")	2261.0	n/a	Isotherm parameter
IP(4."O2")	1334.0	n/a	Isotherm parameter
Direction	0.0	n/a	Specified flow direction (self determined: 0, forward: 1)
Cps	1.e-003	MJ/kg/K	Adsorbent specific heat capacity
DH(*)			
DH("Ar")	-13.74	MJ/kmol	Constant for heat of adsorption
DH("N2")	-20.34	MJ/kmol	Constant for heat of adsorption
DH("O2")	-14.0	MJ/kmol	Constant for heat of adsorption
HTC	1.0	MW/m ² /K	Constant for the heat transfer coefficient
ap	1800.0	1/m	Specific surface area of adsorbent

Figura 3.4: Ilustração da janela, presente no Aspen Adsorption, com as especificações que devem ser preenchidas sobre o leito de adsorção.

presente no arquivo que é disponibilizado no simulador. Enfatiza-se que, em alguns casos, algumas estratégias, como começar pela etapa de despressurização, para permitir que a simulação consiga rodar e convergir, podem ser adotadas.

3.7 Etapas para uso do software Aspen Adsorption

Inicialmente, para abrir o software, clica-se no símbolo do Windows, no canto inferior esquerdo da Figura 3.5. Após clicar, o usuário deverá procurar e clicar em “Aspen Plus”. Assim, o primeiro resultado que aparecerá será o software Aspen Adsorption, no caso desse trabalho, a versão 10.

Após abrir o software, a planilha de trabalho estará em branco. Assim, o usuário poderá abrir um projeto prévio ou iniciar um novo. No caso desse trabalho, clicou-se na opção “arquivo” e procurou-se a opção “demonstrações”, como pode ser visto na Figura 3.6. Clicando-se na opção “demonstrações”, uma janela será aberta e nela estarão contidas mais de 36 formas de simulação previamente preparadas pela empresa AspenTech. No caso deste trabalho, escolheu-se o arquivo de produção de O₂ pelo processo PSA. Clicando-se nele, o

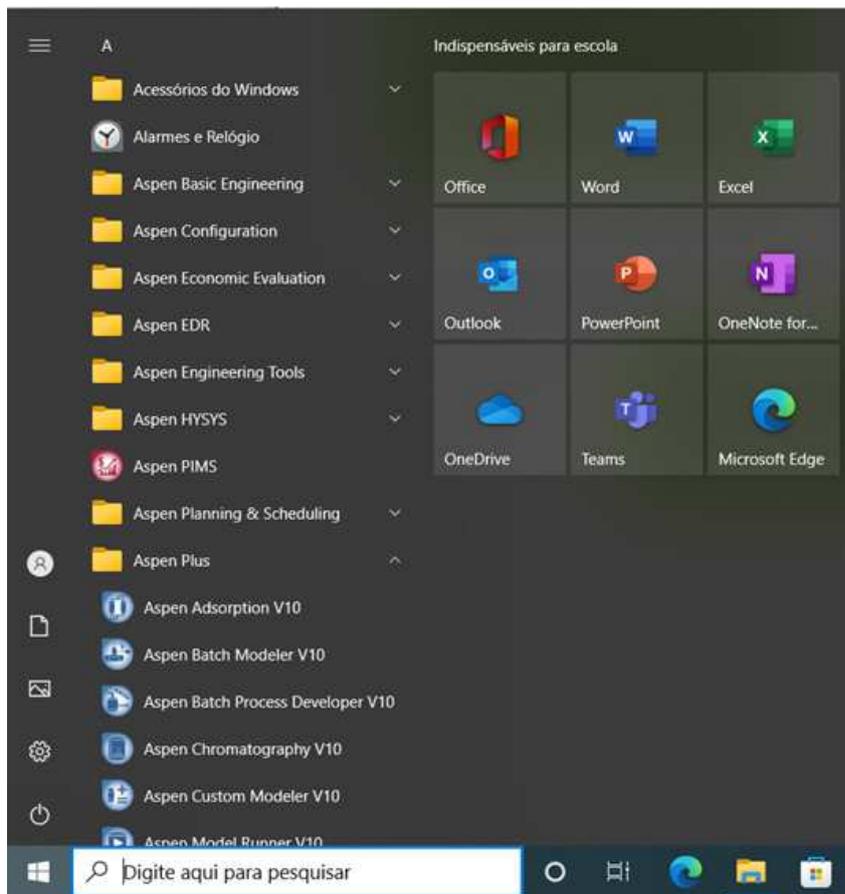


Figura 3.5: Ilustração da barra lateral do Windows, com destaque para a pasta Aspen Plus, que está aberta, e o software Aspen Adsorption, que aparece na primeira posição da relação dos softwares presentes nessa pasta.

arquivo será carregado e estará pronto para iniciar a simulação.

Olhando-se a descrição do arquivo, na parte inferior da Figura 3.7, no quadro de mensagens, verifica-se que trata-se de um processo PSA com 4 etapas, utilizando uma zeólita do tipo 5A, para a obtenção de O_2 , considerando-se uma atmosfera constituída pelos gases oxigênio, argônio e nitrogênio.

Apertando o símbolo de “iniciar” ou “correr” a simulação, no canto superior esquerdo da Figura 3.6, a simulação terá início. No entanto, é importante entender que ela só terá início, porque todos os parâmetros necessários (pressão da corrente de alimentação, parâmetros do leito etc.) já foram previamente carregados nela. Assim, caso o usuário fosse utilizar um arquivo novo, iniciando do zero, ele teria que carregar todos esses dados, por exemplo, qual é

o adsorvente utilizado, qual será a isoterma de adsorção utilizada etc.

Assim, para exemplificar esse cenário, no qual o usuário tem que preencher todas as informações para iniciar a simulação, serão apresentados os passos mais simples para que isso seja possível. Dessa forma, quando o usuário abrir um novo arquivo, considerando que ele não abriu um arquivo com uma simulação feita anteriormente, o usuário teria que colocar os blocos que ele deseja, por exemplo, ao escolher uma simulação dinâmica. Assim, o usuário deverá selecionar os blocos de corrente de alimentação, de válvulas e do próprio leito, por exemplo, clicando nos ícones que aparecem na parte inferior da Figura 3.6.

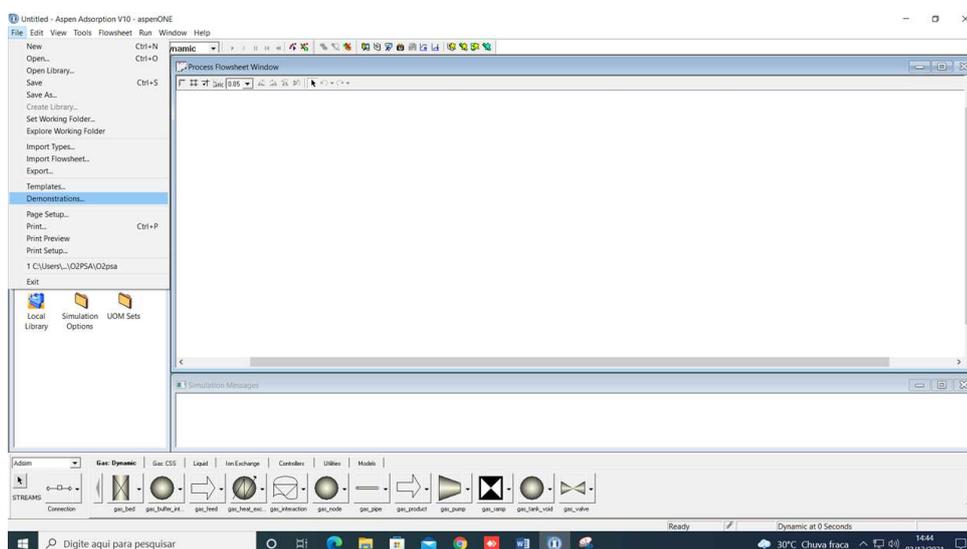


Figura 3.6: Tela após o software Aspen Adsorption ser aberto, com destaque para a opção “Demonstrations” no canto superior esquerdo, em azul.

Após o usuário selecionar esses blocos, o usuário deverá clicar na caixa “conexões”, que está localizada no canto inferior esquerdo da Figura 3.6, mas para isso precisa clicar na seta, presente nessa caixa, e escolher a opção de “conexão material”. Caso contrário, a simulação não funcionará ou apresentará erros. Esse erro, no começo, é comum e pode representar expressivo gasto de tempo até o usuário identificá-lo e substituir todas as conexões e renomeá-las. A etapa de nomear as conexões e correntes não é obrigatória, mas é altamente recomendável para evitar possíveis confusões no momento de avaliar os resultados.

Prosseguindo-se, ao completar a etapa de conexão dos blocos, como representada na Figura 3.8, o usuário terá, a princípio, o esqueleto de uma unidade funcional. No entanto, sem

definir qual será o adsorvente nem outros parâmetros, a simulação não funcionará.

Dessa forma, o usuário deverá clicar no ícone do leito, na planilha, e uma janela se abrirá. Nessa janela, ele deverá clicar em “especificar” para fornecer as informações sobre qual é o adsorvente que será utilizado e os parâmetros da isoterma, por exemplo.

Na primeira tela, Figura 3.9, inicialmente, ele deverá escolher qual será o modo de discretização do problema. Fazendo isso ele deverá verificar qual forma de discretização é a mais adequada, consultando o manual do simulador. Passando-se dessa etapa, o usuário deverá clicar na aba “balanço material e de momento”, Figura 3.10, e escolher quais serão as hipóteses adotadas. Por exemplo, se ele considerará apenas a presença de convecção e qual será o modelo para o balanço de momento, por exemplo, a Equação de Ergun 3.3.

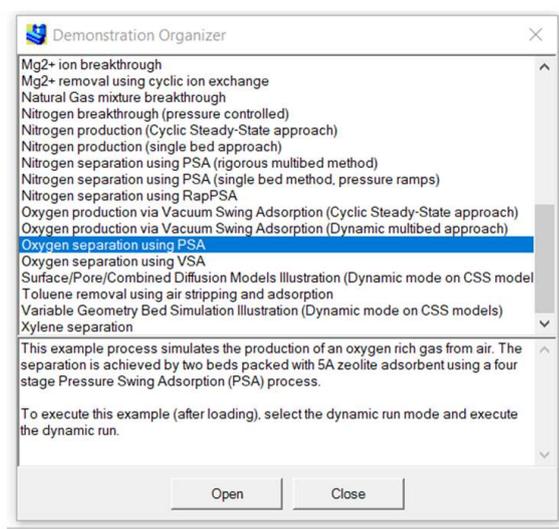


Figura 3.7: Janela que se abre após a opção “*Demonstrations*” ser clicada, apresentando todas as simulações ofertadas pela fabricante para auxiliar o usuário no processo de aprendizagem sobre a utilização do software Aspen Adsorption.

Após completar essas informações, a próxima etapa para o usuário consiste em clicar na aba “modelo de cinética”, Figura 3.11, na qual ele deverá escolher qual será a hipótese adotada para o modelo de filme, modelo cinético e para os coeficientes de transferência de massa, bem como se a transferência de massa ocorrerá de forma constante ou não.

Posteriormente, o usuário deverá clicar na aba “isoterma”, Figura 3.12, e escolher qual será o modelo de isoterma para o problema avaliado. Observe que, neste caso, algumas denominações que aparecem no simulador são características dele. Dessa forma, o usuário precisa verificar o que significa a numeração, por exemplo, no modelo “Isoterma de Langmuir estendido número 2”.

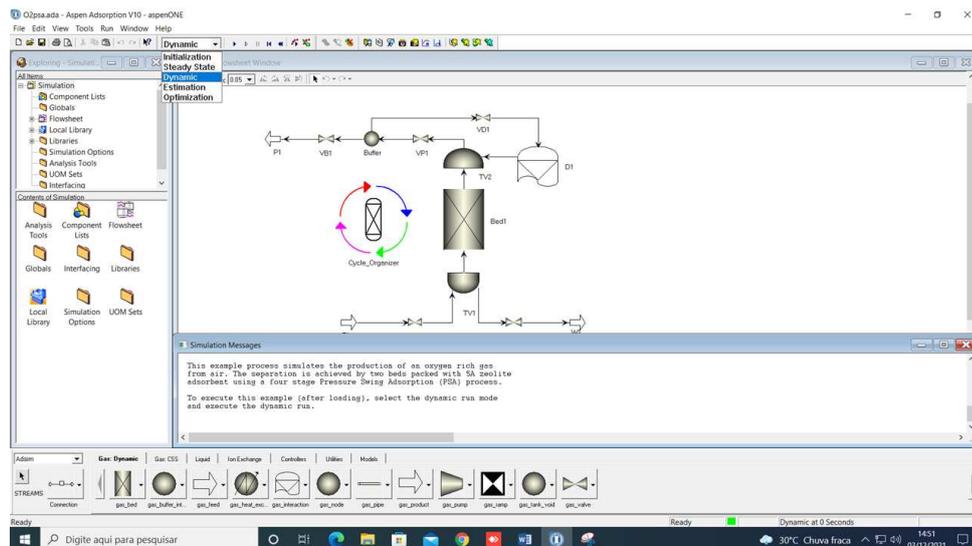


Figura 3.8: Representação da unidade PSA para produção de O_2 na planilha do simulador, com destaque para os blocos, as ligações entre eles e as nomenclaturas utilizadas nas etiquetas, que permitem facilitar a compreensão e visualização da unidade e seu funcionamento.

Portanto, o usuário deve consultar sempre o manual, para evitar possíveis cenários de emprego incorreto de um dado modelo, por exemplo. Além disso, deve informar ao software se está trabalhando com um sistema gasoso ou com um sistema líquido e fornecer tais informações para o sistema no campo de “dependência da isoterma”. O usuário também deve informar para o software se irá trabalhar com a pressão parcial dos gases, por exemplo. A marcação correta desse campo é importante para evitar problemas posteriores na simulação.

A próxima aba que deve ser preenchida é a do “balanço de energia”, Figura 3.13. Nela o usuário deverá escolher quais hipóteses fazem mais sentido para o problema que ele está avaliando. No caso da simulação considerada neste trabalho, adotou-se a hipótese de não-isotérmico e sem condução para o balanço de energia e que a transferência de calor para o meio ocorreria de modo adiabático. Como apresentado, outras hipóteses também estão disponíveis, porém, para modelos mais completos, informações complementares devem ser

fornecidas. O usuário deve se atentar às mudanças que ocorrem ao se optar por esses modelos.

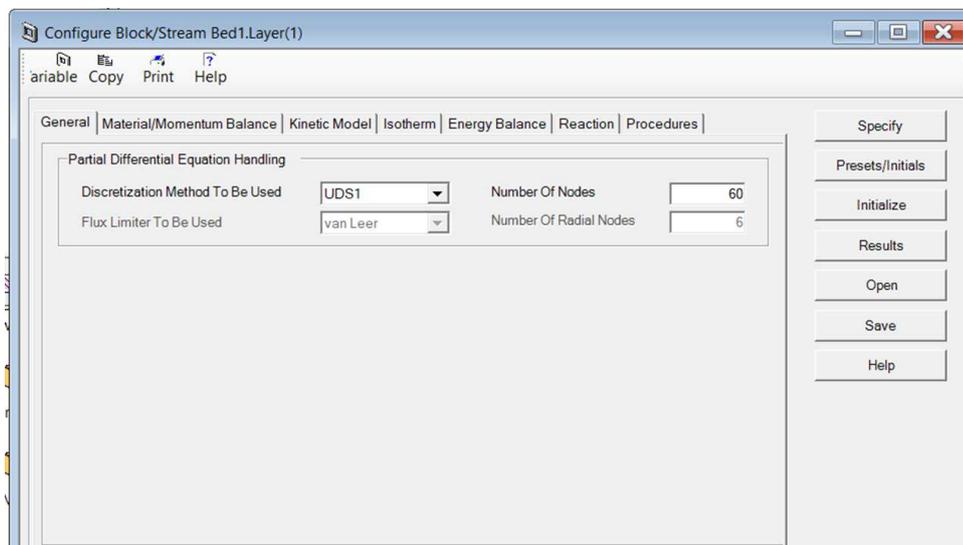


Figura 3.9: Janela inicial que será aberta ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção. Nela também é possível verificar as opções do método de discretização disponíveis e número escolhido de nós para a solução das equações diferenciais parciais.

A próxima aba é a de “reação”, Figura 3.14, caso exista alguma reação, o usuário deverá informar qual será a reação que estará presente e preencher os respectivos parâmetros.

A última aba que aparece são os “procedimentos complementares”. Essa aba só deverá ser utilizada caso o usuário deseje não utilizar o próprio software, que está presente no pacote do Aspen Plus, para obter as propriedades dos componentes presentes na mistura que o usuário decida estudar.

Assim, o usuário deverá carregar os arquivos complementares nessa aba, em linguagem Fortran, com as informações que estão indicadas na Figura 3.15. No entanto, o usuário deverá se atentar que isso só é válido caso decida não utilizar o recurso de estimação de parâmetros do simulador. Evidencia-se que o próprio recurso do simulador é capaz de suprir essas informações, mas que esse recurso pode travar o computador, caso a máquina utilizada possua uma configuração de hardware inferior à recomendada.

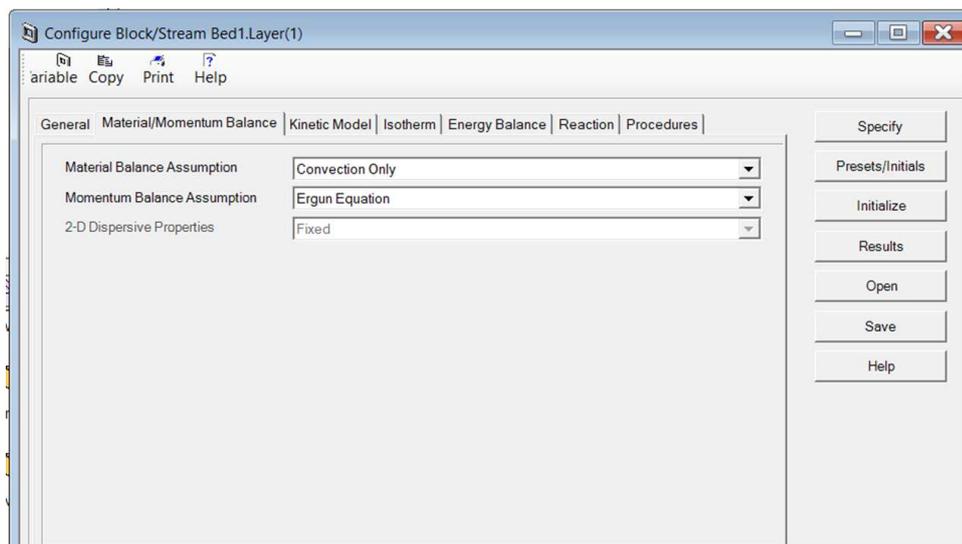


Figura 3.10: Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco na aba “Balanço Material e de Momento”.

Depois de preencher essas informações, o usuário deverá clicar na aba “especificar”, indicada no canto direito da Figura 3.9 e preencher todas as informações sobre o adsorvente e os sobre os parâmetros da isoterma para o sistema que o usuário pretende simular, por exemplo. Assim, o usuário deverá ficar atento ao conjunto de informações que será requisitado e, portanto, tê-las disponíveis em sua biblioteca antes de iniciar a simulação. Essas informações são muito importantes e sensíveis para que a simulação possa ter um resultado representativo do cenário que queira ser simulado.

O usuário deverá ficar atento as unidades que estão indicadas e observar que, no simulador avaliado, é bastante comum trabalhar em kmol. É necessário que o usuário atente-se a esse detalhe.

Depois de preencher todas as informações requisitadas, o usuário deverá clicar em “fechar a janela” e depois selecionar a opção “valores iniciais”, Figura 3.9, e preencher com as informações de como seriam as condições iniciais da unidade nesse processo e clicar na opção “iniciar a simulação”.

Após essa etapa, basta fechar a janela. Assim, após completar as informações sobre o leito, o usuário também deverá preencher os parâmetros para as válvulas e para a corrente de entrada e de saída. Destaca-se que, para o problema apresentado nessa simulação, o usuário

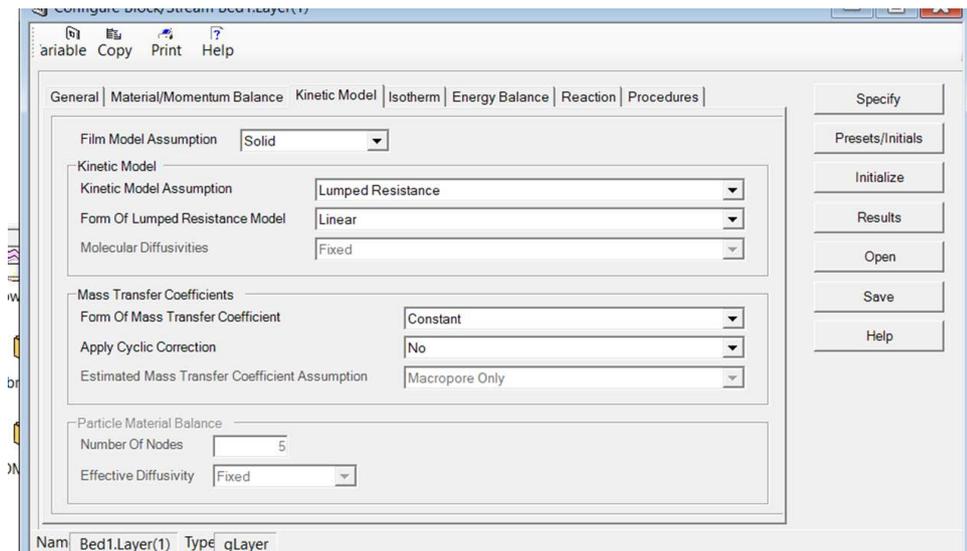


Figura 3.11: Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “cinética”.

deverá observar a presença de duas correntes de saída, que são as de produto e a corrente de *waste*, que é aquela que está sendo lançada para fora da unidade a cada ciclo, após as etapas de evacuação e de purga do leito.

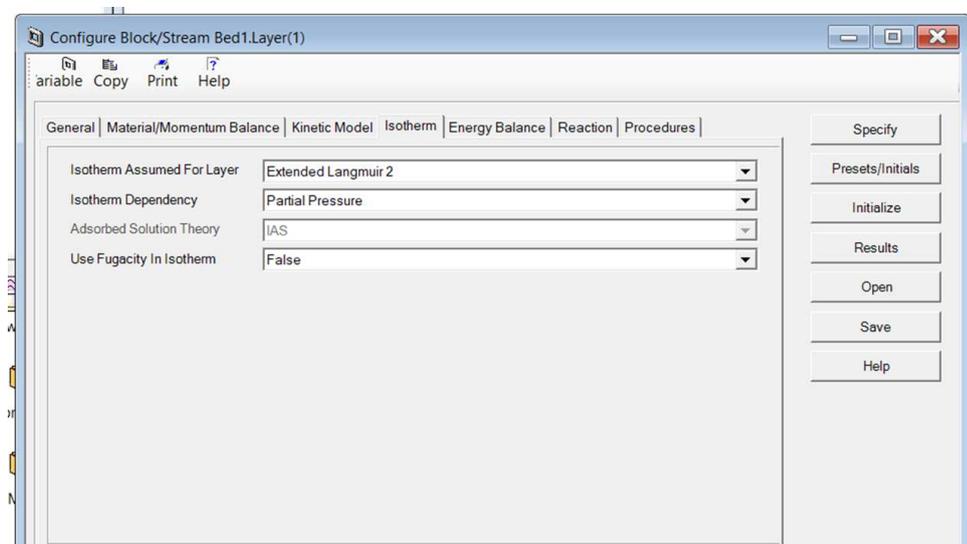


Figura 3.12: Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “isoterma”.

Prosseguindo-se, o usuário deverá clicar no ícone “organizador de ciclo”. O “organizador de ciclo” gera um código que permite que o simulador entenda como serão as etapas do processo cíclico simulado. Assim, o usuário, nessa etapa, deve fornecer as informações, como o tempo de ciclo e a pressão que deve ser alcançada a cada etapa, para a unidade que será

simulada, Figura 3.16.

Ao se clicar na opção “organizador de ciclo”, o usuário irá adicionar, com o botão direito, os ícones que representam, por exemplo, a vazão de cada corrente e os valores que o simulador irá adotar para a vazão através das válvulas. Essa etapa é demorada, trabalhosa e requer atenção para não selecionar a variável errada.

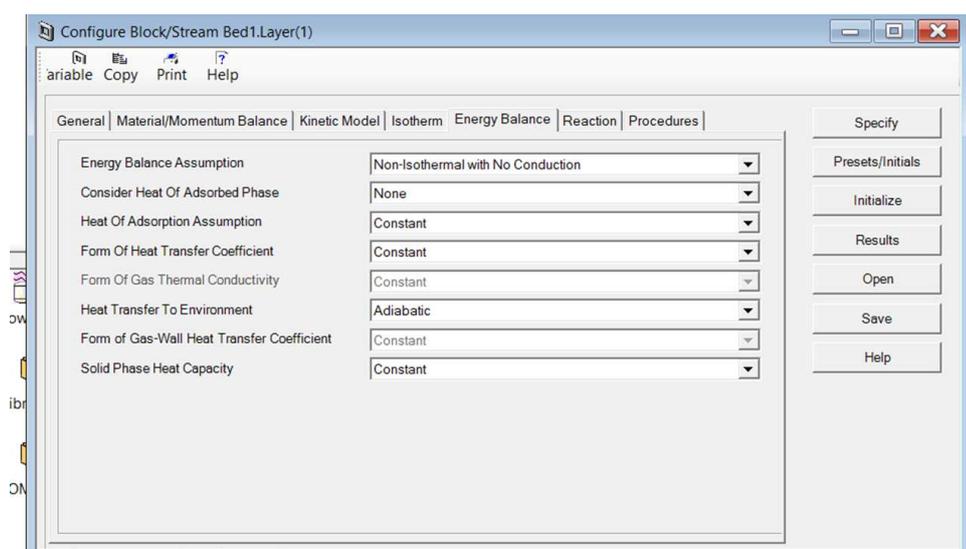


Figura 3.13: Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “balanço de energia”.

Assim, o usuário deverá, inicialmente, escolher, por exemplo, se o critério para as etapas será o tempo de ciclo ou atingir uma dada pressão em uma dada corrente, Figura 3.16. Após adicionar todas as etapas, por exemplo, “passo 1”, “passo 2”, “passo 3” e “passo 4”, o usuário precisa clicar na opção “passo”, em inglês *step* e clicar na opção “variáveis manipuladas”. Ao clicar, deverá completar as informações para cada uma delas.

Observe que ao clicar nela, inicialmente, não serão apresentadas as variáveis manipuladas, Figura 3.17. Assim, ele deverá adicionar com o botão direito cada uma das variáveis e colocar os valores indicados ou assumidos para cada uma delas. Por exemplo, ele precisará informar qual será a especificação em cada válvula, por exemplo, na válvula da corrente de alimentação, indicar se ela estará fechada ou se estará aberta, ou mesmo se ela terá uma vazão constante. Depois, deverá adicionar o valor para a vazão, adicionando um novo campo, e ele deverá fazer isso para todas as válvulas, todas as correntes etc., ou seja,

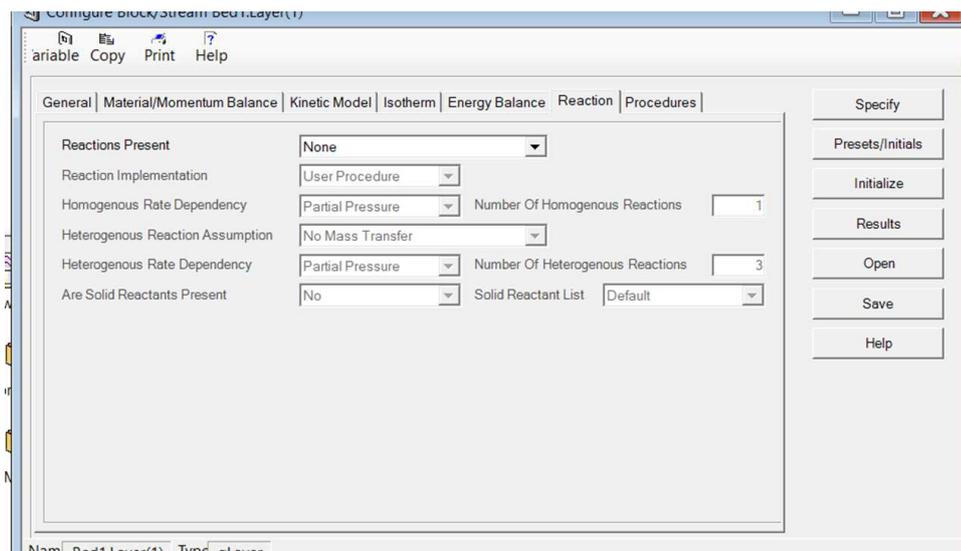


Figura 3.14: Opções ao clicar na caixa especificações no leito de adsorção, foco no menu reações Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “reações”.

todas as variáveis que serão manipuladas a cada momento em um dado passo do ciclo.

Enfatiza-se que o software Aspen Adsorption utiliza valores específicos para o modo de funcionamento das válvulas, indicando, por exemplo, com o número “0” que a válvula está fechada, com o número “1” que a válvula está aberta, com o número “2” que a vazão estará relacionada com uma queda de pressão e com o número “3” que a vazão será um valor constante.

O usuário deverá observar que esse conjunto de informações precisa ser fornecido ao simulador e que para o caso do número “2”, utilizando o C_v , o simulador apresenta uma planilha Excel que poderá auxiliar na obtenção destes valores, mas deverá se atentar que a obtenção do valor de C_v requer informações sobre o tempo de ciclo, sobre o volume disponível no tanque, por exemplo, e sobre a variação de pressão que será observada através da válvula.

Observe que no ciclo PSA as etapas apresentam dependência entre elas. Por exemplo, a “etapa 1” apresenta dependência com a “etapa 3” e a “etapa 2” apresenta dependência com a “etapa 4”. Assim é necessário verificar se o software conseguiu fazer essa associação, caso

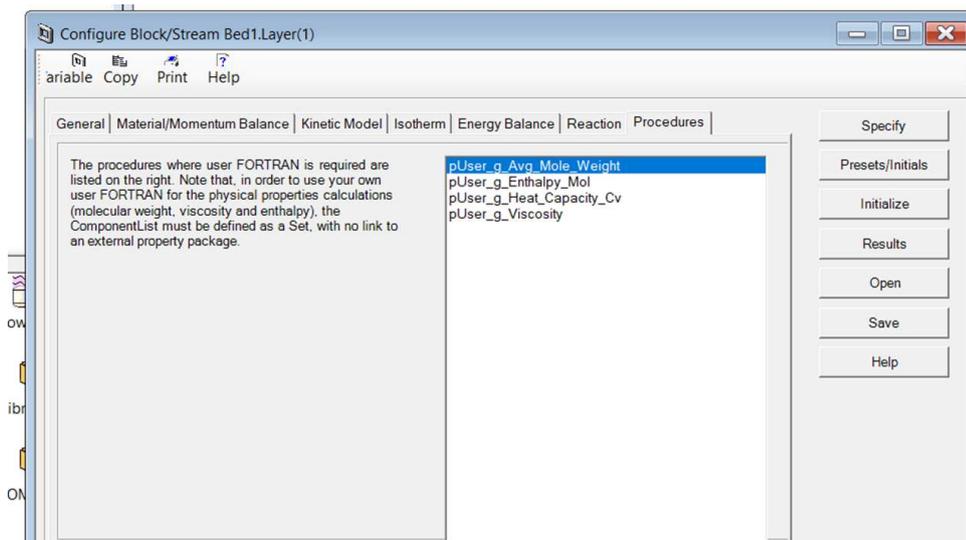


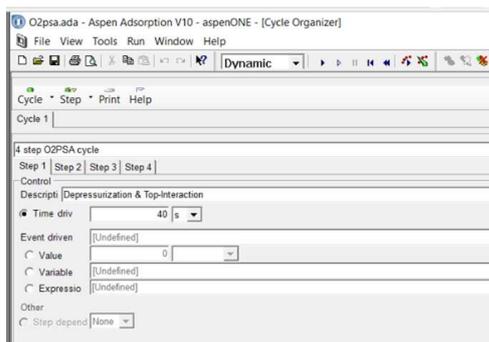
Figura 3.15: Opções ao clicar na caixa especificações no leito de adsorção, foco no menu reações Janela com as opções que aparecem ao se clicar na caixa “especificações” no leito de adsorção, com foco no menu “procedimentos”.

contrário o usuário deverá indicar para o software a existência dessa interação entre elas.

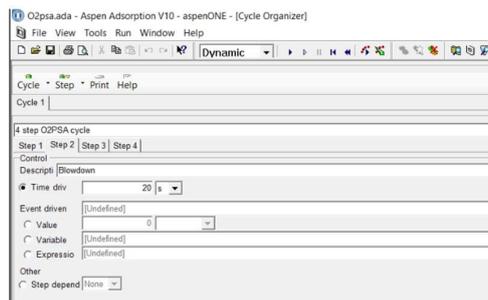
Posteriormente, o usuário poderá verificar se as interações estão corretas, clicando em “passo” e na opção “interações”. Além disso, o usuário poderá a qualquer momento utilizar a opção “ajuda”, do software, para verificar qual etapa ele deverá seguir ou qual passo ele deverá adotar, caso apareça algum problema na simulação.

Para a simulação que é utilizada neste trabalho, primeiramente o usuário deverá verificar se na parte superior da Figura 3.6 está selecionada a opção “dinâmico”, ou seja, a forma como será feita a simulação, e posteriormente clicar na opção executar ou correr para que a simulação tenha início. A marcação inadequada do modo poderá implicar em erros ou mesmo no travamento do programa.

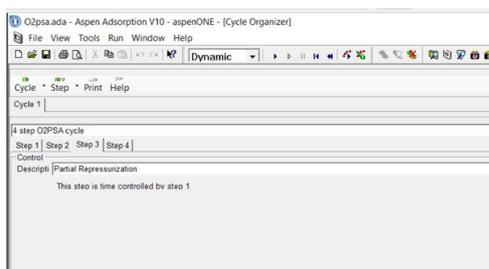
A duração da simulação estará relacionada ao número de ciclos que foram selecionados na opção do “organizador de ciclo”, por exemplo, 50 ciclos, e a duração da simulação estará relacionada com o tempo de ciclo vezes o número de ciclos que foram solicitados. Por exemplo, se cada ciclo tem uma duração de 10 segundos e foram selecionados 10 ciclos, a simulação chegará ao fim após 100 segundos.



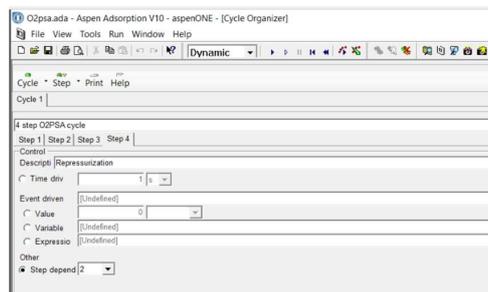
(a) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando o primeiro passo da unidade PSA simulada.



(b) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando o segundo passo da unidade PSA simulada.



(c) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando o terceiro passo da unidade PSA simulada.



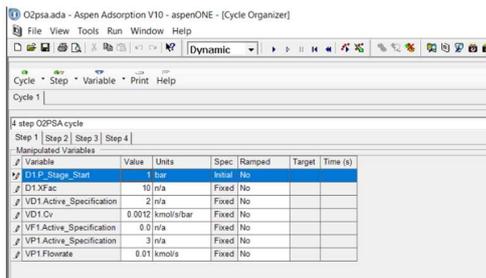
(d) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando o quarto passo da unidade PSA simulada.

Figura 3.16: Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando os quatro passos presentes na unidade PSA simulada.

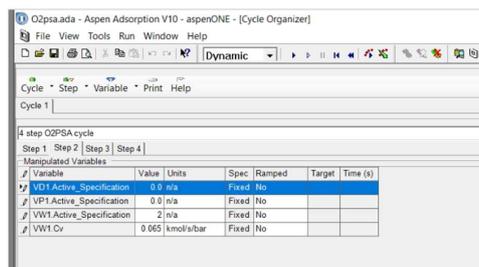
Após o término da simulação, o usuário deverá clicar na figura nomeada “planilha”, no canto esquerdo, próximo ao leito, e lá aparecerão as opções previamente já disponibilizadas neste arquivo. Nessa opção, aparecerão os dados do comportamento da unidade em relação a pureza dos gases no tanque de armazenamento, por exemplo, ou mesmo a variação de temperatura do leito ao longo de seu comprimento.

Clicando-se nesses arquivos, abrirá uma janela com um gráfico ou com uma planilha com os arquivos e ambos poderão ser importados para o Excel ou outro programa, bastando apenas clicar na opção “copiar”. A opção “exportar” salva o arquivo em formato característico do pacote Aspen. Assim, o usuário deverá escolher qual opção será a melhor para cada cenário avaliado. No entanto, de modo geral, copiar os dados para uma planilha eletrônica apresenta-se como uma alternativa simples, rápida e funcional.

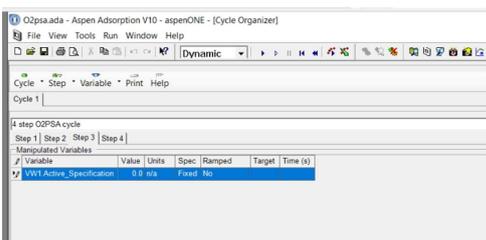
Caso o usuário queira fazer outra análise, basta clicar na opção “adicionar formulário” e lá ele poderá adicionar um novo gráfico ou obter uma nova tabela. Para isso, basta escolher o



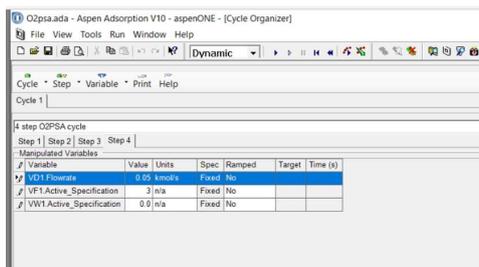
(a) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando as variáveis manipuladas do primeiro passo da unidade PSA simulada.



(b) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando as variáveis manipuladas do segundo passo da unidade PSA simulada.



(c) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando as variáveis manipuladas do terceiro passo da unidade PSA simulada.



(d) Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando as variáveis manipuladas do quarto passo da unidade PSA simulada.

Figura 3.17: Janela aberta do “organizador de ciclo”, apresentando as variáveis manipuladas nos quatro passos presentes na unidade PSA simulada.

tipo, por exemplo, “gráfico variando ao longo do tempo” e fornecer um nome para o gráfico. Assim, será aberta uma caixa com esse gráfico e o usuário deverá adicionar a esse gráfico as variáveis que ele desejará acompanhar.

3.8 Equações empregadas e hipóteses assumidas

Nesta seção serão apresentadas as equações, em sua forma completa, que estão disponíveis no software Aspen Adsorption e que foram empregadas neste trabalho, bem como as hipóteses que foram adotadas.

Para o balanço de momento, adotou-se a hipótese de que a perda de pressão ao longo do leito empacotado seria dada pela a Equação de Ergun 3.3. Já para o balanço de massa 3.1 e 3.2, adotou-se a hipótese de que há apenas convecção. Assim, o fluxo de massa não apresentará contribuição radial. O modelo cinético adotado para a transferência de massa foi o modelo de filme sólido, com a hipótese da capacitância (*lumped resistance*). Além disso, nesse modelo

assumiu-se uma dependência linear. A taxa de adsorção para o modelo de filme sólido com força motriz linear é apresentada na equação 3.4, que representa um termo de acumulação no balanço de massa na fase gás.

Balanço de massa:

$$\frac{\partial(v_g \rho_g)}{\partial z} + \rho_s \sum_k \frac{\partial w_k}{\partial t} = 0 \quad (3.1)$$

Sendo v_g a velocidade superficial do gás, ρ_g a densidade molar do gás, ρ_s a densidade *bulk* do adsorvente e w_k a quantidade de gás (*loading*).

Balanço específico de massa:

$$- \epsilon_i E_{zk} \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2} - \epsilon_i E_{rk} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_k}{\partial r} \right) + \frac{\partial(v_g c_k)}{\partial z} + \epsilon_B \frac{\partial c_k}{\partial t} + J_k = 0 \quad (3.2)$$

Sendo E_{zk} o componente de dispersão axial do k-ésimo componente, c_k a concentração molar do k-ésimo componente, E_{rk} o componente de dispersão radial do k-ésimo componente, ϵ_B a porosidade total do leito e J_k a taxa de transferência de massa do k-ésimo componente do ou para o adsorvente.

Equação de Ergun:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1,5 \times 10^{-3} (1 - \epsilon_i)^2}{(2r_p \psi)^2} \mu v_g + 1,75 \times 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \epsilon_i)}{2r_p \psi \epsilon_i^3} v_g^2 \right) \quad (3.3)$$

Sendo ϵ_i a porosidade do leito (*interparticle voidage*), r_p o raio da partícula, ψ a esfericidade, μ é a viscosidade dinâmica e M é a massa molecular.

Taxa de adsorção (modelo de força motriz linear para o modelo de filme sólido):

$$\frac{\partial w_k}{\partial t} = MTC_{s_k} (w_k - w_k^*) = \frac{J_{ads,k}}{\rho_s} \quad (3.4)$$

Sendo MTC_{s_k} o coeficiente de transferência de massa no filme sólido para a k-ésima espécie, w_k^* a quantidade (*loading*) em condição de equilíbrio e $J_{ads,k}$ a taxa de transferência de massa do k-ésimo componente devido à adsorção.

Para o balanço de energia, tanto da fase gás 3.5 quanto da fase sólida 3.6, considerou-se que não há condução de calor e que o processo é não-isotérmico. Essa opção faz com que a condução térmica axial, tanto para a fase sólida quanto para a fase gasosa, sejam ignoradas. Já a hipótese adotada sobre a transferência de calor para o meio é que ela será adiabática.

Balanço de energia para a fase gás:

$$-k_{ga}\epsilon_i \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + C_{vg} v_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \epsilon_B C_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} + HTC_{ap}(T_g - T_s) + H_r + \rho_{s,cat} C_{p,cat} \frac{\partial T_g}{\partial t} + a_{Hx} Q_{Hx} = 0 \quad (3.5)$$

Sendo k_{ga} a condutividade térmica axial da fase gás, T_g a temperatura da fase gás, C_{vg} o calor específico do gás a volume constante, P a pressão, HTC_{ap} o coeficiente de transferência de calor gás-sólido, T_s a temperatura da fase sólida, H_r a entalpia de reação combinada das reações homogêneas e heterogêneas, $\rho_{s,cat}$ a densidade *bulk* do catalisador, $C_{p,cat}$ o calor específico do catalisador, a_{Hx} a superfície específica de troca de calor e Q_{Hx} a taxa de transferência de calor para o trocador de calor interno.

Balanço de energia para a fase sólida:

$$-k_{sa} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - k_{sr} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n (C_{pai} w_i) \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n \left(\Delta H_i \frac{\partial w_i}{\partial t} \right) - HTC_{ap}(T_g - T_s) = 0 \quad (3.6)$$

Sendo k_{sa} a condutividade térmica axial da fase sólida, k_{sr} a condutividade térmica efetiva radial da fase sólida, C_{ps} o calor específico do adsorvente, C_{pai} o calor específico da fase adsorvida, ΔH_i a variação de entalpia na fase adsorvida.

O modelo de isoterma adotado foi o modelo da isoterma de Langmuir estendida número 2 3.7, fornecido pelo software. Essa expressão serve para sistemas com mais de um componente e é uma função que depende tanto da temperatura quanto da pressão parcial.

Isoterma de Langmuir estendida número 2:

$$w_i = \frac{IP_{1i} e^{IP_{2i}/T_s} P_i}{1 + \sum_k (IP_{3k} e^{IP_{4k}/T_s} P_k)} \quad (3.7)$$

Sendo w_i a quantidade de gás que foi adsorvida, T a temperatura, P a pressão e IP representa os parâmetros da isoterma que devem ser fornecidos.

Não há reações químicas nos cenários avaliados. A equação de estado adotada foi a de Peng Robinson.

3.9 Modelo válvula Aspen Adsorption

No software Aspen Adsorption, a vazão através das válvulas é dada pela equação 3.8.

$$F = C_v \Delta P \quad (3.8)$$

Nela, F representa a vazão através da válvula, C_v é a constante linear da válvula e ΔP representa a variação de pressão que será observada através da válvula.

Nesse software, há a disponibilização de uma planilha eletrônica que auxilia o usuário na etapa de estimar o valor de C_v para cada válvula. Para isso, o usuário deverá clicar em “Tools” e depois em “*Cv Estimator*”. Nesse momento, uma planilha eletrônica será aberta e o usuário poderá estimar os valores de C_v para todas as válvulas presentes no cenário avaliado.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a simulação de uma unidade PSA produzindo O₂. Para isso, os resultados serão apresentados em seções, descrevendo cada cenário avaliado. As seções mostrarão os resultados para a corrente de alimentação da unidade PSA com pressões de 4,5, 6,5 e 8,5 bar e para tempos de ciclo de 60, 120 e 240 segundos, sendo que o último caso ficou restrito para a pressão de 8,5 bar. Ao final será apresentado o resultado obtido com a variação da pressão, de 8,5 para 4,5 bar e depois de 4,5 para 8,5 bar, para o tempo de ciclo de 120 segundos, com a unidade em funcionamento.

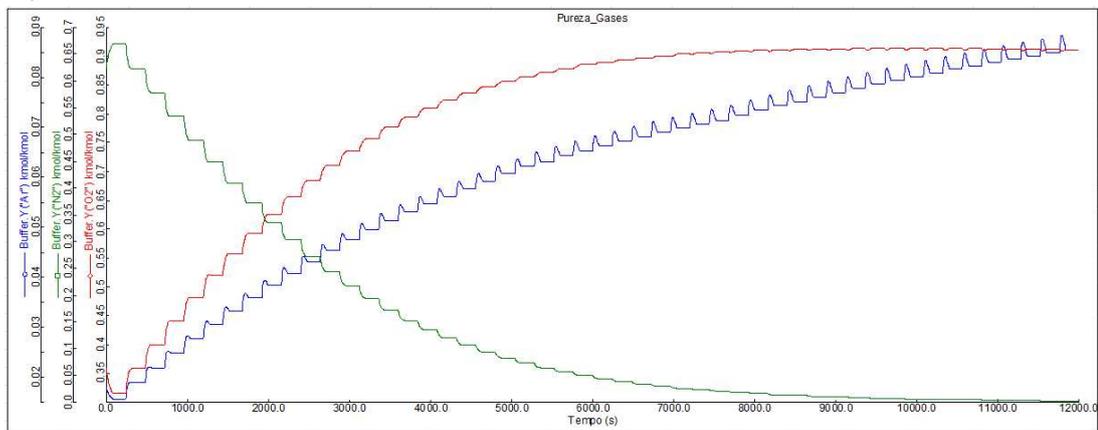
4.1 Cenário com 8,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 120 segundos

No cenário de corrente de alimentação com pressão de 8,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O₂ superior a 90% kmol/kmol, Figura 4.1a, alcançando esse valor no instante $t = 5.000$ segundos, aproximadamente.

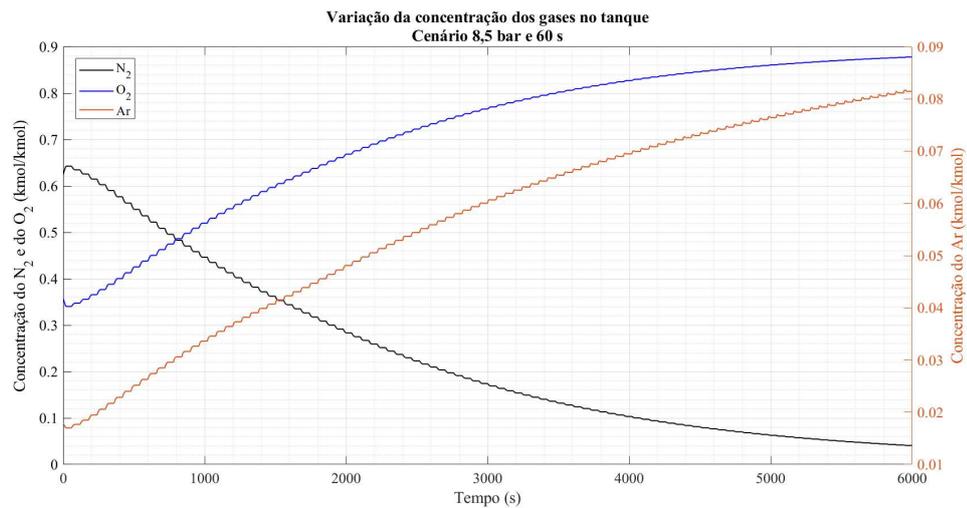
A quantidade de O₂ armazenada no tanque de armazenamento, Figura 4.4a, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,45 kmol. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 4.500$ s.



(a) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 8,5 bar e 120 segundos.



(b) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 8,5 bar e 240 segundos.



(c) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 8,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.1: Comparação da variação da pureza dos gases no tanque de armazenamento para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.

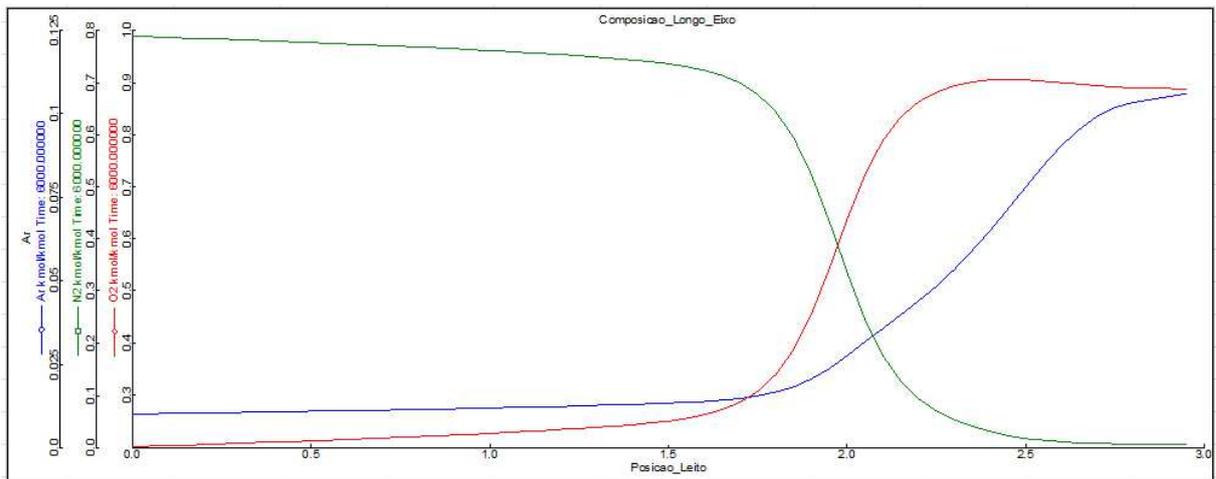
Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O_2 começou a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,5 e 2,0 metros, recordando-se que cada leito tem um comprimento de 3,0 metros na simulação.

O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 20 K, Figura 4.3a. A menor temperatura foi verificada no intervalo entre as marcações de 2,0 e 2,5 metros no leito. Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se à figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, Figura 4.2a, a maior redução na concentração de N_2 acontece nessa faixa. O aumento de temperatura verificado ao final do leito de adsorção, na saída do leito, foi justificado considerando-se a compressão dos gases nessa seção e a configuração da válvula, mais restritiva.

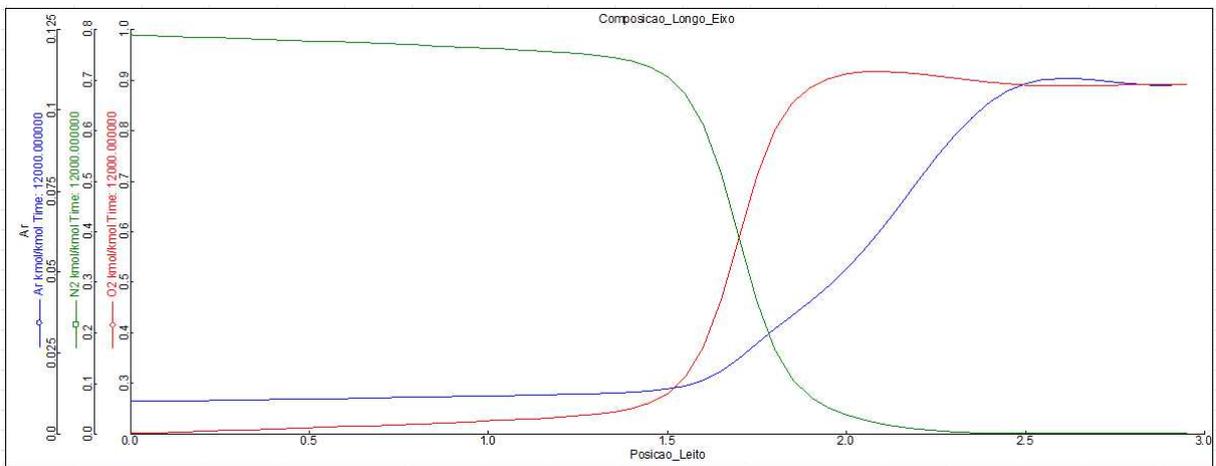
Em relação a vazão da corrente de alimentação, Figura 4.6a, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,05 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente $0,0075 \text{ kmol s}^{-1}$. Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 , mas apresenta resquícios de Ar e de N_2 , foi verificado um valor aproximado de $4,9 \times 10^{-5} \text{ kmol s}^{-1}$. Enfatiza-se que os resultados apresentados estão em base molar, não mássica.

A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 8,0 até 1,0 bar, Figura 4.5a, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA. A pressão máxima foi ligeiramente inferior à pressão da corrente de alimentação, 8,5 bar. Na figura da variação de pressão é possível ver o comportamento cíclico desse processo. Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou entre 4,0 e 5,0 bar.

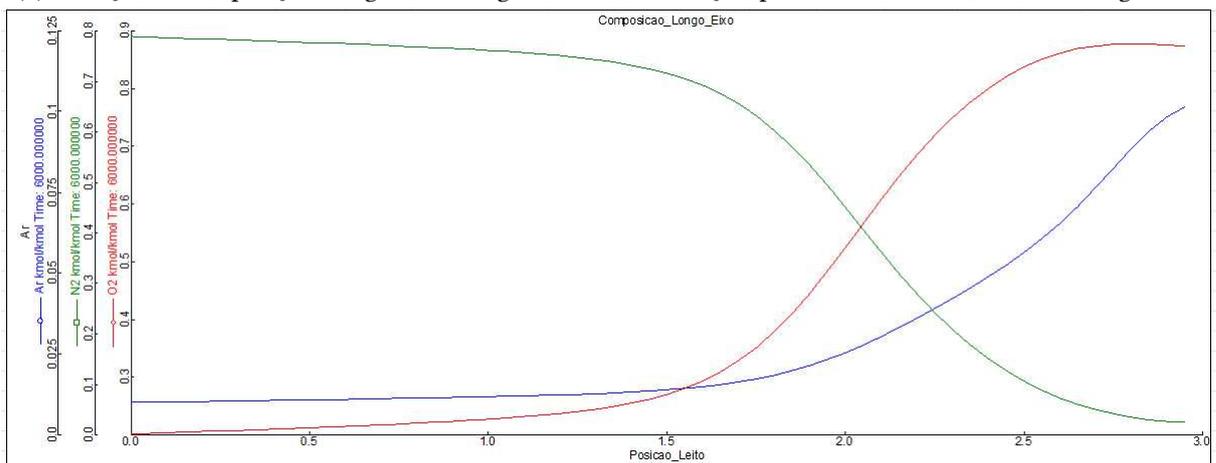
O resultado verificado na figura das vazões das diferentes correntes, em relação ao formato de triângulo encontrado, está relacionado com as configurações das válvulas. As válvulas foram definidas com um valor de C_v , que é a constante linear da válvula. Caso a alimentação fosse dada por uma vazão com um valor fixo, seria verificada uma curva semelhante a um retângulo, Figura 4.6a.



(a) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 8,5 bar e 120 segundos.



(b) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 8,5 bar e 240 segundos.



(c) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 8,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.2: Comparação da variação da composição dos gases ao longo do eixo, não adimensionalizado, para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.

A figura que representa a variação da pressão da unidade PSA, Figura 4.5a, e a figura que representa as correntes de alimentação e de produto dessa mesma unidade, Figura 4.6a,

podem ser correlacionadas para verificar como ocorrem as etapas que integram o Ciclo Skarstrom, que é utilizado por essa unidade PSA. Essa análise, apesar de simples, é interessante e permite verificar a interação entre as etapas (como uma interfere na correlata).

As 4 etapas do ciclo que compõem essa unidade PSA, apenas para recordação, são a depressurização (evacuação) e a interação de topo, por conta do bloco de repetição de comportamento de leito, a etapa de purga, a etapa de repressurização parcial e a etapa de repressurização. Nesse caso, adotou-se que as etapas 1 e 3 têm uma duração de 40 segundos e as etapas 2 e 4, duração de 20 segundos cada uma. Assim a etapa 1 apresenta interação com a etapa 3 e a etapa 2 apresenta interação com a etapa 4, como foi apresentado anteriormente no Capítulo 3. Reforça-se que a duração de cada uma dessas etapas, dependendo das definições para cada problema, pode ser alterada no organizador de ciclo, o que foi feito para permitir a simulação com os demais tempos de ciclo, 60 e 240 segundos.

Observando-se o gráfico da variação de pressão da unidade PSA estudada, Figura 4.5a, tendo como ponto de partida o instante de 5.020 segundos, é possível verificar a ocorrência da etapa de repressurização, que tem uma duração de 20 segundos. Assim, essa etapa tem início no instante 5.020 segundos e termina no instante 5.040 segundos. Essa etapa tem interação com a etapa de purga, que também tem uma duração de 20 segundos.

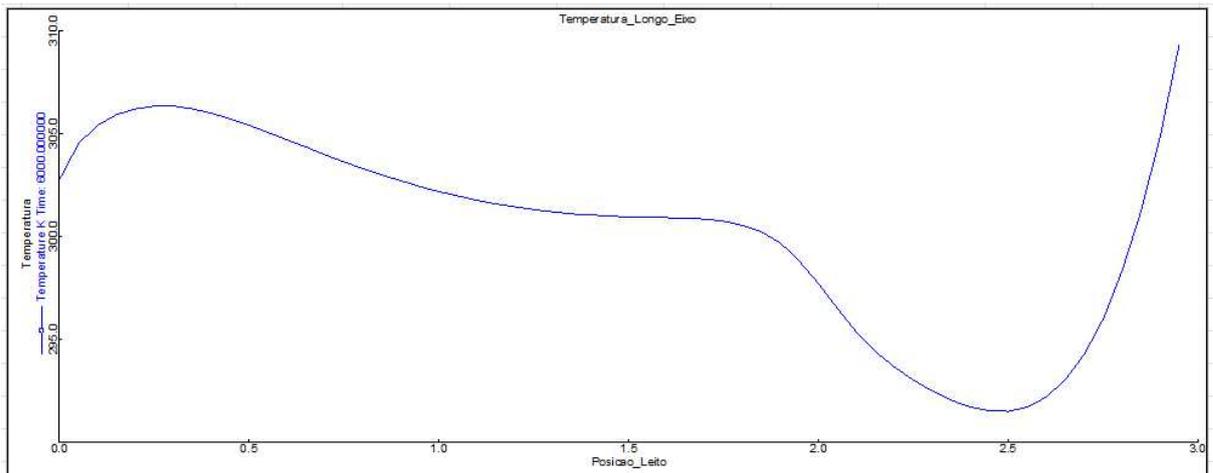
Na etapa de purga, o gás contido no leito que estava em operação não é desviado para o que está sendo preparado, ou seja, não auxilia na etapa de repressurização, para produzir o O_2 . Admitindo-se que o leito 01 esteja sendo preparado para produzir O_2 , apenas para facilitar a explicação, percebe-se, com auxílio da Figura 4.5a e da Figura 4.6a, que, novamente, no instante $t = 5.020$ segundos, teve início a repressurização desse leito, o leito 01, e, portanto, que o leito 02, está na etapa de purga, que é a etapa interagindo com a etapa de repressurização (interação entre as etapas 2 e 4). Nesse instante, o leito 01 sai de uma pressão levemente superior a 2,0 bar e em um intervalo de 20 segundos, atinge a pressão de 8,0 bar. Por outro lado, o leito 02, que está sendo purgado, sai de uma pressão de aproximadamente 5,5 bar e atinge 1,0 bar. A etapa de repressurização é feita com a corrente de alimentação, nesse caso, ar atmosférico, o que pode ser verificado na Figura 4.6a para esse instante.

Na Figura 4.5a, por conta da simplificação do leito simples, não aparece o comportamento concomitante do leito 02, para a situação considerada. No entanto, como o comportamento é cíclico, o comportamento apresentado pelo leito 02 no instante $t = 5.020$ segundos é o mesmo que o leito 01 passará no instante $t = 5.080$ segundos, com término no instante $t = 5.100$ segundos, portanto, com uma duração de 20 segundos, como apresentado previamente. Portanto, o comportamento do leito 02 pode ser verificado inspecionando-se o comportamento do leito 01 no instante $t = 5.080$ segundos.

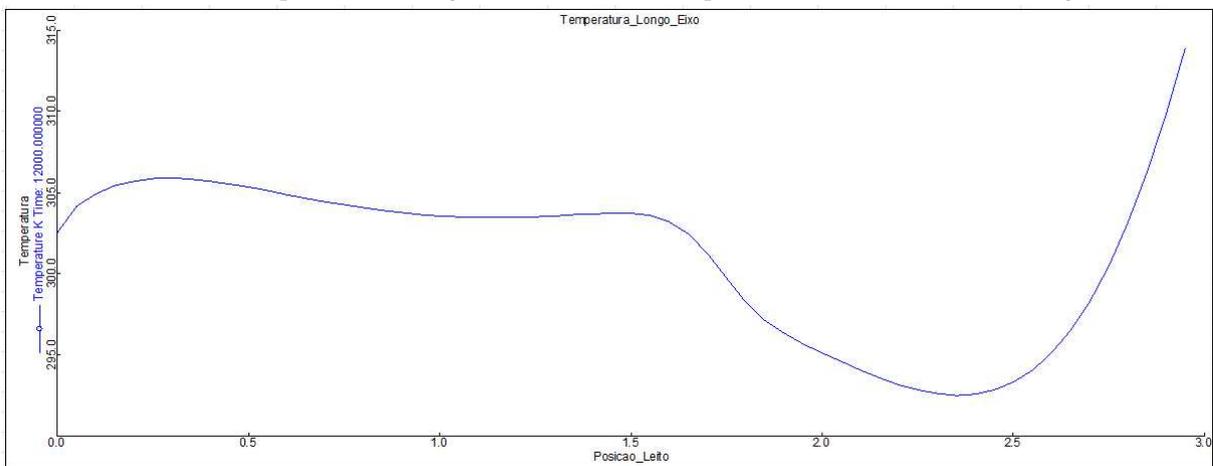
Após a etapa de repressurização do leito 01, que ocorreu entre os instantes 5.020 e 5.040 segundos, inicia-se a etapa de depressurização desse leito, entre os instantes 5.040 e 5.080 segundos. Novamente, a etapa de depressurização (evacuação) do leito 01 interage com a etapa de repressurização parcial do leito 02, que na Figura 4.5a é representado pela curva roxa, denominada D1.P, que representa o comportamento do bloco de repetição de leitos. De maneira simples, o comportamento verificado no leito 02, na etapa de repressurização parcial, pode ser verificado no leito 01 entre os instantes de 5.100 e 5.140 segundos. Para o intervalo de 5.040 até 5.080 segundos, portanto, enquanto o leito 01 está se depressurizando, o leito 02 aproveita a corrente de saída do leito 01 para auxiliar na etapa de repressurização. Essa é a interação entre as etapas 1 e 3.

Na Figura 4.5a, a variação de pressão do tanque de armazenamento de gases é pequena. Comparando-se com a Figura 4.6a, percebe-se que, dentro da razoabilidade, elas apresentam um comportamento bastante parecido. Na última figura, também verifica-se que a corrente de saída *waste* tem início no instante $t = 5.080$ segundos e término no instante $t = 5.100$ segundos, em consonância com a etapa de purga. Reforça-se que parte da corrente de produto é desviada do tanque de armazenamento, durante a etapa de purga, para auxiliar na regeneração do leito.

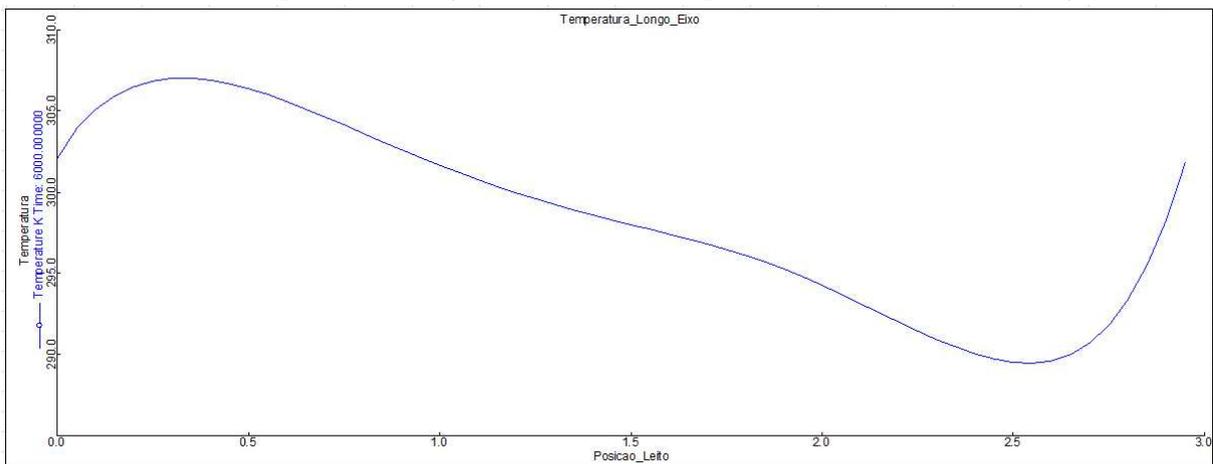
Enfatiza-se que, para a verificação das etapas que compõem um determinado ciclo, o usuário deverá escolher um ponto de referência e observar quando a ocorrência desse ponto é verificada novamente, ou seja, a sua repetição. Por exemplo, o ponto presente na marca de 5.020 segundos acontece novamente na marca de 5.140 segundos, indicando que esse ciclo



(a) Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 8,5 bar e 120 segundos.



(b) Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 8,5 bar e 240 segundos.



(c) Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 8,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.3: Comparação da variação da temperatura ao longo do eixo, não adimensionalizado, para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.

tem uma duração total de 120 segundos, divididos entre as 4 etapas que o compõem.

Assim, de modo bastante simples, iniciando-se a partir do instante 5.020 segundos é possível perceber a ocorrência da etapa de repressurização, depois a etapa de depressurização, prosseguindo-se para a etapa de evacuação e iniciando-se a etapa do novo ciclo do leito subjacente, de repressurização parcial dele, uma vez que esse novo leito está sendo preparado para iniciar o processo de adsorção e, assim, a produção dos gases desejados.

4.2 Cenário com 8,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 240 segundos

No cenário de corrente de alimentação com pressão de 8,5 bar e tempo de ciclo de 240 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O₂ superior a 90% kmol/kmol, Figura 4.1b, alcançando esse valor no instante $t = 6.000$ segundos, aproximadamente.

A quantidade de O₂ armazenada no tanque de armazenamento, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,45 kmol, Figura 4.4b. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 6.000$ s.

Enfatiza-se que, tanto para a pureza quanto para quantidade de gás armazenado no tanque após os leitos de adsorção, o comportamento da unidade PSA no cenário de 240 segundos é mais lento do que o cenário de 120 segundos de ciclo (mesmos resultados gastam mais tempo para serem alcançados no cenário de 240 segundos).

Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O₂ começa a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,5 e 2,0 metros, Figura 4.2b. A subida da curva, para esse cenário, acontece mais próximo da marca de 1,5 metros do que o cenário de 120 segundos.

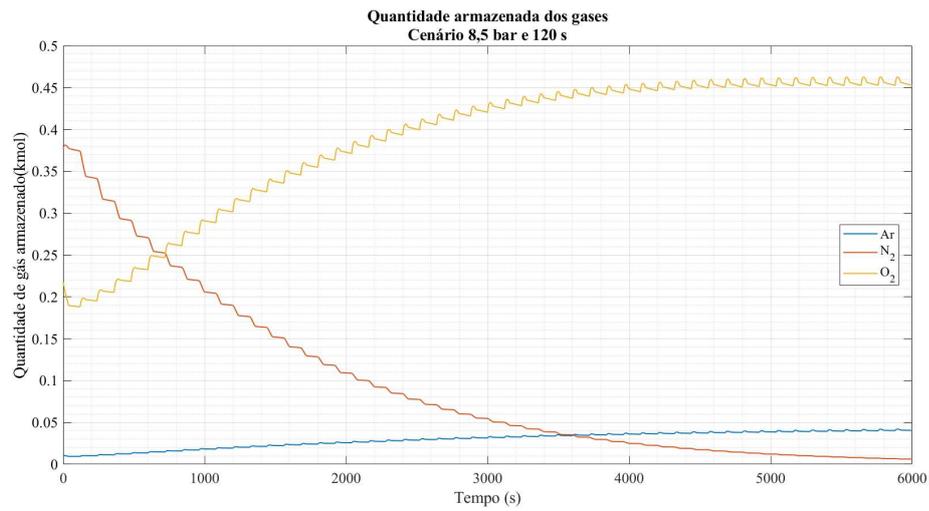
O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 20 K, Figura 4.3b. A menor temperatura foi verificada no intervalo entre as marcações de 2,0 e 2,5 metros no leito. Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se a figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, Figura 4.2b, a maior redução na concentração de N_2 acontece nessa faixa.

Enfatiza-se que o perfil avaliado nesse cenário é relativo ao instante $t = 12.000$ segundos e que o perfil do cenário de 120 segundos era de $t = 6.000$ segundos. Essa diferença de tempo está relacionada ao maior tempo de ciclo, mas ambos os perfis são relativos ao ciclo de número 50 na simulação. Além disso, a queda de temperatura, entre o início do leito de adsorção até a marca de 1,5 metro, no cenário de 240 segundos, acontece de forma mais lenta. O aumento de temperatura verificado ao final do leito de adsorção, na saída do leito, foi justificado considerando-se a compressão dos gases nessa seção e a configuração da válvula, mais restritiva.

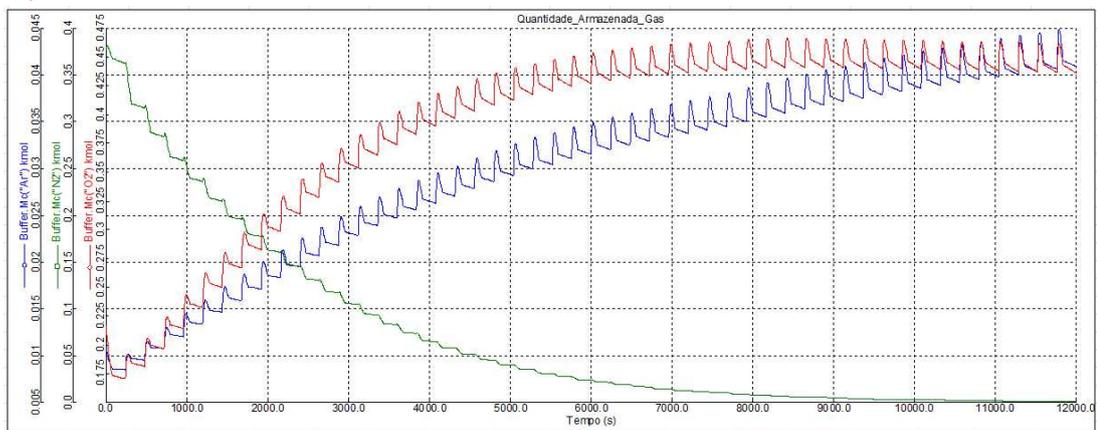
Em relação a vazão da corrente de alimentação, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,045 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente 0 kmol s^{-1} . Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 , mas apresenta resquícios de Ar e de N_2 , foi verificado um valor aproximado de $4,8 \times 10^{-5} \text{ kmol s}^{-1}$. Enfatiza-se que os resultados apresentados estão em base molar, não mássica. Essa informação será repetida ao longo desse capítulo para evitar possível cenário de confusão.

A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 8,5 até 1,0 bar, Figura 4.5b, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA. Assim, diferentemente do cenário de 120 segundos, a unidade PSA alcançou o valor da pressão da corrente de alimentação. Na figura da variação de pressão, Figura 4.5b, é possível ver o comportamento cíclico desse processo. Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou entre 4,0 e 5,0 bar, Figura 4.6b.

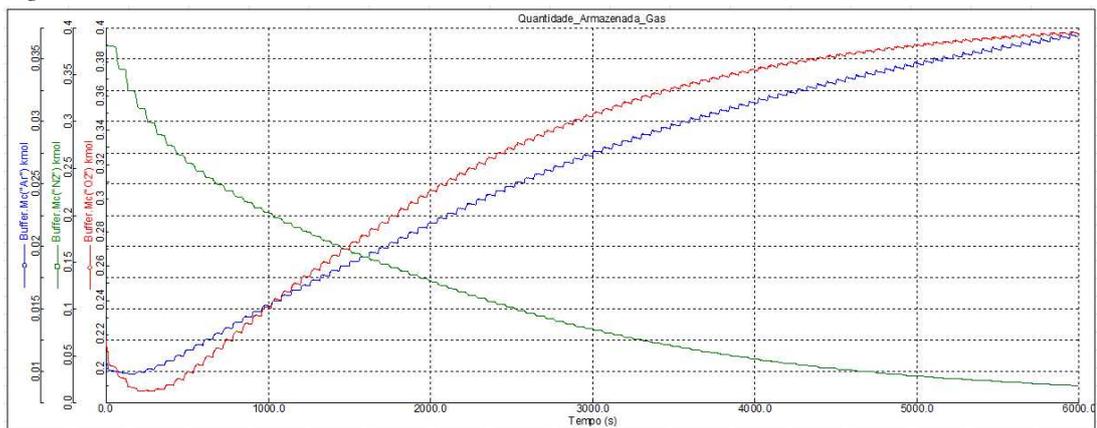
Enfatiza-se que, no cenário de 240 segundos, a vazão final da corrente de alimentação aproxima-se mais do valor zero em comparação ao cenário de 120 segundos de tempo de



(a) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 8,5 bar e 120 segundos.



(b) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 8,5 bar e 240 segundos.



(c) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 8,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.4: Comparação da variação da quantidade dos gases armazenados no tanque de armazenamento para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.

ciclo. Assim, no cenário de 240 segundos, apesar de apresentar um comportamento mais

lento para alcançar os mesmos resultados verificados no cenário de 120 segundos, a vazão da corrente de alimentação não é interrompida antes de efetivamente chegar a zero. Dessa forma, talvez, as configurações das válvulas estejam melhor adaptadas para o cenário de 240 segundos. O tempo ampliado do ciclo permitiu a existência de um tempo maior da abertura da válvula da corrente de alimentação. Esse fato permitiu que o leito de adsorção chegasse ao valor da pressão da corrente de alimentação, 8,5 bar, o qual pode ser verificado na figura da variação da pressão, Figura 4.5b. É possível verificar até a formação inicial de um platô.

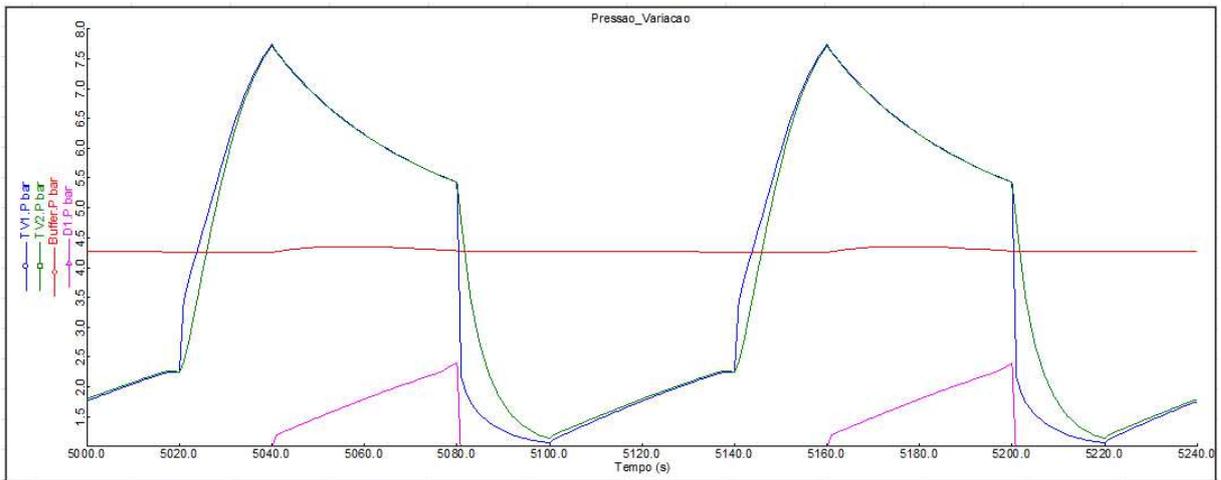
Também é possível correlacionar as etapas integrantes do ciclo da unidade PSA da figura da vazão das correntes de entrada e de saída, Figura 4.6b, com o gráfico da variação da pressão, Figura 4.5b.

4.3 Cenário com 8,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 60 segundos

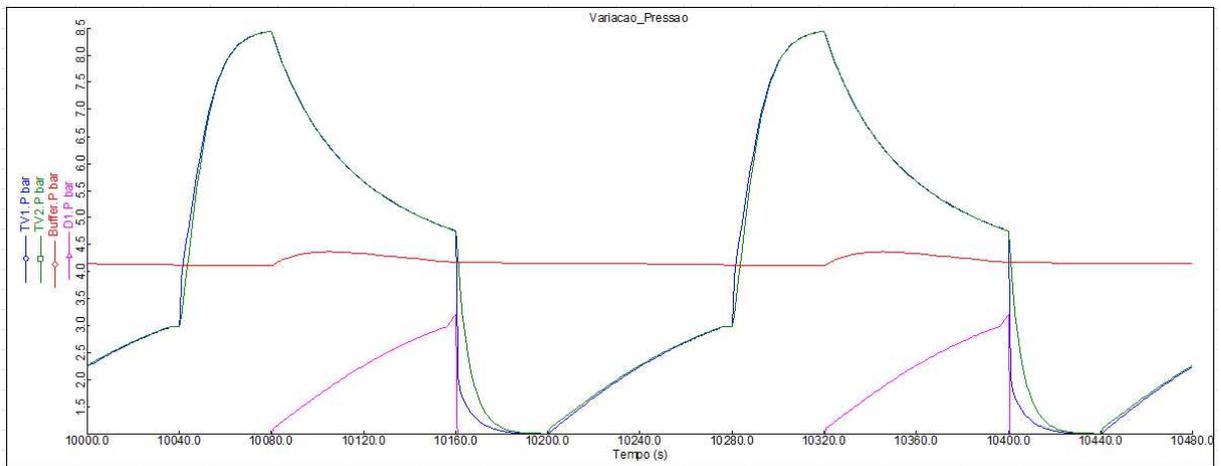
No cenário de corrente de alimentação com pressão de 8,5 bar e tempo de ciclo de 60 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O_2 inferior a 90% kmol/kmol, Figura 4.1c.

A quantidade de O_2 armazenada no tanque de armazenamento, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,40 kmol, Figura 4.4c. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 6.000$ s.

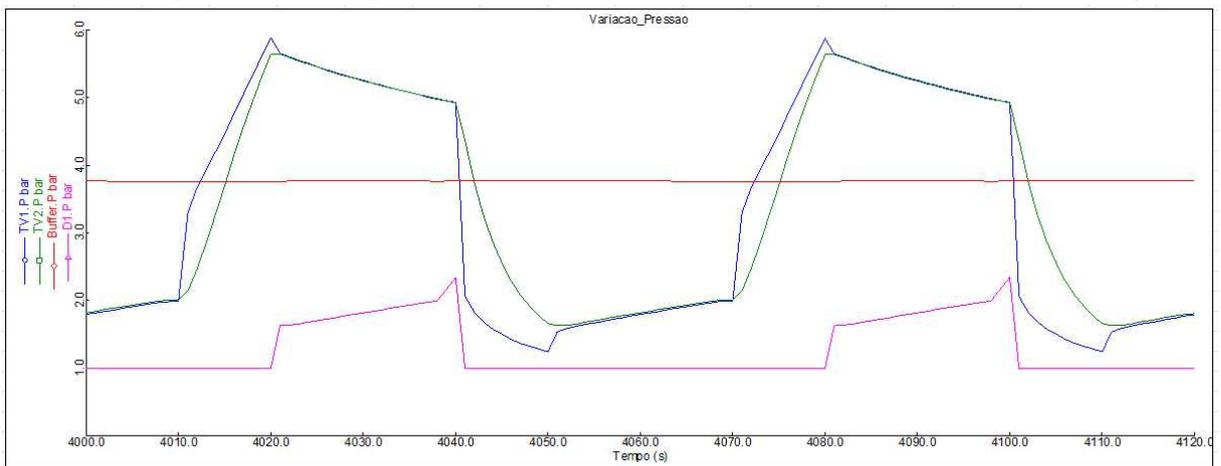
Enfatiza-se que, tanto para a pureza quanto para quantidade de gás armazenado no tanque após os leitos de adsorção, o comportamento da unidade PSA no cenário de 60 segundos é inferior aos cenários de 120 e 240 segundos. O cenário de 60 segundos não alcançou a pureza desejada, mas manteve, ainda, uma quantidade elevada de O_2 no tanque de armazenamento.



(a) Variação da pressão durante a produção de O_2 para a unidade PSA, com o cenário de 8,5 bar e 120 segundos.



(b) Variação da pressão durante a produção de O_2 para a unidade PSA, com o cenário de 8,5 bar e 240 segundos.



(c) Variação da pressão durante a produção de O_2 para a unidade PSA, com o cenário de 8,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.5: Comparação da variação da pressão para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.

Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O_2 começou a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,5 e 2,0 metros, Figura 4.2c.

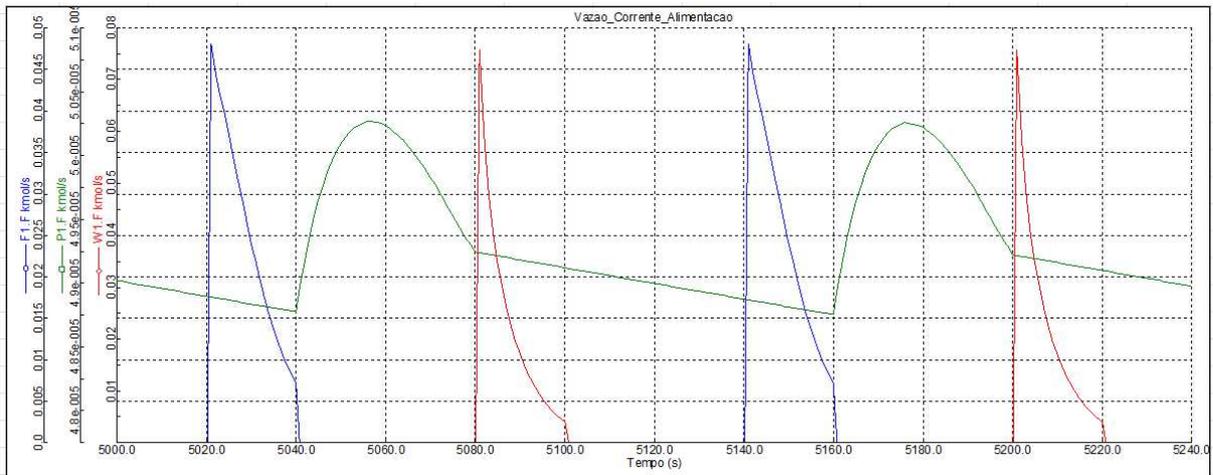
O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 20 K. A menor temperatura foi verificada no intervalo entre as marcações de 2,0 e 2,5 metros no leito, Figura 4.3c. O perfil é razoavelmente parecido com o do cenário de 120 segundos. Sua principal diferença para o cenário de 120 segundos é a presença de uma queda quase linear na temperatura entre a marcação de 0,5 e 2,5 metros do leito de adsorção.

Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se a figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, a maior redução na concentração de N_2 acontece nessa faixa, Figura 4.2c. O aumento de temperatura verificado ao final do leito de adsorção, na saída do leito, foi justificado considerando-se a compressão dos gases nessa seção e a configuração da válvula, mais restritiva.

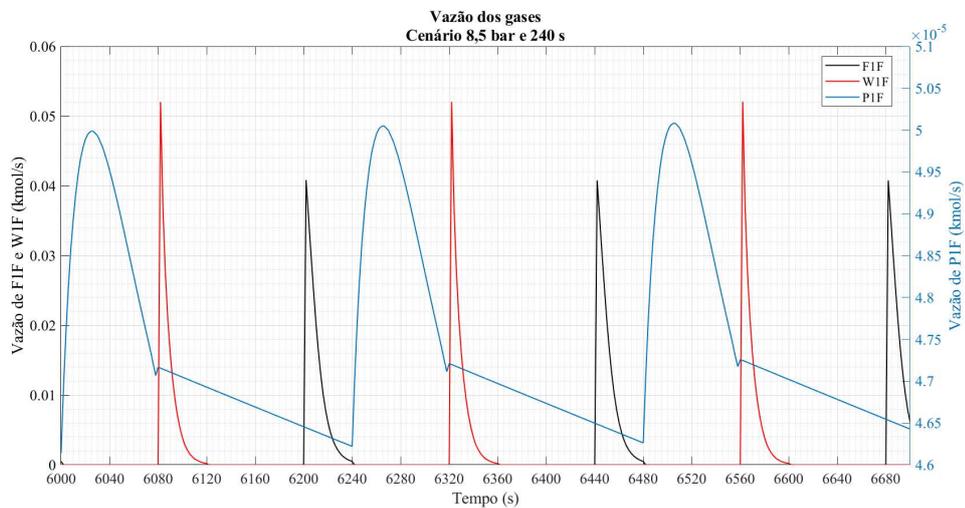
Em relação a vazão da corrente de alimentação, Figura 4.6c, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,05 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente $0,025 \text{ kmol s}^{-1}$. Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 , mas apresenta resquícios de Ar e de N_2 , foi verificado um valor aproximado de $4,15 \times 10^{-5} \text{ kmol s}^{-1}$. O perfil do P1.F para esse cenário, Figura 4.6c, reforça o impacto negativo na simulação da não alteração das configurações das válvulas ao se modificar o tempo de ciclo. Enfatiza-se que os resultados apresentados estão em base molar, não mássica.

A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 6,0 até 1,0 bar, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA. Na figura da variação de pressão, Figura 4.5c, é possível ver o comportamento cíclico desse processo.

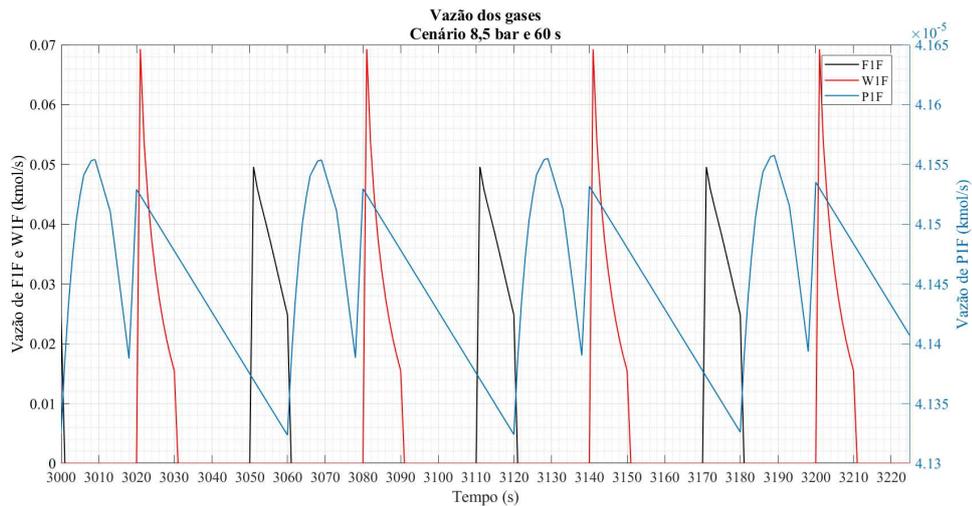
Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou ligeiramente abaixo de 4,0 bar. A pressão máxima alcançada ficou inferior à pressão da corrente de alimentação por 2,5 bar. Essa diferença expressiva está relacionada com a redução do tempo de ciclo e com a não modificação dos parâmetros da válvula, que deveria permitir maior passagem de gás.



(a) Vazão das correntes para o cenário de 8,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.



(b) Vazão das correntes para o cenário de 8,5 bar e tempo de ciclo de 240 segundos.

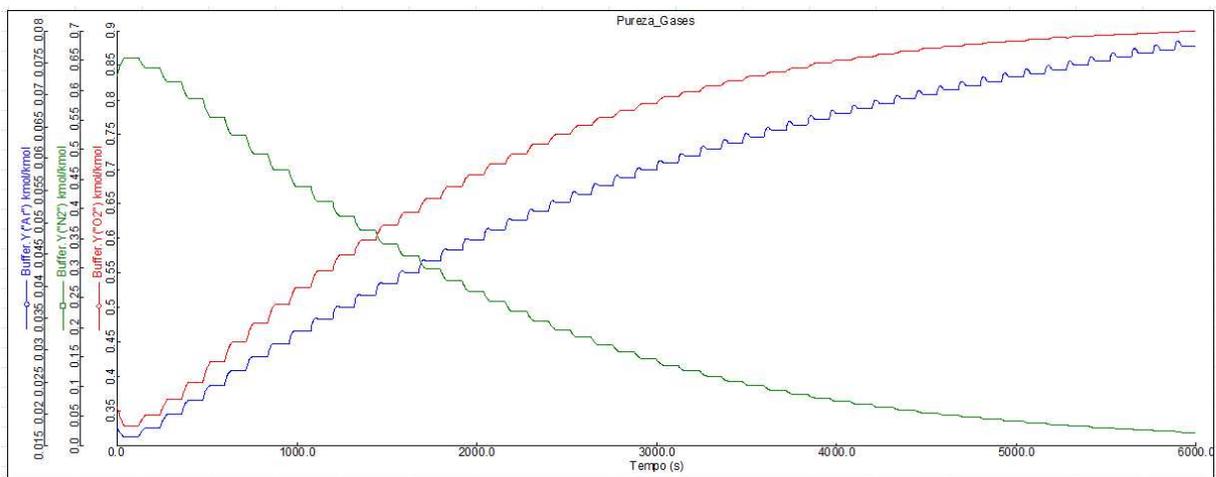


(c) Vazão das correntes para o cenário de 8,5 bar e tempo de ciclo de 60 segundos.

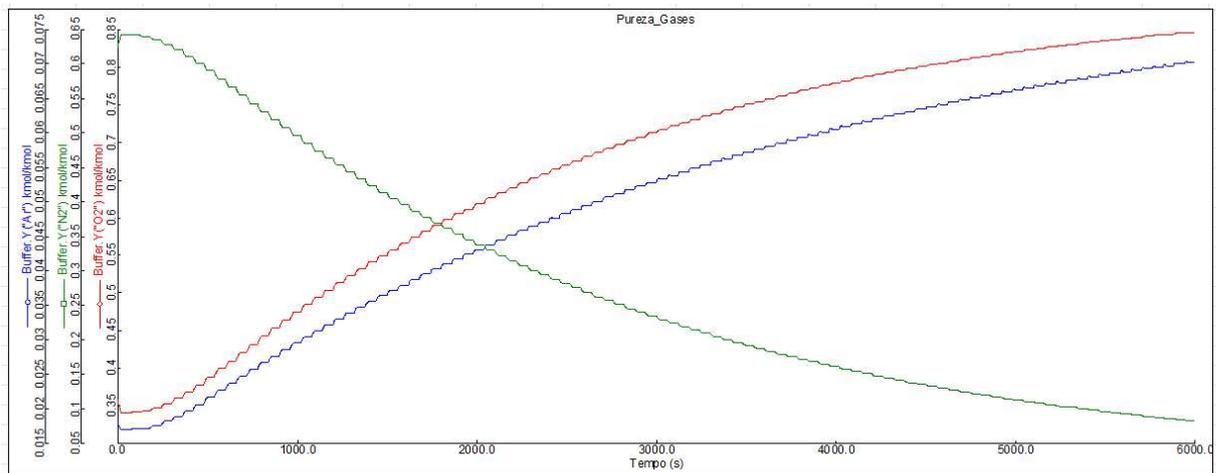
Figura 4.6: Comparação das vazões das correntes de entrada e saída para os casos de 8,5 bar e tempos de ciclo de 120, 240 e 60 segundos.

4.4 Cenário com 6,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 120 segundos

No cenário de corrente de alimentação com pressão de 6,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O_2 de 90% kmol/kmol no instante $t = 6.000$ segundos, Figura 4.7a.



(a) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 6,5 bar e 120 segundos.



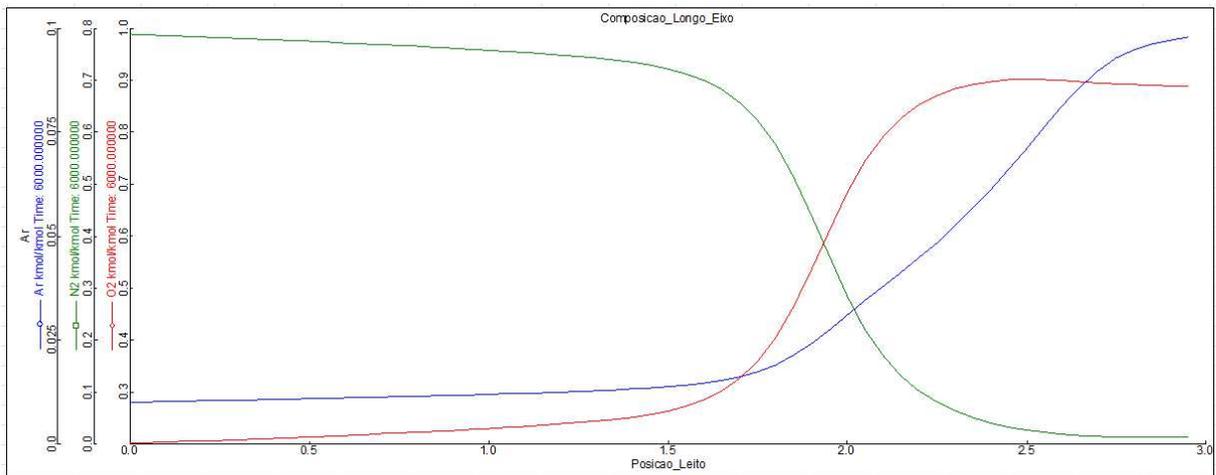
(b) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 6,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.7: Comparação da pureza dos gases no tanque de armazenamento para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

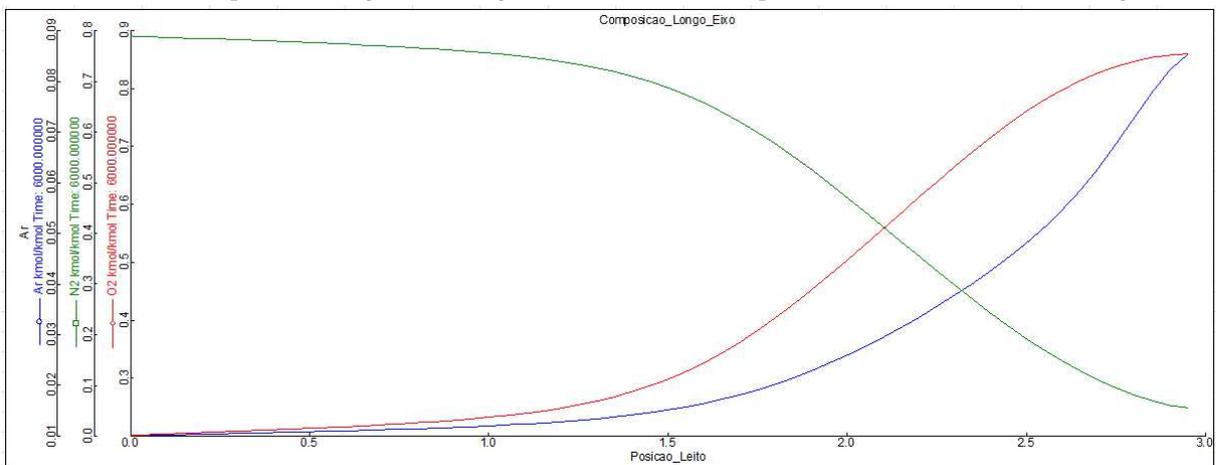
A quantidade de O_2 armazenada no tanque de armazenamento, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,36 kmol, Figura 4.12a. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 5.000$ s. O cenário de 120 segundos alcançou a pureza desejada, mas foi observada uma

redução na quantidade de O_2 no tanque de armazenamento, em comparação ao cenário de 8,5 bar.

Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O_2 começou a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,5 e 2,0 metros, Figura 4.8a.



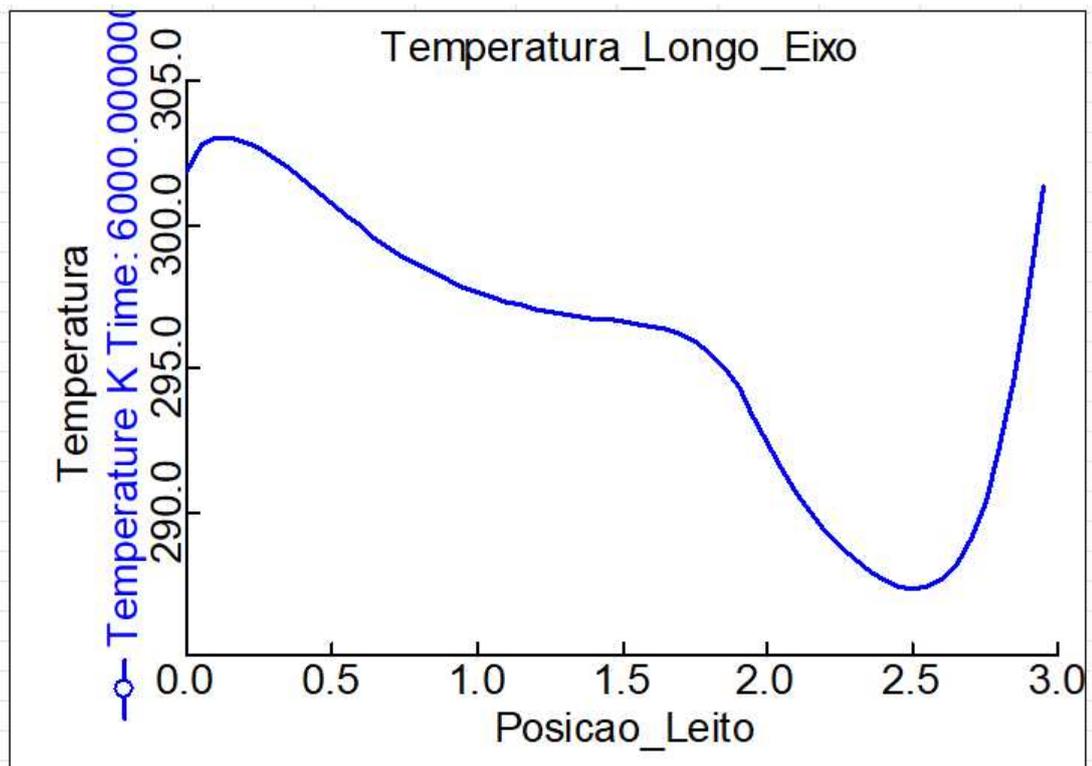
(a) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 6,5 bar e 120 segundos.



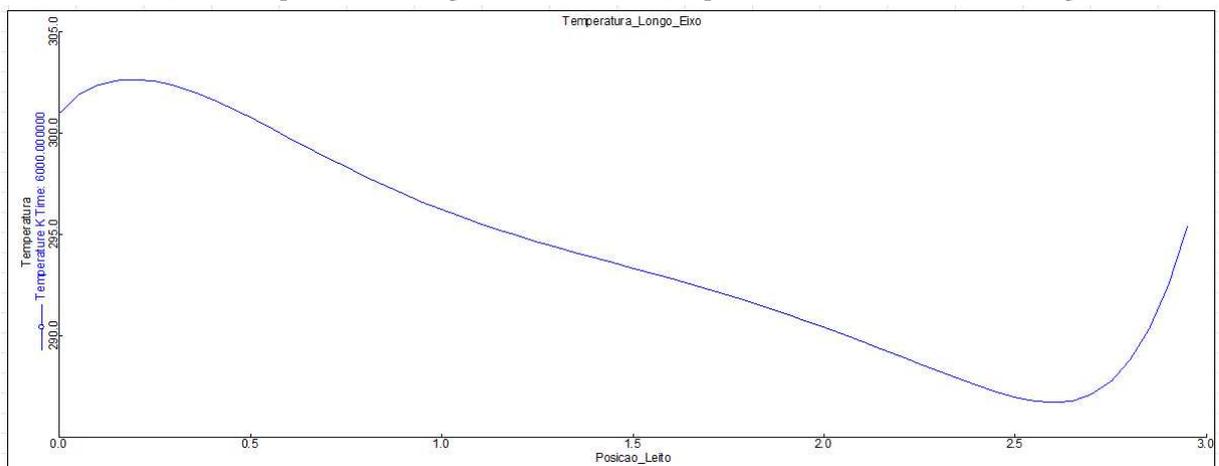
(b) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 6,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.8: Comparação da variação de composição dos gases ao longo do leito de adsorção para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 20 K, Figura 4.9a. A menor temperatura foi verificada na marcação de 2,5 metros no leito e seu valor é ligeiramente inferior ao verificado no cenário de 8,5 bar e 120 segundos.



(a) Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 6,5 bar e 120 segundos.



(b) Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 6,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.9: Comparação da variação da temperatura ao longo do leito de adsorção para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se a figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, Figura 4.8a, a maior redução na concentração de N_2 acontece na faixa de 1,5 a 2,5 metros. O aumento de temperatura verificado ao final do leito de adsorção, na saída do leito, foi justificado considerando-se a compressão dos gases nessa seção e a configuração da válvula, mais

restritiva.

Em relação a vazão da corrente de alimentação, Figura 4.11a, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,035 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente $0,009 \text{ kmol s}^{-1}$. Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 , mas apresenta resquícios de Ar e de N_2 , foi verificado um valor aproximado de $3,5 \times 10^{-5} \text{ kmol s}^{-1}$. Enfatiza-se que os resultados apresentados estão em base molar, não mássica.

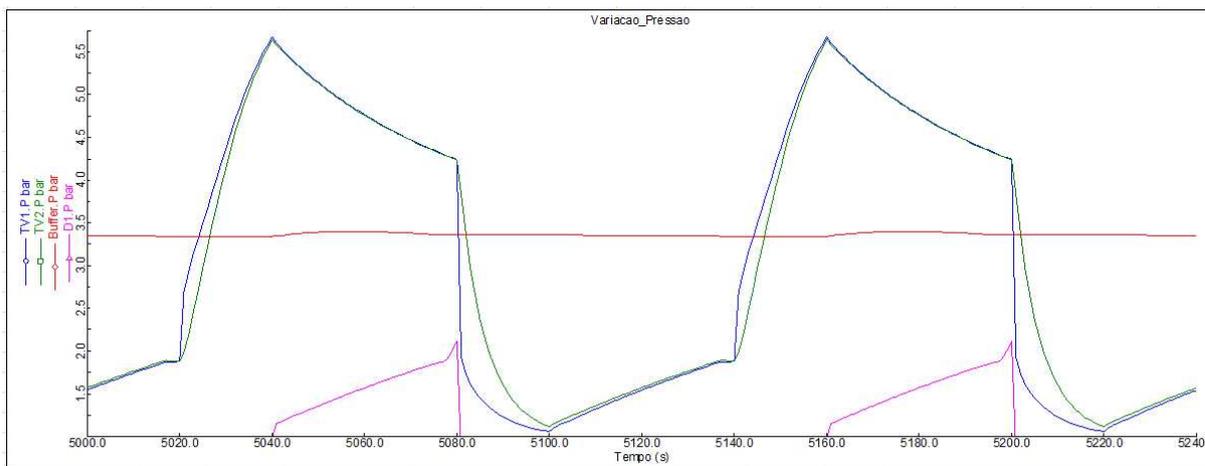
A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 6,0 até 1,0 bar, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA, Figura 4.10a. Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou ligeiramente abaixo de 3,5 bar. Não houve modificação dos parâmetros da válvula na transição de pressão de 8,5 para 6,5 bar.

4.5 Cenário com 6,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 60 segundos

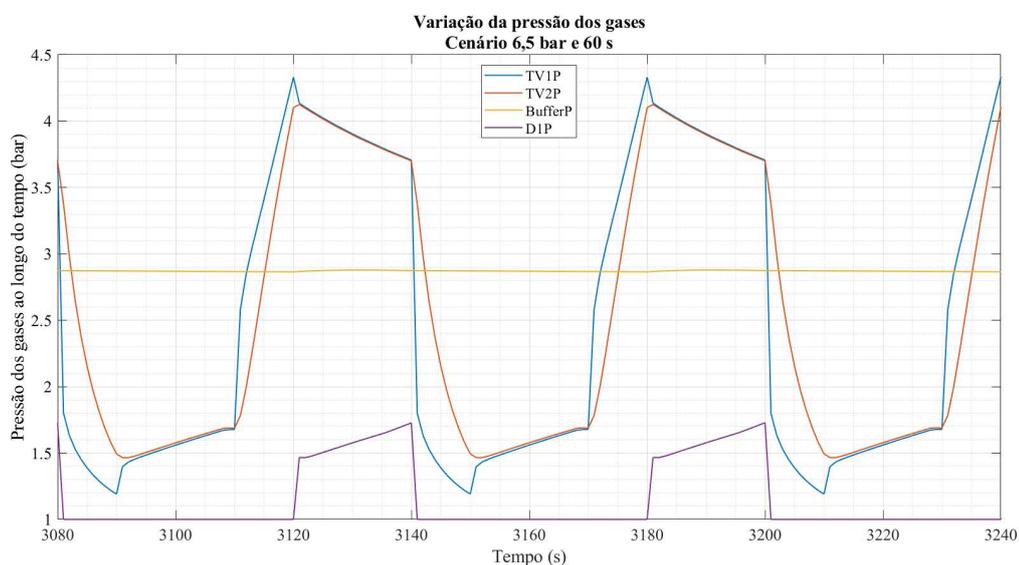
No cenário de corrente de alimentação com pressão de 6,5 bar e tempo de ciclo de 60 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O_2 inferior a 90% kmol/kmol, especificamente 85% kmol/kmol, Figura 4.7b.

A quantidade de O_2 armazenada no tanque de armazenamento, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,30 kmol, Figura 4.12b. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 6.000 \text{ s}$.

Enfatiza-se que, tanto para a pureza quanto para quantidade de gás armazenado no tanque após os leitos de adsorção, o comportamento da unidade PSA no cenário de 60 segundos é inferior ao cenário de 120 segundos, para a mesma pressão. O cenário de 60 segundos não alcançou a pureza desejada e apresentou, ainda, uma quantidade reduzida de



(a) Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de 6,5 bar e 120 segundos.



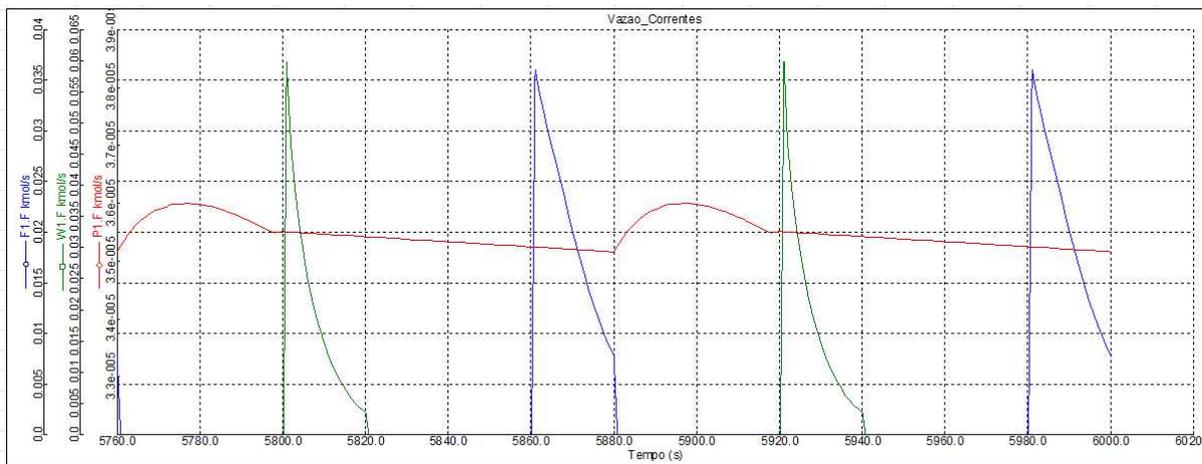
(b) Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de 6,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.10: Comparação da variação pressão para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

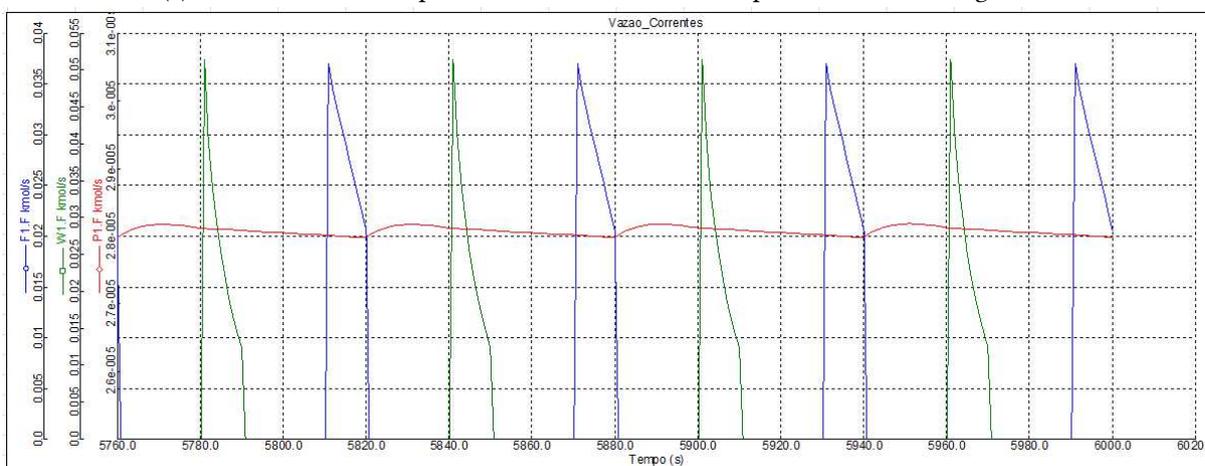
O₂ no tanque de armazenamento.

Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O₂ começou a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,5 e 3,0 metros, Figura 4.8b. A curva observada apresentou uma subida na concentração de O₂ de forma bastante vagarosa, em comparação ao cenário de 6,5 bar e 120 segundos e aos três cenários para a pressão de 8,5 bar.

O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 15 K, Figura 4.9b. A menor temperatura foi verificada no intervalo entre as



(a) Vazão das correntes para o cenário de 6,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.

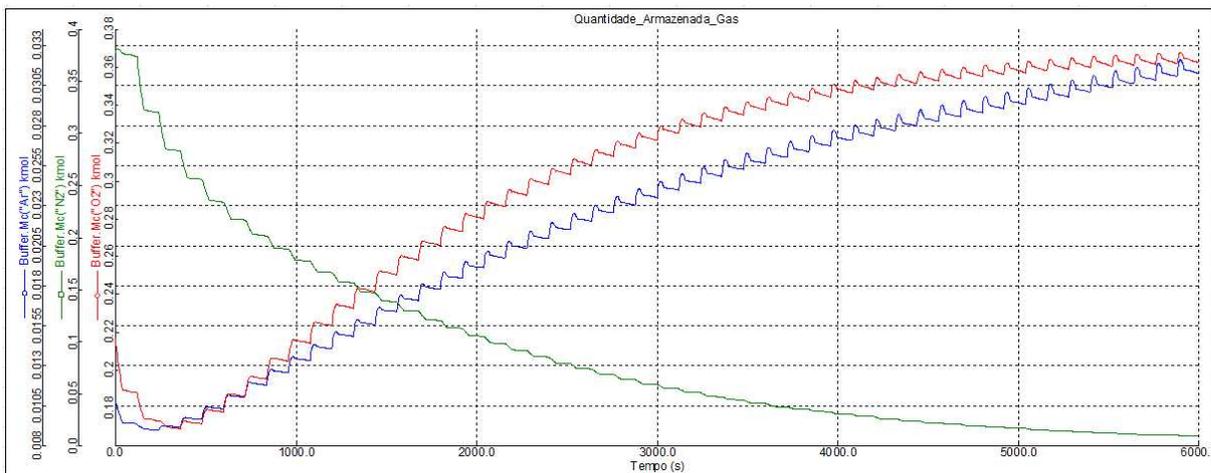


(b) Vazão das correntes para o cenário de 6,5 bar e tempo de ciclo de 60 segundos.

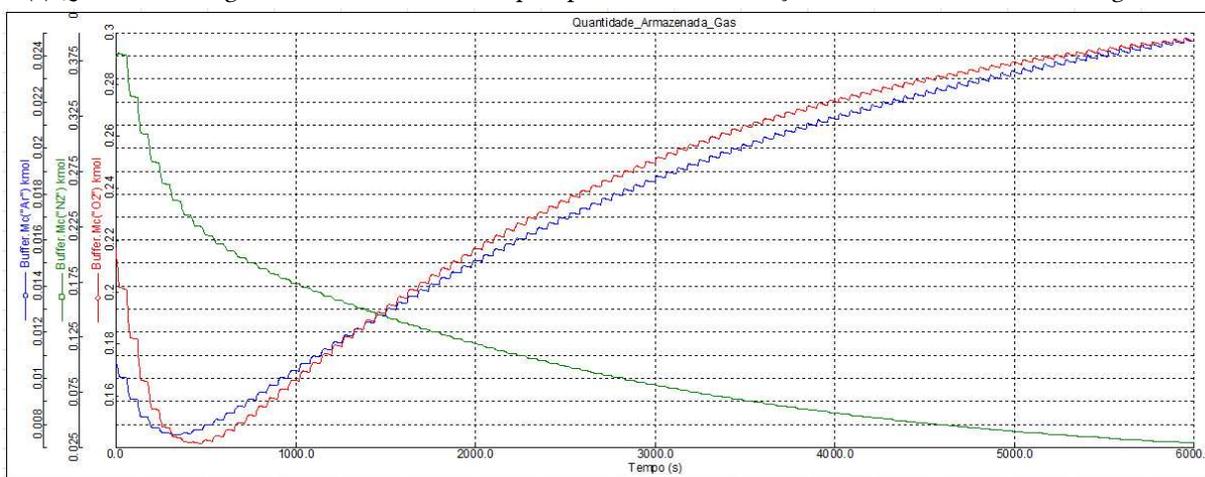
Figura 4.11: Comparação da variação de vazão das correntes de entrada e saída para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

marcações de 2,5 e 3,0 metros no leito. O perfil é razoavelmente parecido com o do cenário de 8,5 bar e 60 segundos. Em ambos os casos se verificou a presença de uma queda quase linear na temperatura entre a marcação de 0,5 e 2,5 metros do leito de adsorção.

Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se a figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, a maior redução na concentração de N_2 acontece na faixa de 1,5 até 3,0 metros, Figura 4.8b. O aumento de temperatura verificado ao final do leito de adsorção, na saída do leito, foi justificado considerando-se a compressão dos gases nessa seção e a configuração da válvula, mais restritiva.



(a) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 6,5 bar e 120 segundos.



(b) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 6,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.12: Comparação da quantidade de gás armazenado no tanque de armazenamento para os casos de 6,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

Em relação a vazão da corrente de alimentação, Figura 4.11b, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,035 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente $0,02 \text{ kmol s}^{-1}$. Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 , mas apresenta resquícios de Ar e de N_2 , foi verificado um valor aproximado de $2,8 \times 10^{-5} \text{ kmol s}^{-1}$. Enfatiza-se que os resultados apresentados estão em base molar, não mássica.

A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 4,5 até 1,0 bar, Figura 4.10b, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA. Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou ligeiramente abaixo de 2,9 bar. A pressão máxima alcançada ficou inferior à pressão da corrente de alimentação por 2,0 bar.

Essa diferença expressiva está relacionada com a redução do tempo de ciclo e com a não modificação dos parâmetros da válvula, que deveria permitir maior passagem de gás.

4.6 Cenário com 4,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 120 segundos

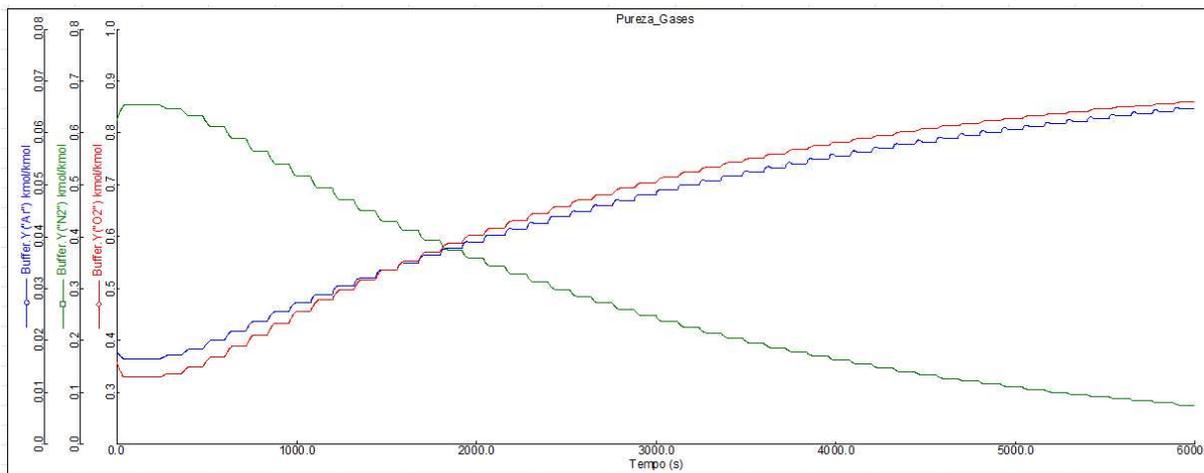
No cenário de corrente de alimentação com pressão de 4,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O_2 inferior a 90% kmol/kmol, Figura 4.13a.

A quantidade de O_2 armazenada no tanque de armazenamento, Figura 4.14a, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,26 kmol. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 6.000$ s. Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O_2 começa a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,5 e 2,0 metros, Figura 4.15a.

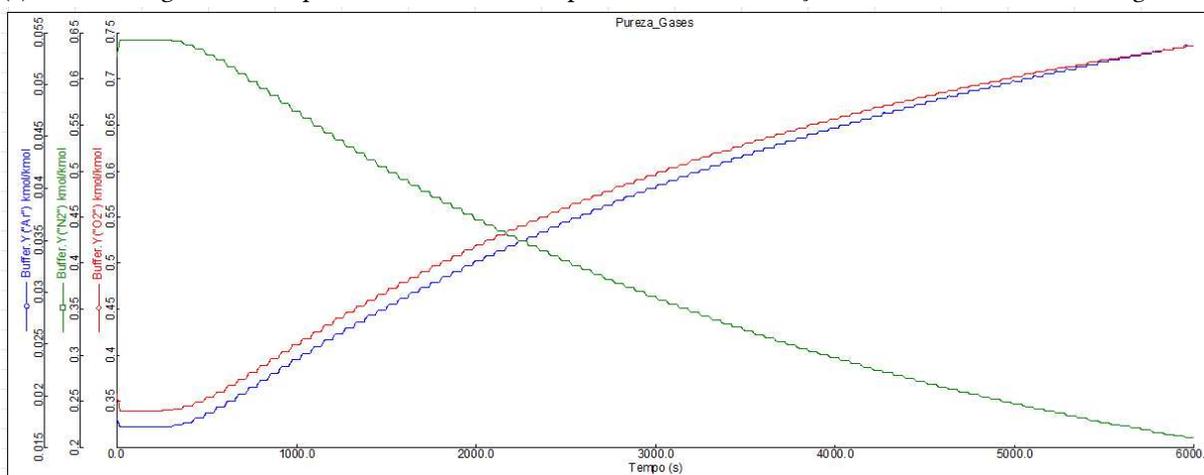
O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 20 K, Figura 4.17a. A menor temperatura foi verificada no intervalo entre as marcações de 2,0 e 2,5 metros no leito. O perfil é razoavelmente parecido com o do cenário de 120 segundos. Sua principal diferença para o cenário de 120 segundos é a presença de uma queda quase linear na temperatura entre a marcação de 0,5 e 2,5 metros do leito de adsorção.

Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se a figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, Figura 4.15a, a maior redução na concentração de N_2 acontece nessa faixa, Figura 4.14a. O aumento de temperatura verificado ao final do leito de adsorção, na saída do leito, foi justificado considerando-se a compressão dos gases nessa seção e a configuração da válvula, mais restritiva.

Em relação a vazão da corrente de alimentação, Figura 4.18a, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,05 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente $0,025 \text{ kmol s}^{-1}$. Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 ,



(a) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 4,5 bar e 120 segundos.

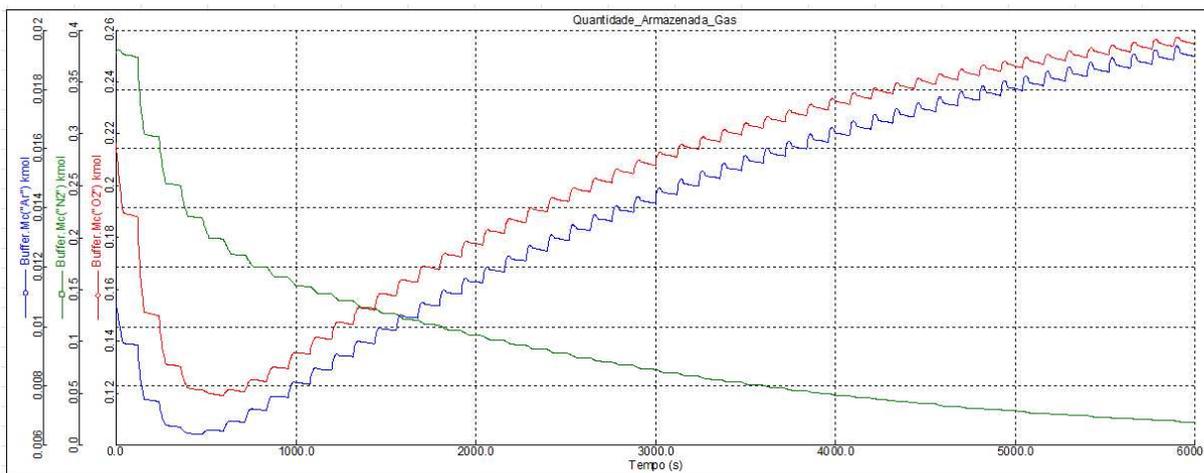


(b) Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de 4,5 bar e 60 segundos.

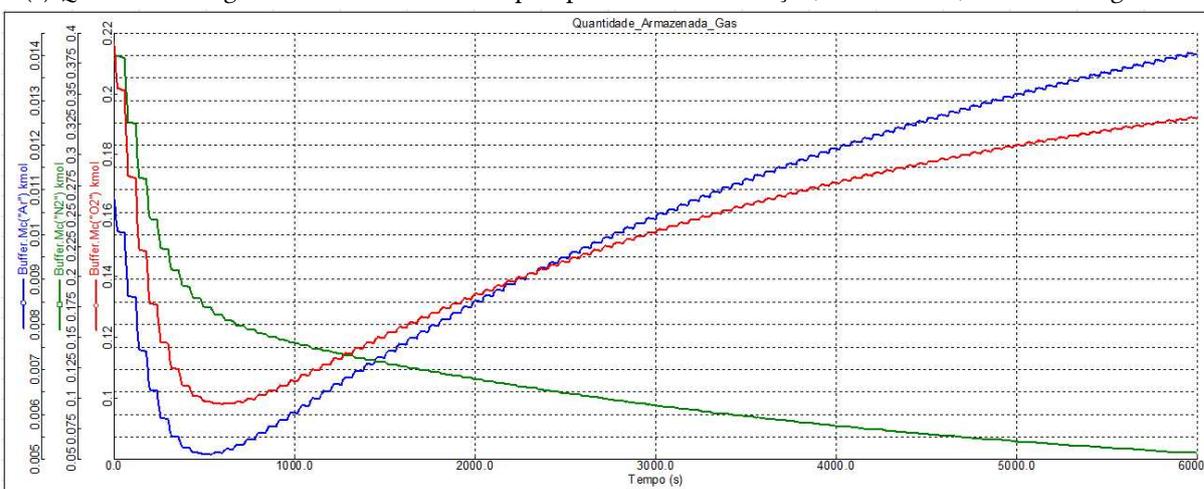
Figura 4.13: Comparação da variação da pureza dos gases armazenados no tanque de armazenamento para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

mas apresenta resquícios de Ar e de N₂, foi verificado um valor aproximado de $4,15 \times 10^{-5}$ kmol s⁻¹.

Para esse cenário, verificou-se na Figura 4.18a que P1.F apresentou um perfil mais próximo daquele considerado adequado, em contraste ao que foi verificado no cenário de 8,5 bar e 60 segundos. Esse aspecto reforça a importância de modificar as configurações das válvulas ao se alterar a pressão e o tempo de ciclo. Na comparação entre esses dois casos, pode parecer que a alteração no tempo de ciclo foi a responsável pela mudança no perfil da vazão, porém, avaliando-se os perfis das vazões de P1.F para os demais cenários percebe-se que tanto a pressão quanto o tempo de ciclo podem provocar essa alteração. Portanto, reforça-se a importância de alterar as configurações das válvulas ao se avaliar cenários



(a) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 4,5 bar e 120 segundos.

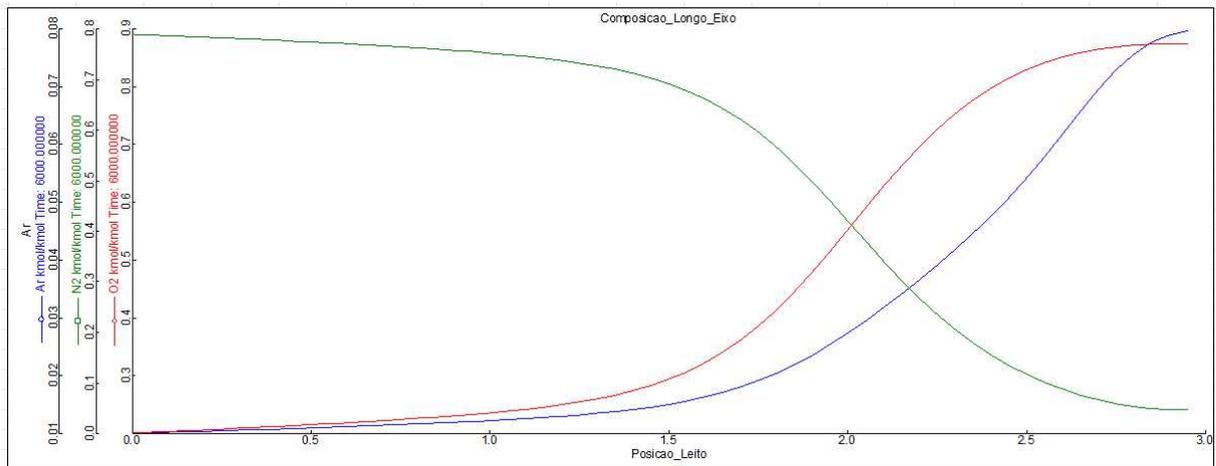


(b) Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de 4,5 bar e 60 segundos.

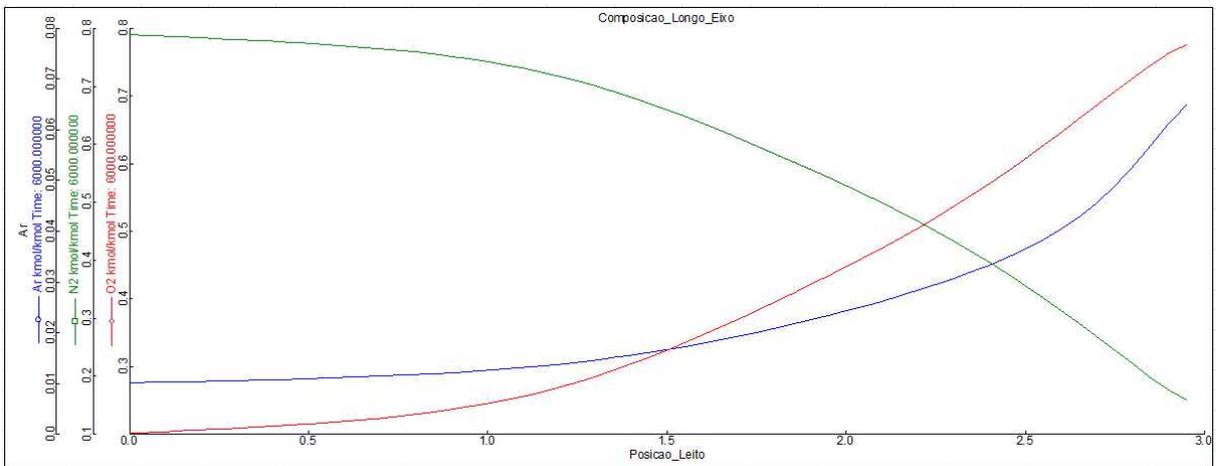
Figura 4.14: Comparação da variação da quantidade dos gases armazenados no tanque de armazenamento para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

distintos. Enfatiza-se que os resultados apresentados estão em base molar, não mássica.

A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 6,0 até 1,0 bar, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA, Figura 4.16a. Na figura da variação de pressão é possível ver o comportamento cíclico desse processo. Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou ligeiramente abaixo de 4,0 bar. A pressão máxima alcançada ficou inferior à pressão da corrente de alimentação por 2,5 bar. Essa diferença expressiva está relacionada com a redução do tempo de ciclo e com a não modificação dos parâmetros da válvula, que deveria permitir maior passagem de gás.



(a) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 4,5 bar e 120 segundos.



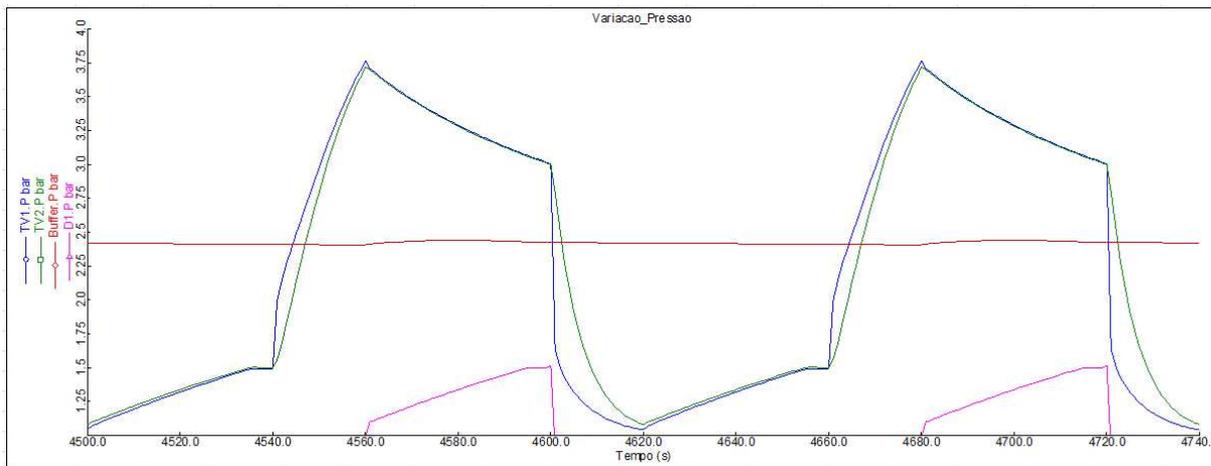
(b) Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de 4,5 bar e 60 segundos.

Figura 4.15: Comparação da variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

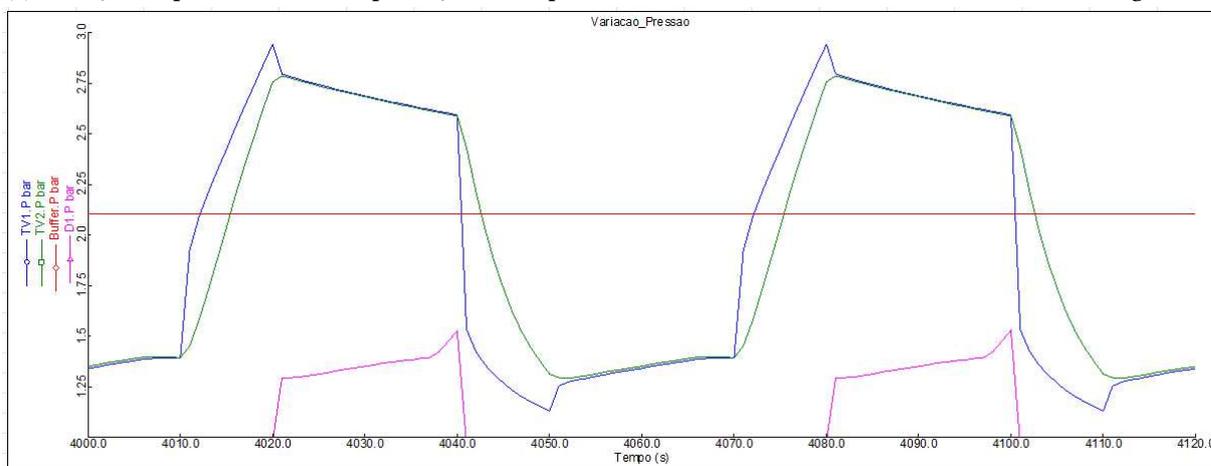
4.7 Cenário com 4,5 bar na corrente de alimentação com tempo de ciclo de 60 segundos

No cenário de corrente de alimentação com pressão de 4,5 bar e tempo de ciclo de 60 segundos, alcançou-se na corrente de produto, tendo como referência a composição de gases presentes no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, uma pureza de O₂ muito inferior a 90% kmol/kmol, especificamente 75% kmol/kmol, Figura 4.13b.

A quantidade de O₂ armazenada no tanque de armazenamento, para essa pressão, foi de aproximadamente 0,19 kmol, Figura 4.14b. Esse valor foi alcançado a partir do instante $t = 6.000$ s.



(a) Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de 4,5 bar e 120 segundos.

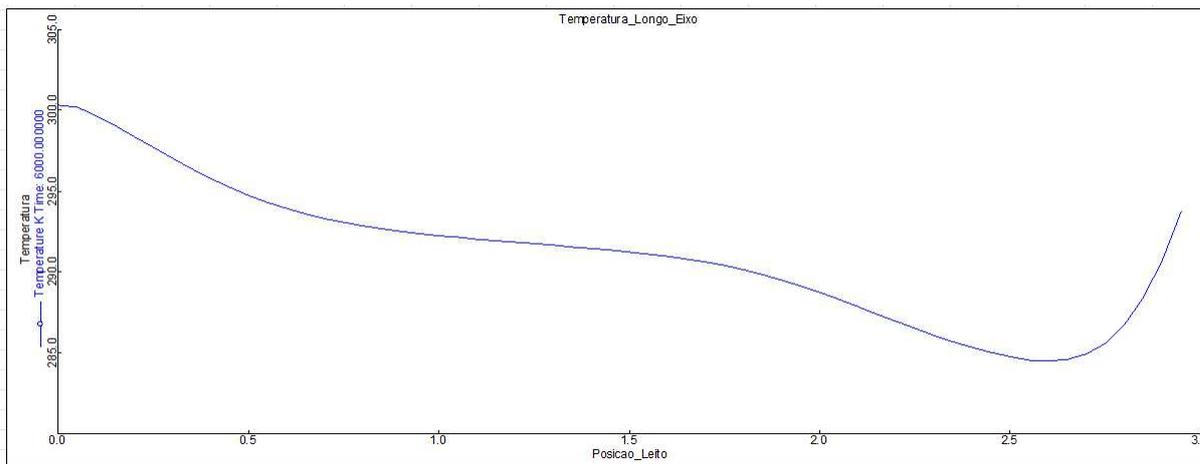


(b) Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de 4,5 bar e 60 segundos.

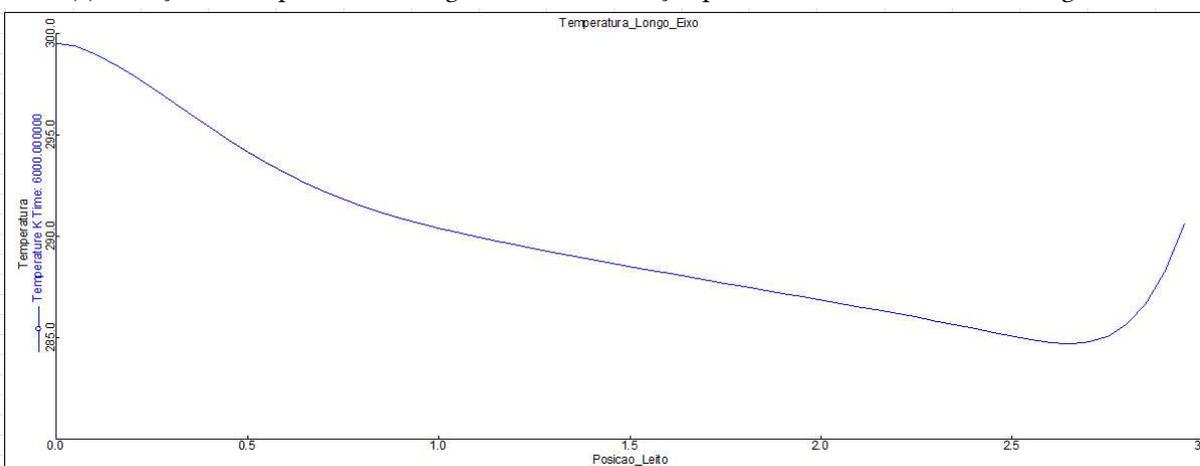
Figura 4.16: Comparação da variação da pressão para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

Enfatiza-se que, tanto para a pureza quanto para quantidade de gás armazenado no tanque após os leitos de adsorção, o comportamento da unidade PSA no cenário de 60 segundos é inferior ao cenário de 120 segundos. O cenário de 60 segundos não alcançou a pureza desejada e, ainda, verificou-se uma redução expressiva na quantidade de O₂ no tanque de armazenamento.

Em relação ao leito de adsorção, verificou-se que a pureza de O₂ começou a subir a partir do meio do leito, entre a marcação de 1,0 e 3,0 metros, Figura 4.15b. Esse perfil é muito diferente dos demais verificados nos outros cenários. A subida na concentração de O₂ ao longo do leito de adsorção acontece de forma lenta e não alcança a pureza desejada, como previamente exposto.



(a) Variação da temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 4,5 bar e 120 segundos.

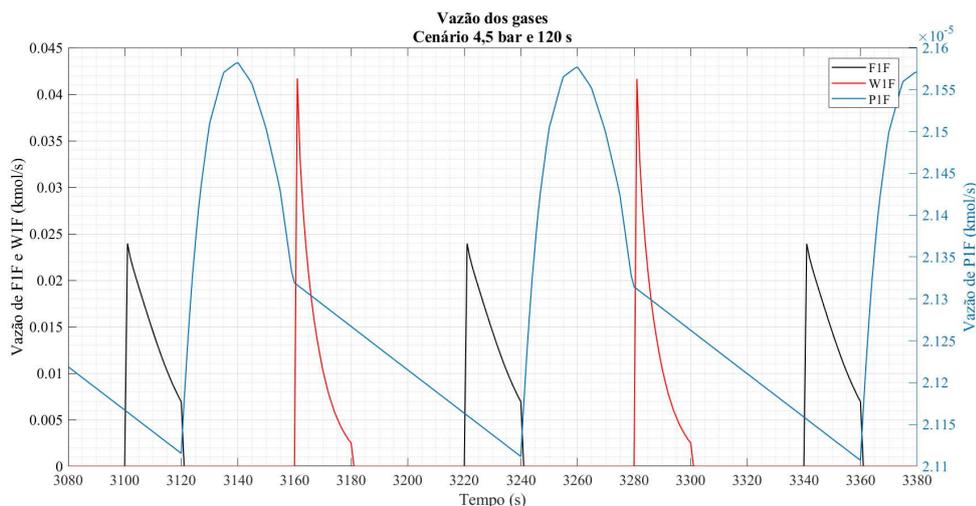


(b) Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de 4,5 bar e 60 segundos.

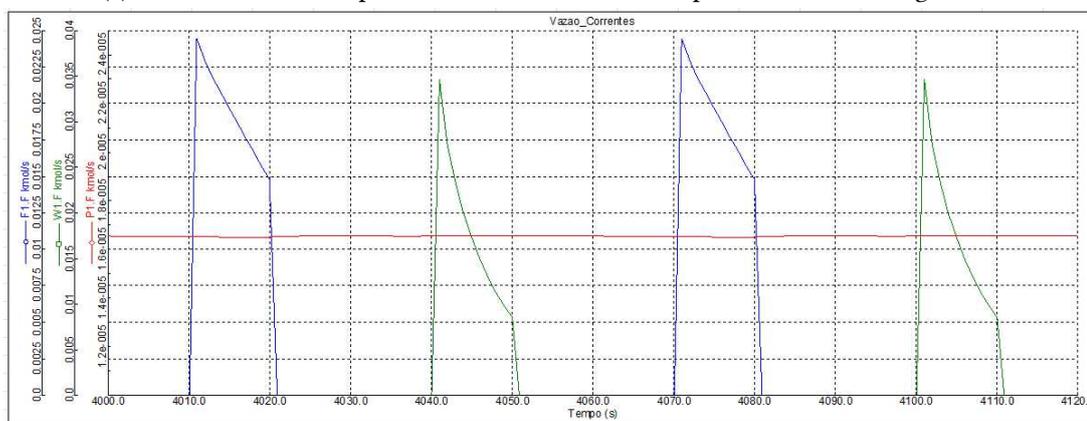
Figura 4.17: Comparação da variação da temperatura ao longo do leito para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

O perfil de variação de temperatura ao longo do leito de adsorção teve uma variação de aproximadamente 15 K, Figura 4.17b. A menor temperatura foi verificada no intervalo entre as marcações de 2,5 e 3,0 metros no leito.

Recorda-se que o adsorvente analisado adsorve preferencialmente N_2 e retornando-se a figura do perfil da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, Figura 4.15b, a maior redução na concentração de N_2 acontece nessa faixa. Em relação a vazão da corrente de alimentação, Figura 4.18b, valor não pré-fixado na simulação, para esse cenário, o valor verificado foi um pico de $0,025 \text{ kmol s}^{-1}$, reduzindo-se até aproximadamente $0,015 \text{ kmol s}^{-1}$. Em relação a vazão do produto, que é predominante O_2 , mas apresenta resquícios de Ar e de N_2 , foi verificado um valor aproximado de $1,78 \times 10^{-5} \text{ kmol s}^{-1}$. Enfatiza-se que os resultados



(a) Vazão das correntes para o cenário de 4,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.



(b) Vazão das correntes para o cenário de 4,5 bar e tempo de ciclo de 60 segundos.

Figura 4.18: Comparação da variação da vazão para os casos de 4,5 bar e tempos de ciclo de 120 e 60 segundos.

apresentados estão em base molar, não mássica.

A variação da pressão no leito de adsorção, representada pelos indicadores TV1.P e TV2.P, foi de 3,0 até 1,0 bar, ao longo das etapas que compõem o ciclo adotado nessa unidade PSA, Figura 4.16b. Na figura da variação de pressão é possível ver o comportamento cíclico desse processo. Em relação à pressão do tanque de armazenamento de gases após os leitos de adsorção, Buffer.P, a pressão verificada ficou ligeiramente abaixo de 2,15 bar. A pressão máxima alcançada ficou inferior à pressão da corrente de alimentação por 1,5 bar. Essa diferença expressiva está relacionada com a redução do tempo de ciclo e com a não modificação dos parâmetros da válvula, que deveria permitir maior passagem de gás.

4.8 Cenário de variação de pressão para um tempo de ciclo de 120 segundos de 120 segundos

Nesse cenário, buscou-se avaliar como a unidade PSA se comportaria, em termos da pureza da corrente de produto e da quantidade de gás armazenado, alterando-se, durante a operação da unidade, a pressão da corrente de alimentação, para um tempo de ciclo de 120 segundos.

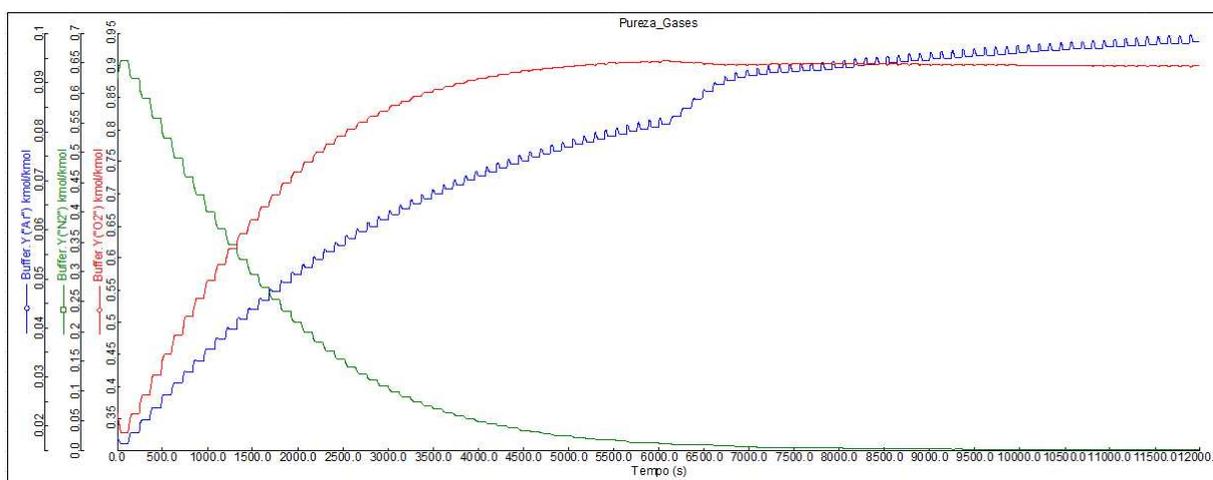


Figura 4.19: Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

Novamente, com a mudança da pressão da corrente de alimentação, idealmente, os parâmetros das válvulas também deveriam ser alterados para os novos valores das pressões. Essa modificação não foi feita com o objetivo de verificar como a unidade se comportaria sem esse ajuste dos parâmetros das válvulas.

Inicialmente a unidade PSA é iniciada com a pressão de 8,5 bar por 50 ciclos, alcançando-se o tempo de 6.000 segundos. O resultado obtido nessa fase é igual ao apresentado na seção sobre o cenário de 8,5 bar e 120 segundos (mesma pureza, quantidade de gás armazenado etc.). Com o término desses 50 ciclos, alterou-se a pressão da corrente de alimentação, de 8,5 bar para 6,5 bar, sem modificar nenhum outro parâmetro da simulação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.19 até a Figura 4.25.

Com essa mudança, observou-se ligeira redução da pureza, mas com valor muito próximo à 90% kmol/kmol para o O_2 . A redução na quantidade de gás armazenado no tanque não foi

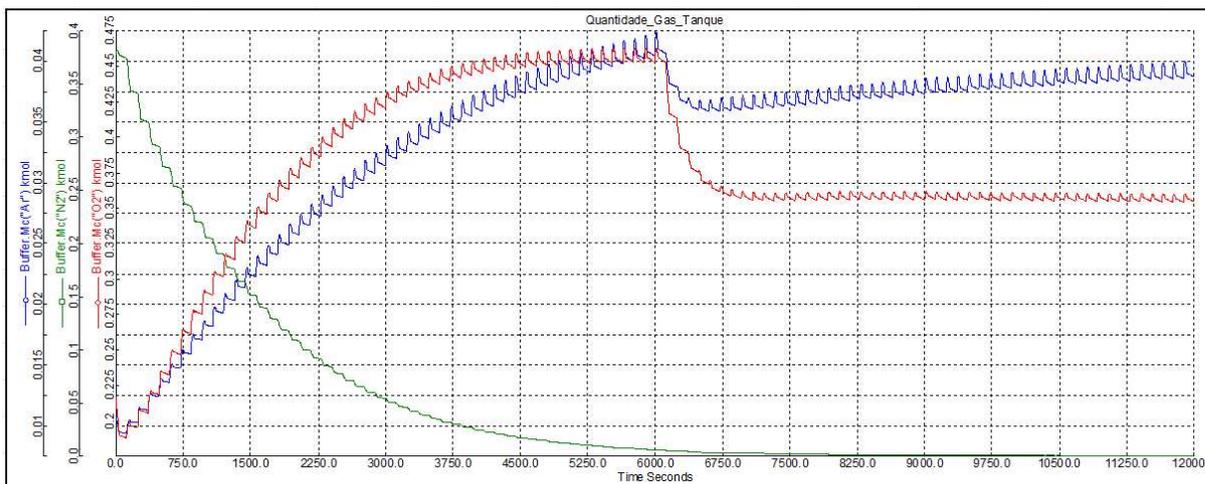


Figura 4.20: Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

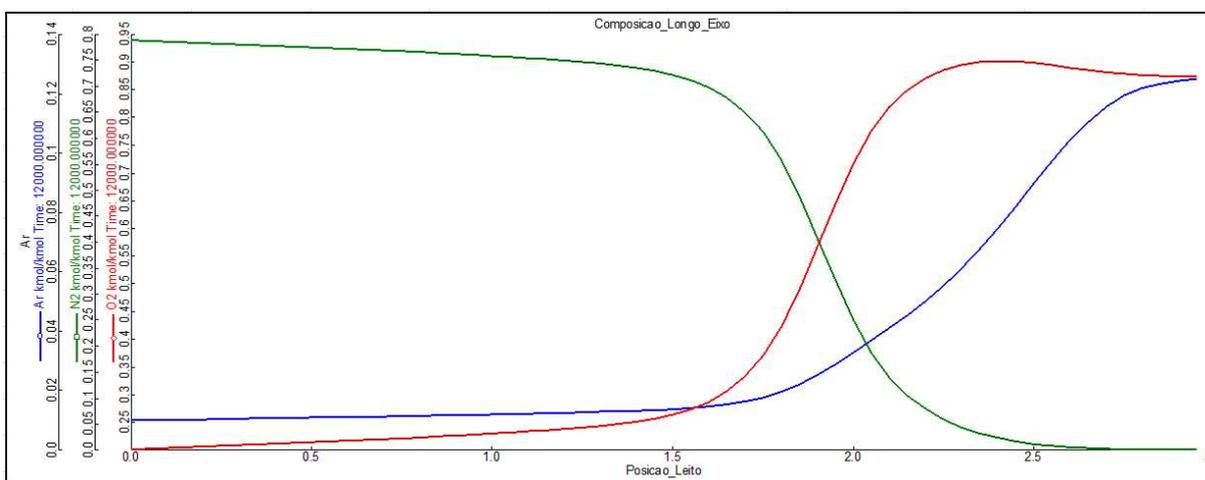


Figura 4.21: Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

muito significativa, mas pode ser facilmente verificada na Figura 4.20. Outro ponto a ser destacado é que essa modificação de pressão, que ocorreu sem parar a unidade, permitiu que a pureza de O₂ não sofresse uma queda até se reestabelecer. A pureza, basicamente, se manteve constante.

A redução na quantidade de gás armazenado no tanque ocorreu de forma rápida, mas se estabilizou no valor final 750 segundos após a modificação da pressão da corrente de alimentação.

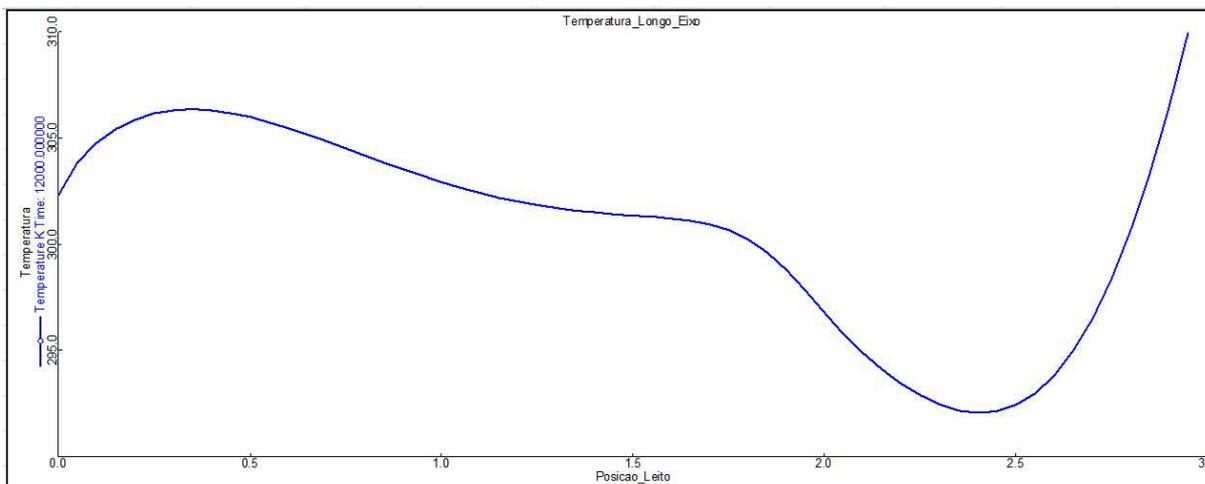


Figura 4.22: Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de variação da pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

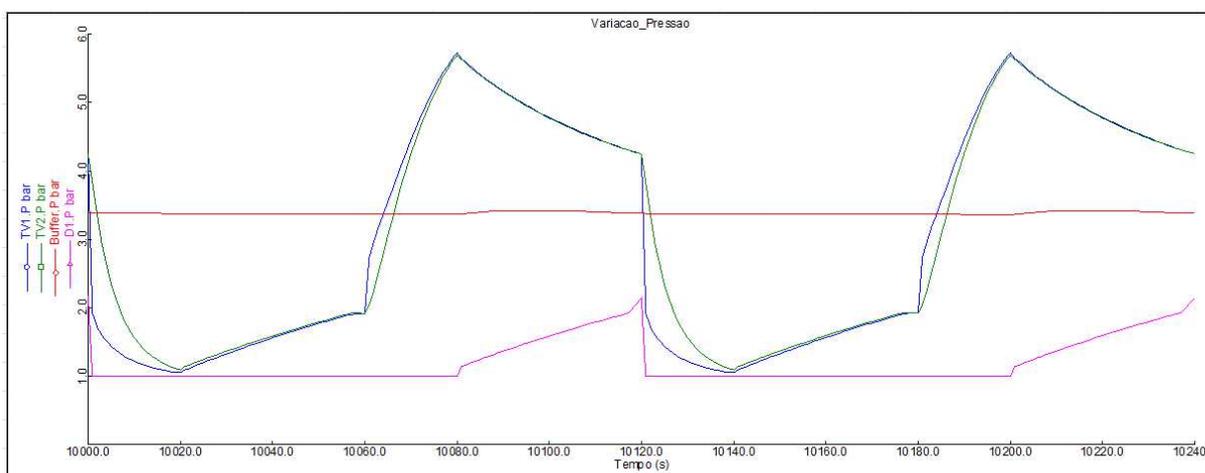


Figura 4.23: Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

Enfatiza-se que, com a redução da quantidade de gás no tanque de armazenamento após os dois leitos de adsorção, verificou-se uma redução na pressão desse tanque, na Figura 4.24, acompanhando o que é apresentado na Figura 4.20, com a redução na quantidade de gás presente no tanque.

A segunda etapa foi a redução da pressão de 6,5 bar para 4,5 bar. Em termos da pureza da corrente de produto, verificou-se, novamente, redução na pureza de O₂, mas o valor ainda se manteve bastante próximo ao valor desejado, Figura 4.26.

A quantidade de gás armazenado também reduziu, como era esperado, Figura 4.27. Esse fato também implicou na redução da pressão do tanque de armazenamento, Figura 4.30.

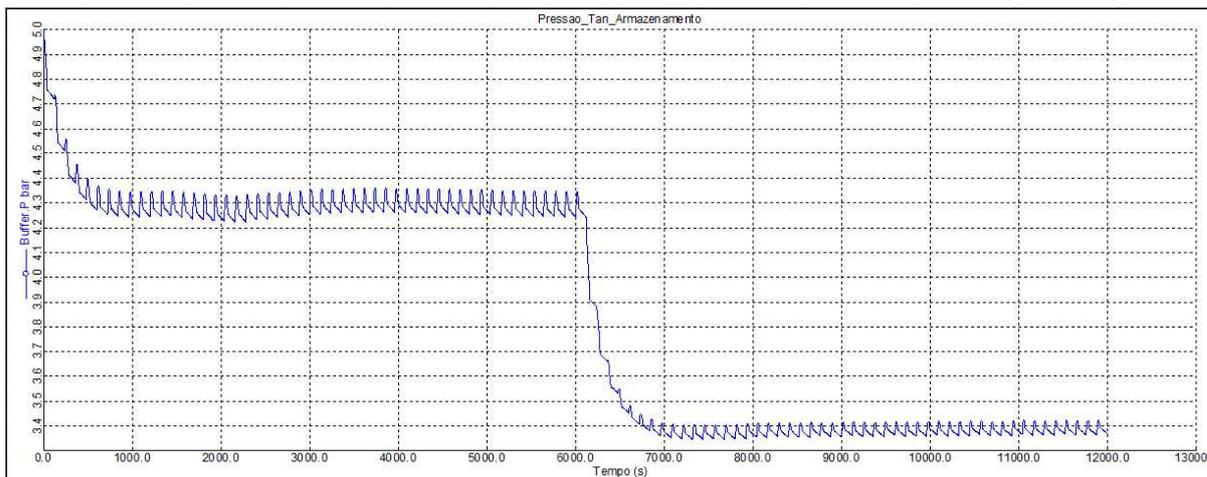


Figura 4.24: Variação da pressão no tanque de armazenamento da unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 8,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

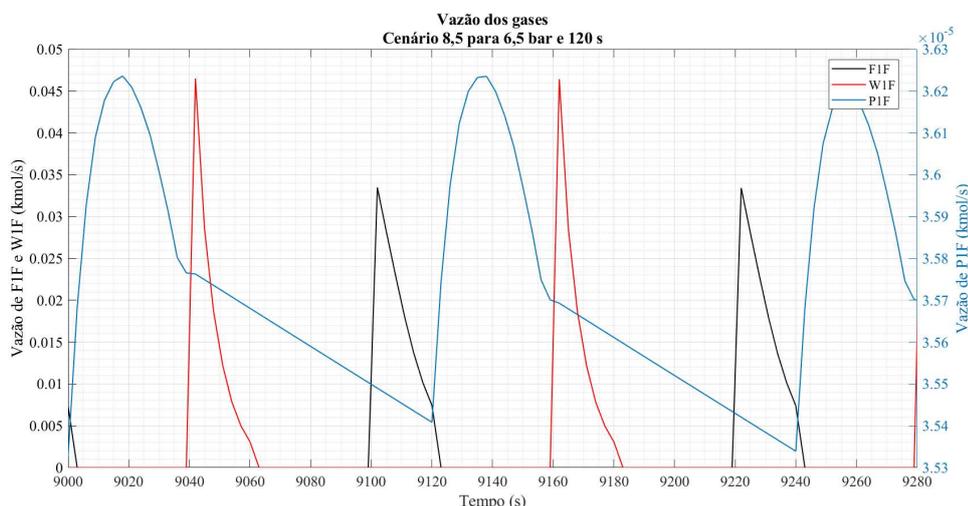


Figura 4.25: Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 8,5 para 6,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.

Enfatiza-se que, como no caso anterior, a simulação rodou, novamente, por 50 ciclos. A pressão do tanque de armazenamento se estabilizou em 2,5 bar e o fez após 1.000 segundos, aproximadamente.

Com essa redução de pressão, a temperatura mínima registrada no leito de adsorção aconteceu na região entre as marcações de 2,5 e 3,0 metros, Figura 4.29. Em comparação com o cenário anterior, verificou-se um deslocamento da posição da temperatura mínima no leito de adsorção. No caso da redução de 8,5 para 6,5 bar, o mínimo acontecia antes da marcação de 2,5 metros.

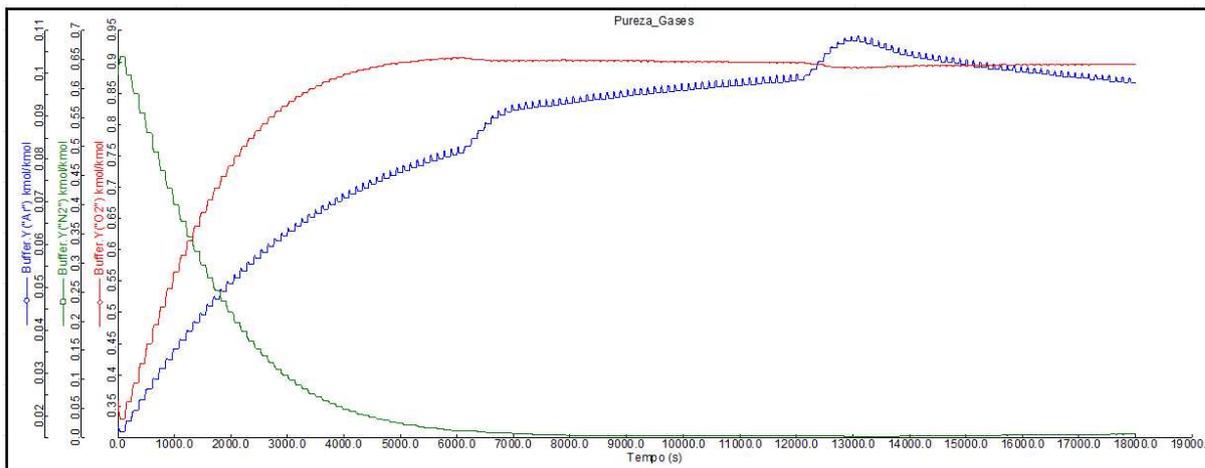


Figura 4.26: Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.

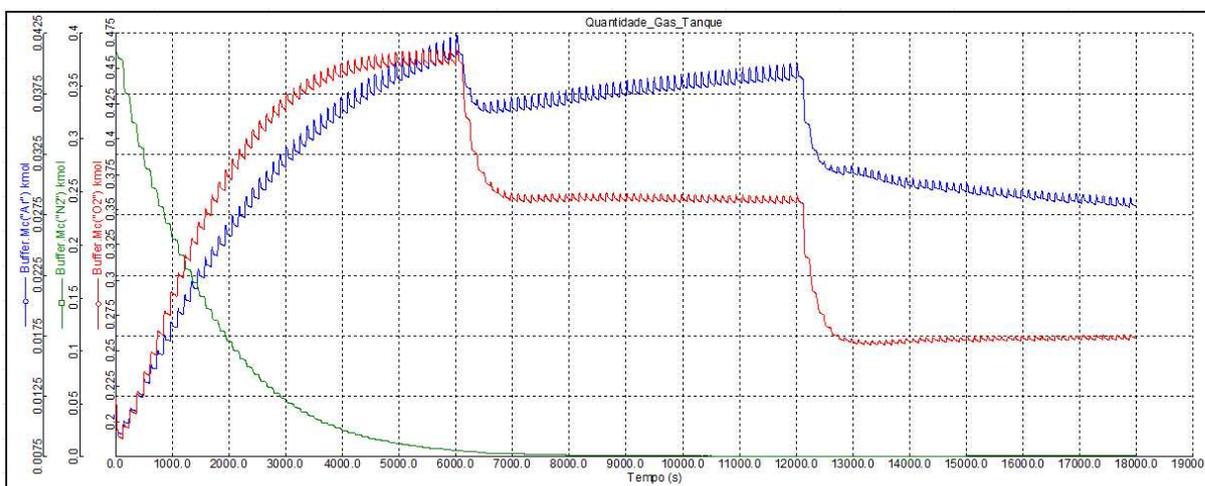


Figura 4.27: Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.

Em relação ao perfil de composição ao longo do leito de adsorção, Figura 4.28, o resultado obtido foi semelhante à curva do cenário de pressão de 4,5 bar e 120 segundos, discutido anteriormente. A pureza do O_2 no tanque de armazenamento sofreu uma leve redução no seu valor, mas manteve-se próximo ao valor desejado de 90% V/V. A quantidade de gás armazenado, por outro lado, sofreu uma redução razoável.

Os valores encontrados para as vazões, Figura 4.31, tanto da corrente de alimentação quanto da corrente de produto, saindo do tanque de armazenamento, praticamente mantiveram os valores encontrados no cenário de 4,5 bar e 120 segundos.

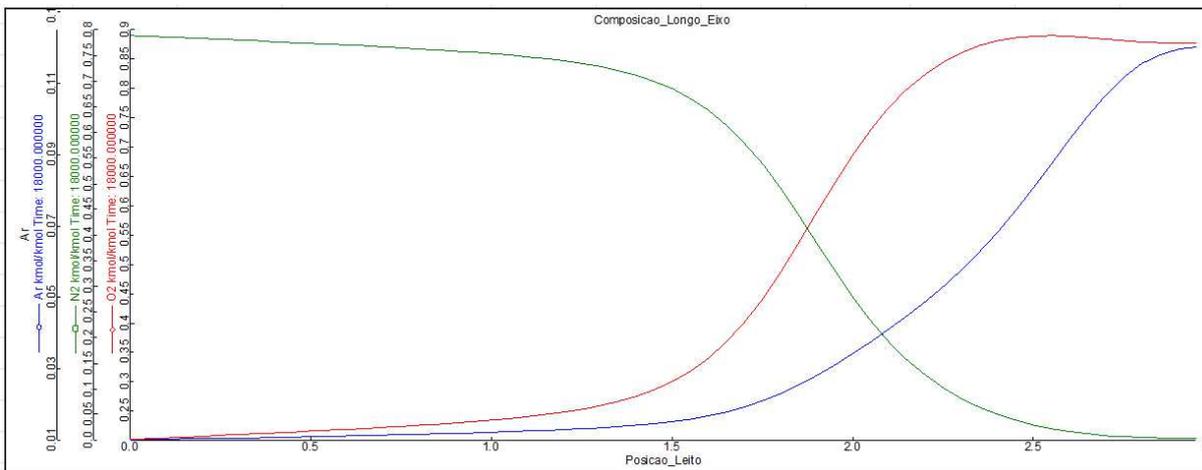


Figura 4.28: Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.

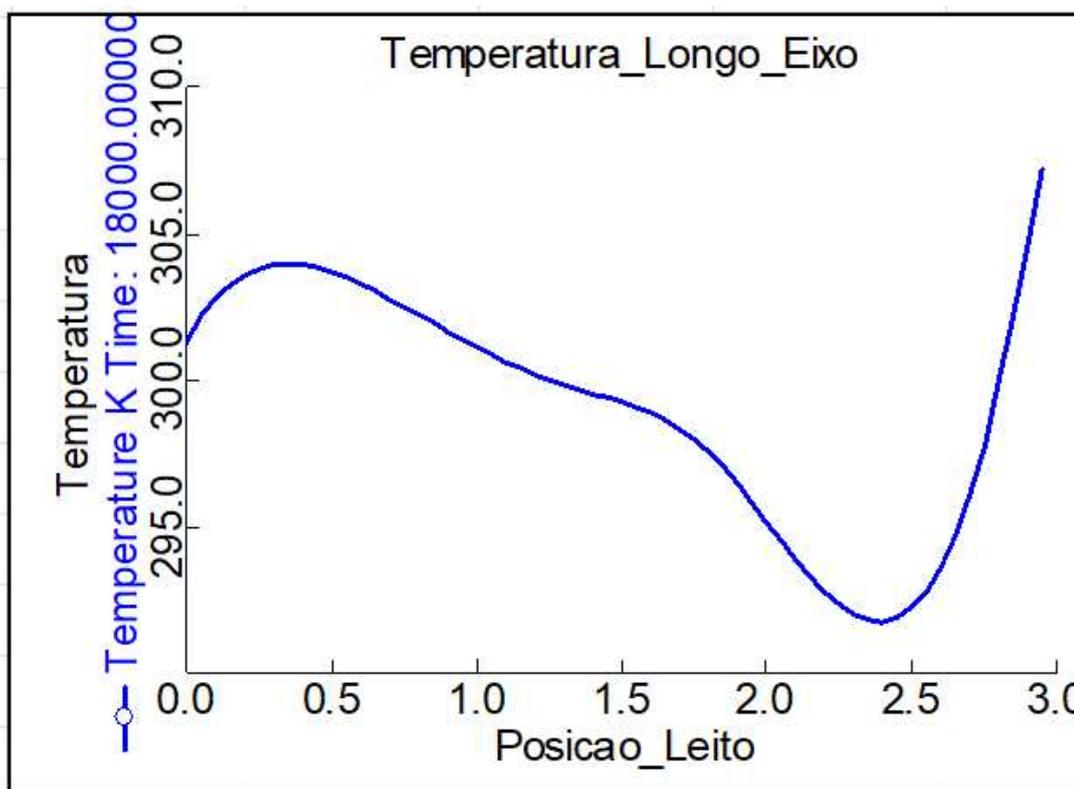


Figura 4.29: Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de variação da pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.

A comparação com o cenário de 4,5 bar e 120 segundos, nesse caso, foi feita para verificar o impacto da redução da pressão da corrente de alimentação na pureza do produto no tanque de armazenamento e na quantidade de gás armazenado no tanque de armazenamento, considerando-se uma redução na pressão da corrente de alimentação sem parar a unidade

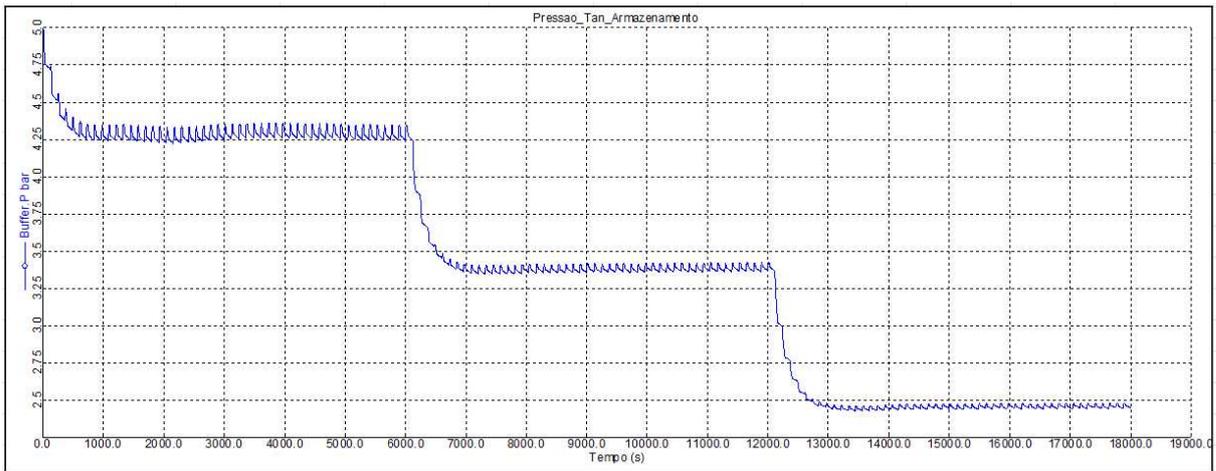


Figura 4.30: Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 6,5 para 4,5 bar e 120 segundos.

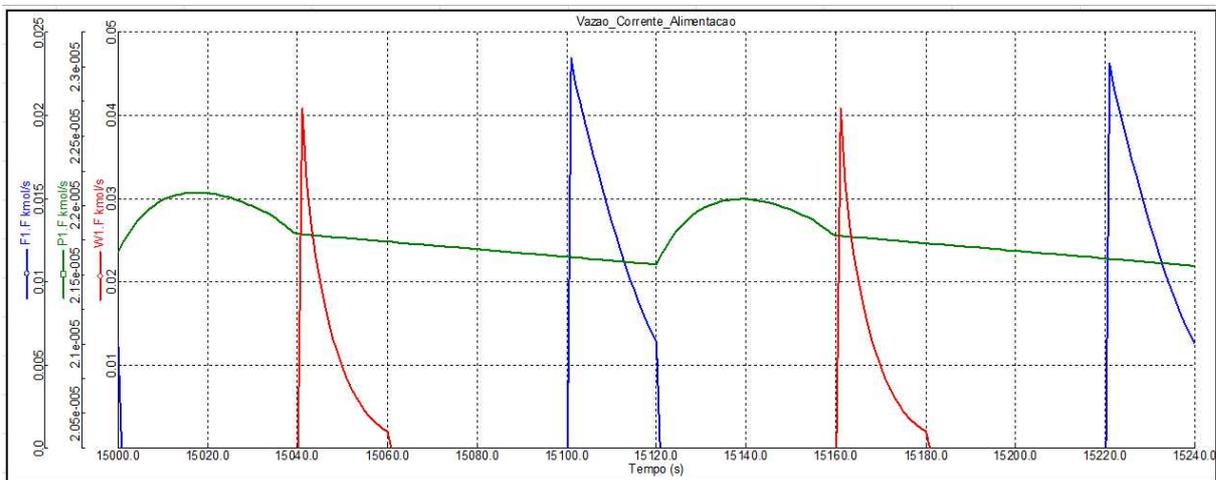


Figura 4.31: Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 4,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.

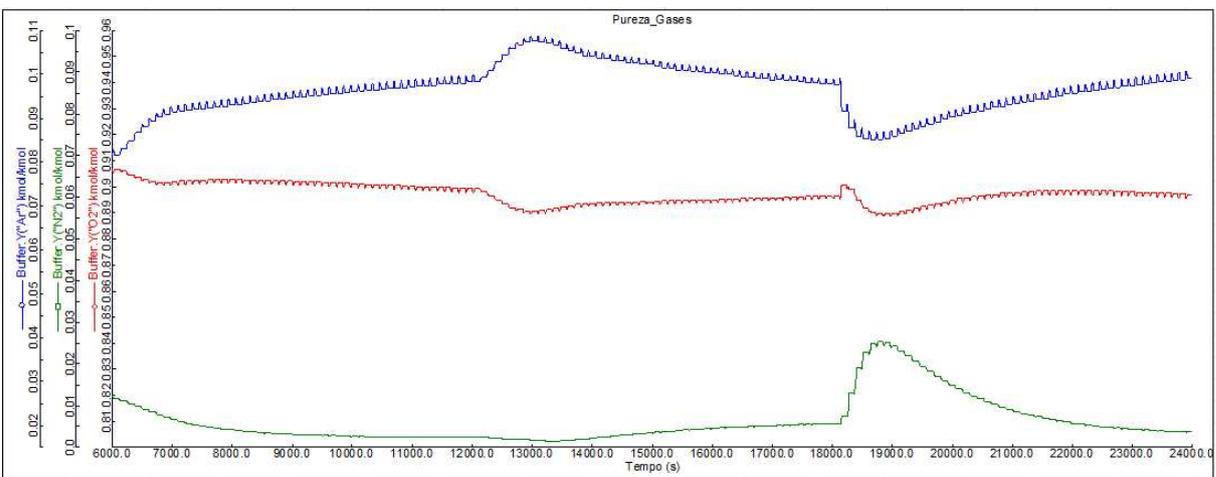


Figura 4.32: Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

PSA.

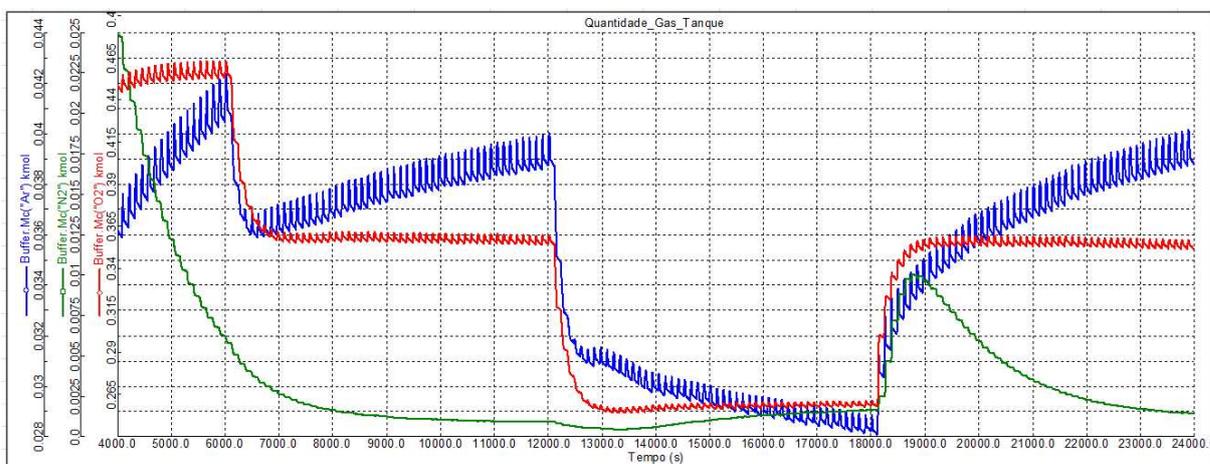


Figura 4.33: Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

Esse tema é bastante interessante, pois aborda a possibilidade do emprego de inversor de frequência no uso de um compressor de ar e quais são as vantagens e desvantagens do emprego desse aparato para modificar a pressão de saída do compressor. Outro ponto bastante interessante, para o cenário de redução de pressão ao longo do funcionamento da unidade PSA, sem realizar uma pausa na operação para fazer a redução na pressão da corrente de alimentação, é a possibilidade de verificar como o sistema se comportaria com uma redução na linha da corrente de alimentação proveniente de algum problema no sistema. Assim, poderia ser verificado quais cenários ainda permitem que a unidade PSA opere, produzindo corrente de produto com a pureza necessário do gás desejado, nesse caso o O_2 .

Além disso, normalmente, por questão de segurança, as empresas que armazenam gases em suas instalações, por exemplo O_2 ou N_2 , seja na forma gasosa em cilindros ou na forma líquida (criogênica), sempre operam com um quantitativo superior de gás em estoque para evitar possíveis problemas de desabastecimento.

Por exemplo, dependendo do contrato da indústria com a empresa fornecedora de gás, o dia da entrega dos novos cilindros ou da recarga do tanque com o gás liquefeito pode ser atrasada ou mesmo feita considerando-se grandes intervalos de tempo (15 dias ou 1 mês, por exemplo). Assim, normalmente, essas indústrias mantêm um estoque superior de gases ao

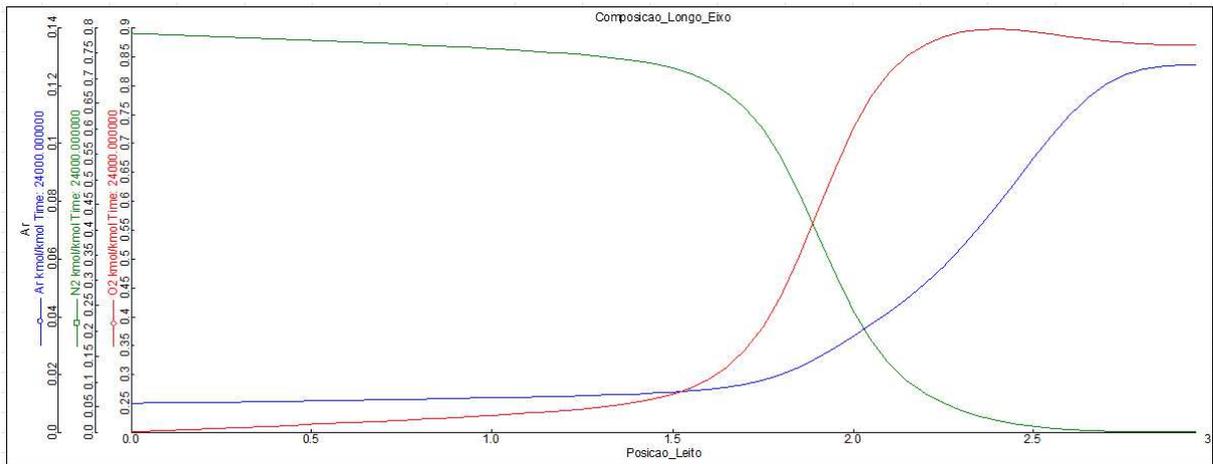


Figura 4.34: Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

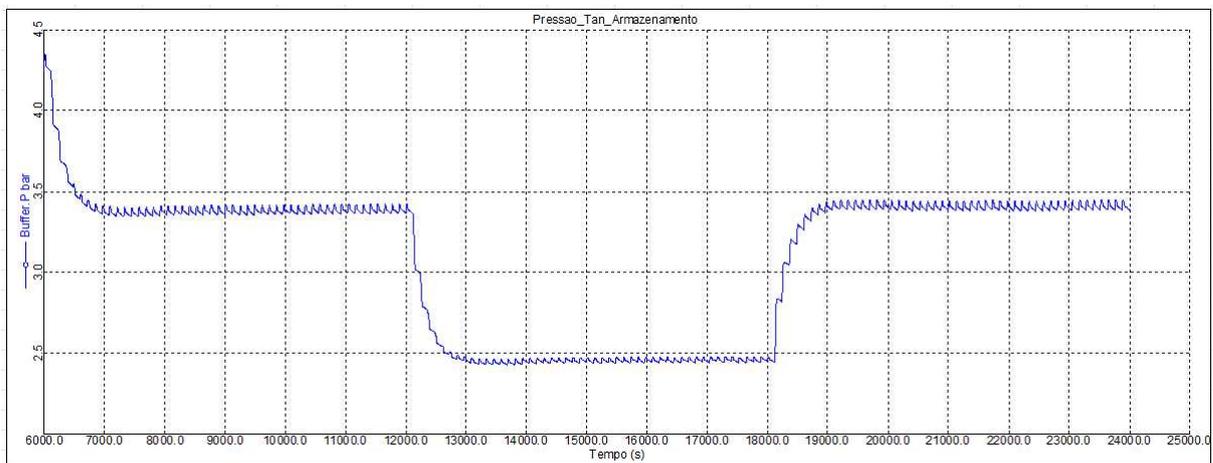


Figura 4.35: Variação da pressão durante a produção de O_2 para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 4,5 para 6,5 bar e 120 segundos.

que, a princípio seria usado para suprir algum cenário atípico.

A produção on-site com a unidade PSA, por exemplo, em que a empresa ainda tenha a possibilidade de alterar a pressão de funcionamento do compressor, com um inversor de frequência, para acompanhar as flutuações na demanda do produto, é uma estratégia extremamente interessante, além de contribuir para a redução no consumo de energia elétrica.

Após os cenários de redução de pressão de 8,5 para 6,5 bar e de 6,5 para 4,5 bar, escolheu-se estudar o processo de repressurização de 4,5 para 6,5 bar e de 6,5 para 8,5 bar, para verificar como a unidade se comportaria e se alcançaria os mesmos valores verificados

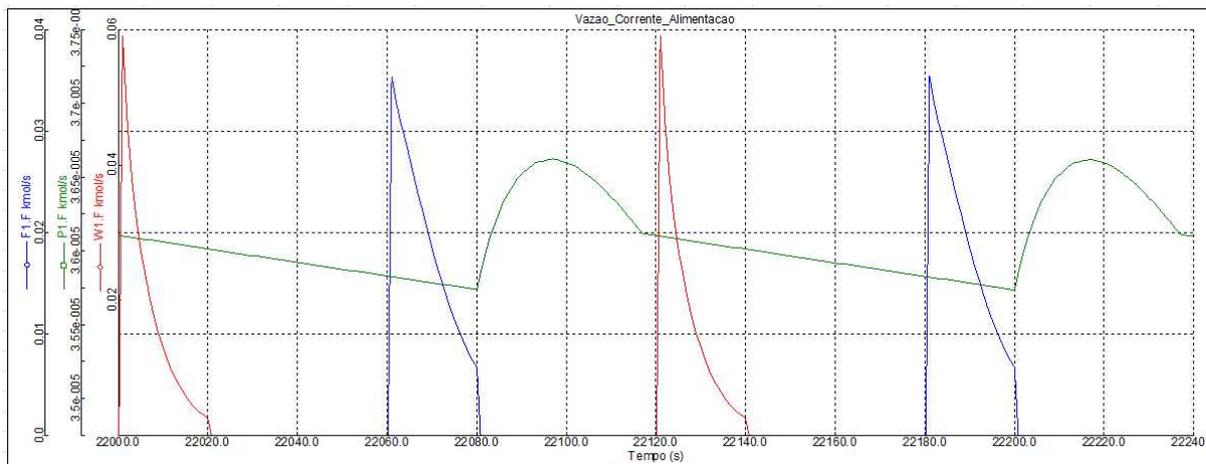


Figura 4.36: Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 4,5 para 6,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.

anteriormente.

Na etapa de 4,5 para 6,5 bar, a quantidade de gás presente no tanque praticamente foi a mesma, Figura 4.33. Apenas verificou-se uma leve redução no teor de O_2 no tanque. O tempo gasto no processo de repressurização para que o tanque retornasse a quantidade de gás presente anteriormente foi de aproximadamente 1.000 segundos, praticamente o mesmo tempo verificado no caso anterior, de redução de pressão. O perfil de composição ao longo do leito de adsorção, Figura 4.34, apresentou um comportamento bastante diferente ao encontrado no cenário de 4,5 bar, para os dois tempos de ciclo avaliados. O comportamento ficou similar ao verificado no cenário de 8,5 e 6,5 bar e 120 segundos, com aumento da concentração de O_2 a partir da marcação de 1,5 metro.

Vale destacar que esse processo de repressurização, Figura 4.35, considerando-se a pureza desejada e a quantidade de gás presente no tanque de armazenamento, Figura 4.32 e Figura 4.33, ocorreu de forma mais rápida que no cenário de 6,5 bar e 120 segundos partindo-se da unidade PSA desligada.

As vazões verificadas para as correntes de alimentação e de produto também mantiveram os valores observados previamente, Figura 4.36.

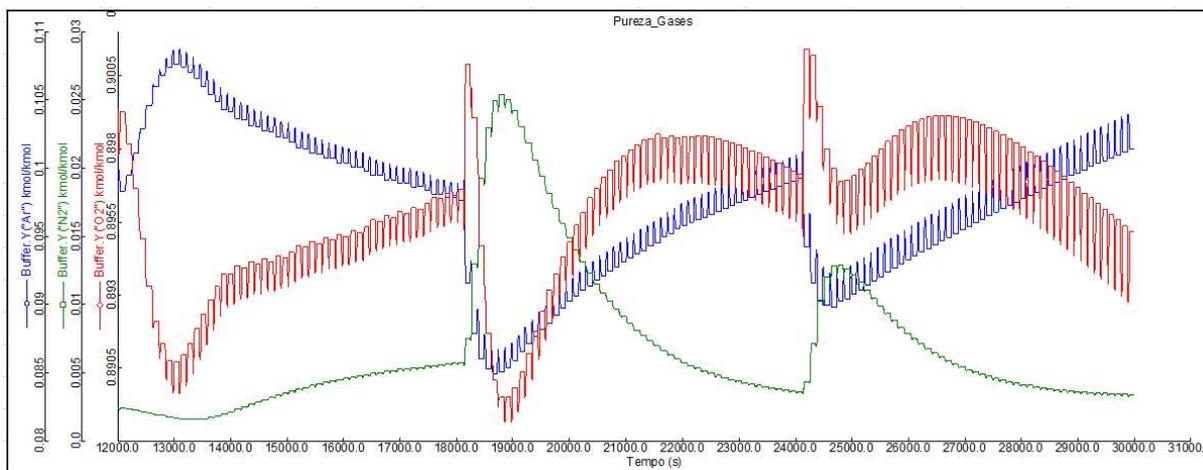


Figura 4.37: Pureza dos gases no tanque de armazenamento após os leitos de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos, com ampla visão de tempo de simulação.

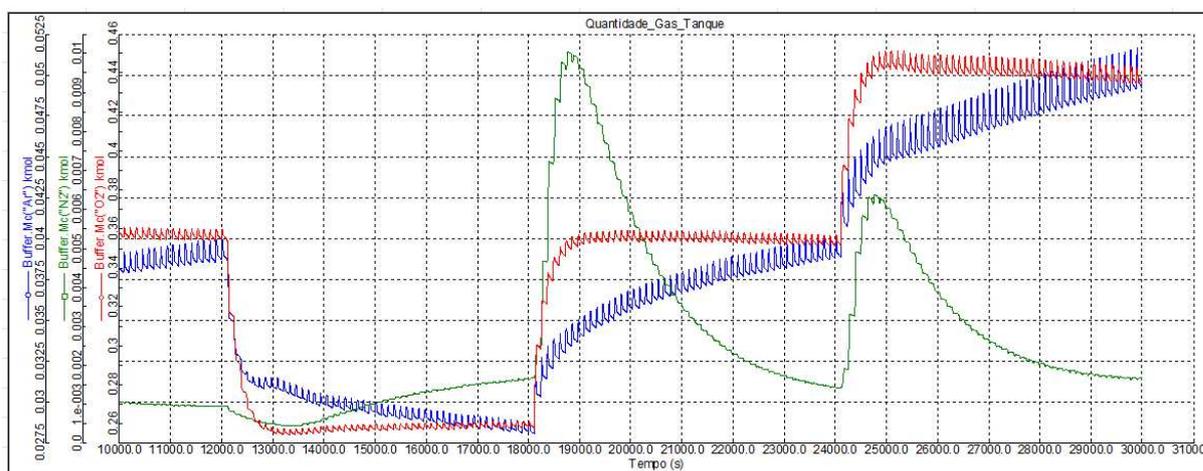


Figura 4.38: Quantidade de gases armazenados no tanque após o leito de adsorção, cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.

Na última fase de pressurização, de 6,5 para 8,5 bar, verificou-se a recuperação do valor numérico tanto da quantidade de gás presente no tanque de armazenamento, Figura 4.38, após os 2 leitos de adsorção, quanto o alcance da pureza para o O₂, Figura 4.37, verificado anteriormente, para o caso de 8,5 bar de pressão e de 120 segundos de tempo de ciclo, iniciando a partir do zero.

Em relação às vazões, Figura 4.42, os valores encontrados para esse processo de pressurização são compatíveis com os verificados para o caso anterior, em que a unidade atinge a pressão de 8,5 bar com o tempo de ciclo de 120 segundos a partir do tempo inicial igual a zero. O perfil de temperatura, Figura 4.40, também é extremamente parecido com o

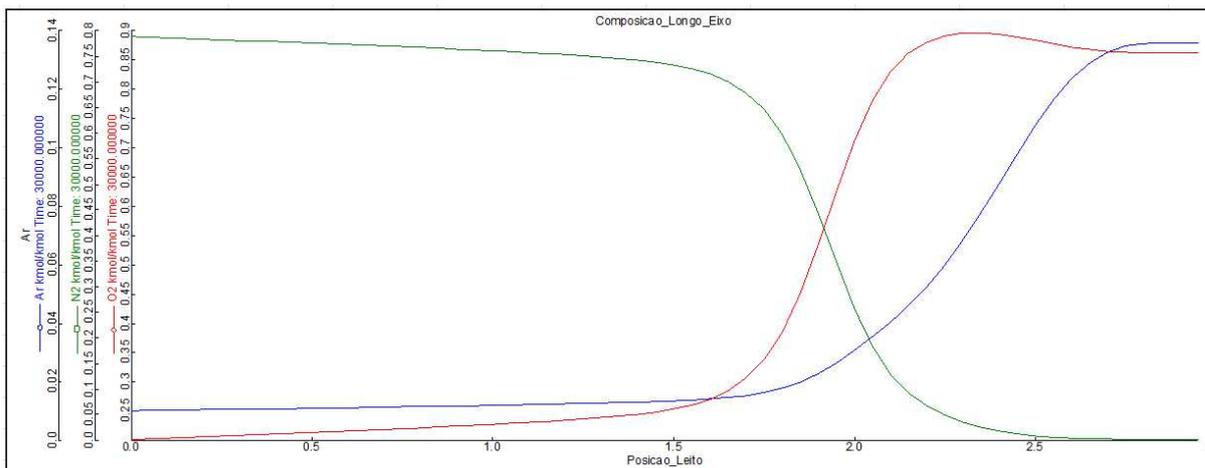


Figura 4.39: Variação da composição dos gases ao longo do leito de adsorção, para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.

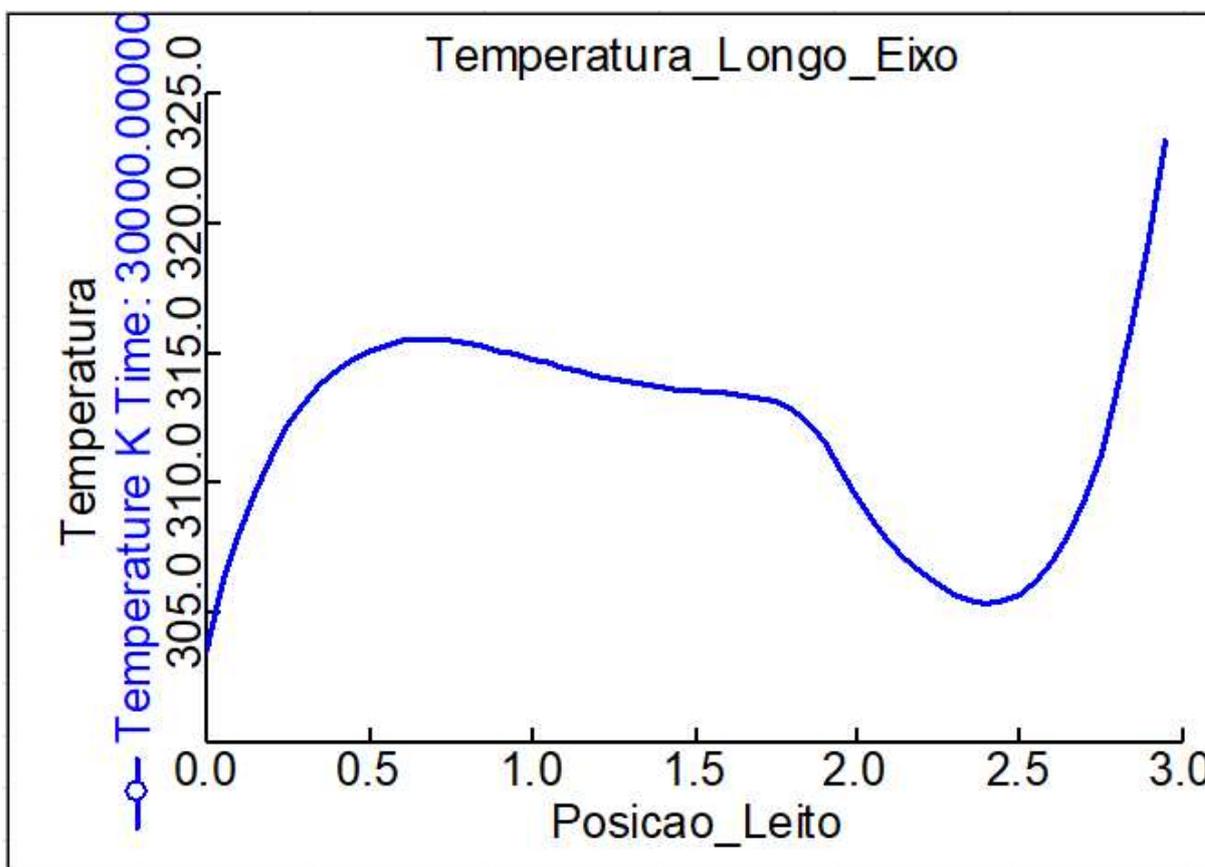


Figura 4.40: Variação de temperatura ao longo do leito de adsorção para o cenário de variação da pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.

perfil verificado para o caso original e a nova pressão do tanque de armazenamento também manteve-se semelhante, Figura 4.41.

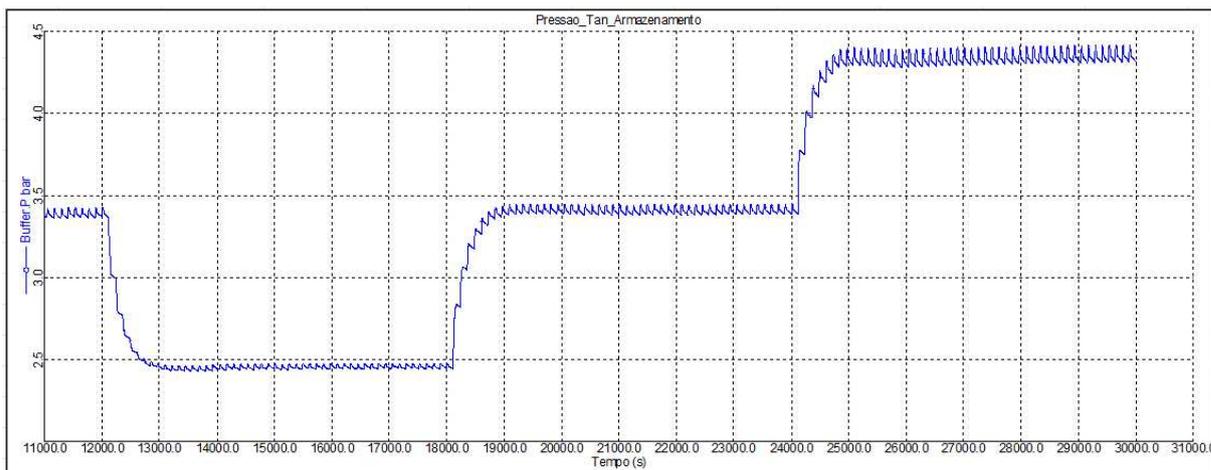


Figura 4.41: Variação da pressão durante a produção de O₂ para a unidade PSA, com o cenário de redução de pressão de 6,5 para 8,5 bar e 120 segundos.

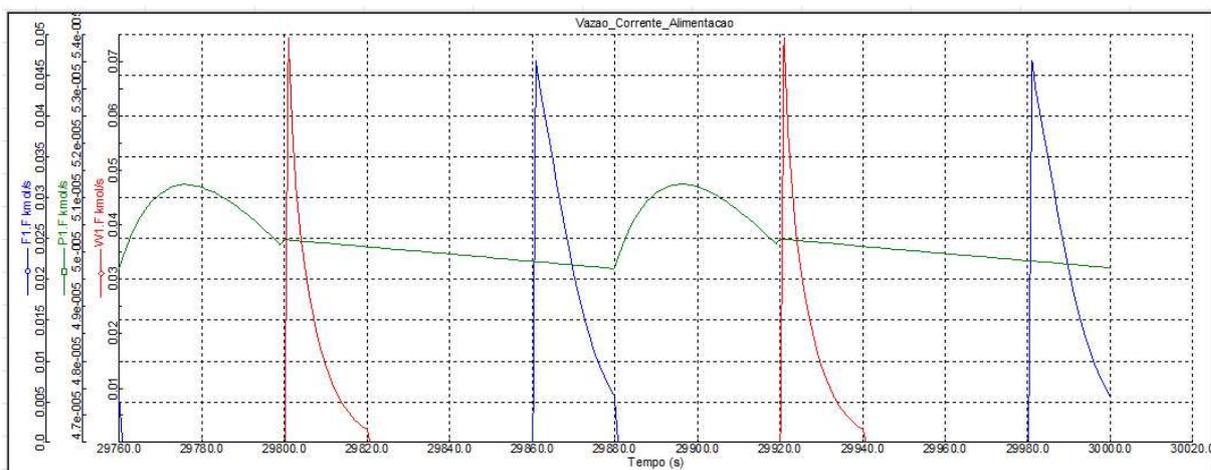


Figura 4.42: Vazão das correntes para o cenário de variação de pressão de 6,5 para 8,5 bar e tempo de ciclo de 120 segundos.

O perfil de composição, Figura 4.39 também manteve o comportamento verificado no caso original. Manteve-se bastante próximo daquele que foi verificado anteriormente em relação à posição de 1,5 e de 2,25 metros de marcação na posição do leito de adsorção. Em relação às purezas dos gases, Figura 4.37, os resultados encontrados também foram bastante consistentes com pureza superior a 90% para o O₂.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Este trabalho teve como motivação o estudo da produção de O₂ pelo processo PSA. Esse estudo, utilizando o software Aspen Adsorption, foi feito de maneira satisfatória, conseguindo-se verificar a influência da pressão da corrente de alimentação e do tempo de ciclo do processo no parâmetro pureza da corrente de produto.

Os cenários avaliados, em relação às diferentes pressões da corrente de alimentação, 8,5, 6,5 e 4,5 bar, evidenciaram o comportamento que é teoricamente esperado. Com a redução da pressão dessa corrente, verificou-se uma redução no parâmetro pureza, da corrente de produto, e na quantidade armazenada de gás, no tanque após o leito.

No entanto, observou-se, também, que a redução do valor do parâmetro pureza pode ser menos significativa para um tempo de ciclo ampliado, mesmo para os cenários em que a pressão da corrente de alimentação era menor. Enfatiza-se que, como esperado, mesmo com um tempo de ciclo do processo ampliado, a quantidade armazenada de gás é reduzida quando se trabalha com uma corrente de alimentação com menor pressão. Recorda-se que, nesses casos, o adsorvente empregado e outros parâmetros não foram alterados.

Os tempos de ciclo estudados foram 60, 120 e 240 segundos. O caso de 240 segundos ficou restrito ao caso de maior pressão da corrente de alimentação. Como apresentado previamente, para uma dada pressão da corrente de alimentação, a redução ou ampliação do tempo de ciclo pode implicar em consequências positivas ou negativas para o processo. Para exemplificação, no caso da corrente de alimentação com pressão de 8,5 bar, o resultado obtido

com ciclo de 240 segundos, em comparação ao resultado com 120 segundos, foi bastante parecido. A pureza da corrente de produto se manteve elevada, a quantidade armazenada de gás também se manteve em patamares semelhantes, mas a unidade PSA operando com tempo de ciclo de 240 segundos apresentava maior lentidão para alcançar esses valores.

Assim, operar essa unidade com um tempo de ciclo muito ampliado não trouxe impactos positivos. Analogamente, com a redução do tempo de ciclo de 120 para 60 segundos, para a pressão de 8,5 bar, por exemplo, observou-se discreta redução na pureza da corrente de produto e da quantidade de gás armazenado no tanque após os leitos de adsorção.

No entanto, essa redução, ao avaliar-se o comportamento da unidade PSA, não foi positiva. O tempo de ciclo muito curto e a configuração das válvulas, que não foi alterada, não possibilitaram que a unidade operasse efetivamente na pressão desejada, 8,5 bar, mas sim a uma pressão menor. Portanto, a escolha do tempo de ciclo adequado para o processo PSA é de grande importância e uma escolha de tempo muito encurtada, para esse tipo de processo, ou muito ampliada podem representar consequências negativas para o funcionamento dessa unidade.

O tempo de ciclo, assim, deve ser avaliado de forma cuidadosa, levando-se em consideração a pressão da corrente de alimentação, a configuração das válvulas, a quantidade de gás e o volume de cada seção da unidade, para alcançar a pureza desejada na corrente de produto. Recomenda-se que, nessa avaliação, também se considere a quantidade armazenada de gás no tanque após os leitos de adsorção. Em alguns casos, a pureza desejada para a corrente de produto é alcançada, mas a quantidade armazenada de gás no tanque é muito pequena, provavelmente indicando uma baixa recuperação do gás desejado da corrente de alimentação e, portanto, um gasto energético elevado (recupera-se pouco do gás desejado da corrente de alimentação por unidade de energia).

Em relação ao software Aspen Adsorption, verificou-se que ele é um software que apresenta grande quantidade de recursos para simulação de processos de adsorção, mas cujo uso é desafiador, requerendo bastante tempo, por parte do usuário, para ganhar experiência e prática na escolha do modo de simulação, na utilização dos recursos de estimação de

parâmetros, para depois iniciar a simulação em si.

Assim, vale recordar que esse simulador apresenta duas formas de simulação de um processo cíclico de adsorção: o modo dinâmico e o modo GCSS. Dessas formas de simulação, escolheu-se, nesse trabalho, a planilha completa de simulação com a simplificação de usar apenas um leito simples e o bloco de repetição de leitos, no modo dinâmico. Essa forma de simulação, apesar de ser mais simples, permitiu a obtenção de resultados bastante interessantes e possibilitou um aprendizado detalhado sobre o funcionamento do processo PSA.

Em relação ao emprego do O_2 nos diferentes segmentos da indústria e do comércio, verificou-se a importância de estudar as principais formas de obtenção desse gás, destilação criogênica, processo cíclico de adsorção e uso de membranas.

O processo PSA, como apresentado ao longo do trabalho, permite a obtenção de corrente gasosa enriquecida em O_2 , com pureza superior a 90% V/V, para demandas de até 250 ton/dia desse gás. A destilação criogênica permite a obtenção de O_2 com pureza superior a 99% V/V, porém, para isso, requer a liquefação do ar atmosférico, fato que implica em maior gasto energético. Essa forma de produção de gases é capaz de suprir grandes demandas. Já a produção de O_2 com o auxílio de membranas é limitada pela pureza máxima, de 40% V/V, que esse processo, no atual momento, consegue ofertar.

As aplicações desse gás permeiam diversos setores e, progressivamente, ganham maior espaço, uma vez que padrões mais rígidos de qualidade, de performance dos equipamentos, de geração de resíduos etc. são incorporados pelos setores produtivos. Assim, aqueles que buscam, por exemplo, menor consumo de combustíveis e maneiras mais adequadas de utilizá-los, garantindo menor geração de gases com maior potencial de efeito estufa, verificam, com o emprego de corrente gasosa enriquecida em O_2 , uma possibilidade para atender as novas exigências, reduzir custos e contribuir para a redução do impacto ambiental gerado com o desenvolvimento das atividades do setor produtivo.

Em relação a possíveis novos estudos, o autor sugere que eles sejam vinculados a área de obtenção de biogás e de biometano de lixões e aterros sanitários, por exemplo. A separação do CH_4 do CO_2 é um processo que vem ganhando bastante destaque e interesse da sociedade, como uma possível substituição e ou redução do consumo de gás natural de origem fóssil. Destaca-se, também, que o biogás e o biometano têm atraído bastante atenção como uma possível fonte de H_2 , recebendo uma classificação intermediária entre a obtenção do hidrogênio de fonte 100% renovável e do hidrogênio proveniente de fonte fóssil.

Portanto, estimular o estudo do processo PSA, ou outros processos cíclicos de adsorção, para obtenção de CH_4 , motivado com esse cenário, é bastante interessante e enriquecedor, visto a tendência e a busca por novos biocombustíveis. Novos estudos que busquem melhorar o processo PSA, procurando novos absorventes ou melhorando e otimizando o ciclo empregado são altamente benéficos e muito provavelmente encontrarão um mercado bastante aquecido, que queira incorporar possíveis patentes obtidas com essas pesquisas.

Um último ponto a ser destacado, que também apresenta certo grau de correlação com o processo de separação de CH_4 em CO_2 proveniente de aterros e lixões, é aproveitar esse movimento que busca soluções ecológicas, para possibilitar a incorporação desta tecnologia de produção de gases por PSA, em especial para O_2 e N_2 , lembrando que o CO_2 separado do CH_4 , garantindo-se pureza mínima, podem ser empregados para embalar alimentos em atmosfera modificada.

Esse processo é bastante interessante, auxilia na redução do desperdício de alimentos bem como aumenta o prazo de prateleira. O crescimento do mercado de alimentos mais saudáveis, um possível beneficiado do emprego desses gases para embalagem de alimentos em atmosfera modificada, amplia, por exemplo, a possibilidade de vendas por parte do produtor rural. Vale recordar que a margem de lucro vinculada à comercialização de saladas prontas, que são embaladas em atmosfera modificada, é maior que a forma tradicional de comercialização desses vegetais.

Referências bibliográficas

ACKLEY, M. W. **Medical oxygen concentrators: a review of progress in air separation technology**. v. 25. [S.l.]: Springer New York LLC, nov. 2019. p. 1437–1474. DOI: 10.1007/s10450-019-00155-w.

AIR LIQUIDE. **Technology Handbook**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <https://www.engineering-airliquide.com/sites/activity_eandc/files/2020/11/03/technohandbooknov2020.pdf>.

AIR PRODUCTS. **The hazards of oxygen and oxygen-enriched mixtures Oxygen-enriched classification**. [S.l.], 2014.

AKULININ, E.; GOLUBYATNIKOV, O.; DVORETSKY, D.; DVORETSKY, S. Optimization and analysis of pressure swing adsorption process for oxygen production from air under uncertainty. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 26, n. 1, p. 89–104, 2020. ISSN 22177434. DOI: 10.2298/CICEQ190414028A.

ALVES, G. d. S. Unidade de Separação de Gases por Adsorção: Simulação e Caracterização do Adsorvente, p. 74, 2009.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017. ISSN 20909071. DOI: 10.1155/2017/3039817.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. **Database of Zeolite Structures**. [S.l.: s.n.], mar. 2022. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>.

CANEVESI, R. L. et al. Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading with Carbon Molecular Sieve. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 23, p. 8057–8067, 2018. ISSN 15205045. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00996.

CHAI, S. W.; KOTHARE, M. V.; SIRCAR, S. Rapid pressure swing adsorption for reduction of bed size factor of a medical oxygen concentrator. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 14, p. 8703–8710, 2011. ISSN 08885885. DOI: 10.1021/ie2005093.

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS. IsoSiv Process. **Chemical & Engineering News Archive**, American Chemical Society, v. 40, n. 17, p. 59–63, abr. 1962. ISSN 0009-2347. DOI: 10.1021/cen-v040n017.p059. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cen-v040n017.p059>>.

COOKE, S. J. Industrial Gases. In: KENT, J. A. (Ed.). **Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology**. Boston, MA: Springer US, 2007. p. 1215–1233.

ISBN 978-0-387-27843-8. DOI: 10.1007/978-0-387-27843-8_{_}27. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-27843-8_27>.

CRAMB, A. W. Steel Production and Refining. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. (Ed.). **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Oxford: Elsevier, 2001. p. 8833–8840. ISBN 978-0-08-043152-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01586-2>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526015862>>.

FAVRE, E. 2.08 - Polymeric Membranes for Gas Separation. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. (Ed.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Oxford: Elsevier, 2010. p. 155–212. ISBN 978-0-08-093250-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00020-7>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080932507000207>>.

FERREIRA, D.; BÁRCIA, P.; WHITLEY, R. D.; MENDES, A. Single-Stage Vacuum Pressure Swing Adsorption for Producing High-Purity Oxygen from Air. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 39, p. 9591–9604, 2015. ISSN 15205045. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02151.

GAS WORLD. **Praxair-Linde merger**. [S.l.: s.n.], 2018. Disponível em: <<https://www.gasworld.com/praxair-linde-to-complete-90bn-merger/2015680.article>>.

GRAND VIEW RESEARCH. **Industrial Gases Market Growth & Trends Report, 2021-2028**. [S.l.: s.n.], 2021. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/industrial-gases-market>>.

GRANDE, C. A. Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1–13, 2012. ISSN 2090-861X. DOI: 10.5402/2012/982934.

IBG GASES. **IBG - Indústria Brasileira de Gases - HOME**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <<http://www.ibg.com.br/>>.

KO, D. Optimization of Vacuum Pressure Swing Adsorption Processes to Sequester Carbon Dioxide from Coalbed Methane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 33, p. 8967–8978, 2016. ISSN 15205045. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01288.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004.

MARKETLINE IND. PROFILE. **Industry Profile Global Ind. Gases**. [S.l.], 2015.

MARKETLINE REPORT. **Industrial Gases in South America**. [S.l.], nov. 2013.

MOFARAHI, M.; TOWFIGHI, J.; FATHI, L. Oxygen separation from air by four-bed pressure swing adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 11, p. 5439–5444, 2009. ISSN 08885885. DOI: 10.1021/ie801805k.

MOHANTY, M.; PAL, B. Sorption behavior of coal for implication in coal bed methane an overview. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 27, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.ijmst.2017.01.014.

MORDOR INTELLIGENCE. **Industrial Gas Market | 2021 - 26 | Industry Share, Size, Growth - Mordor Intelligence**. [S.l.: s.n.], 2021. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/industrial-gas-market>>.

PAN, M.; OMAR, H. M.; ROHANI, S. Application of nanosize zeolite molecular sieves for medical oxygen concentration. **Nanomaterials**, v. 7, n. 8, 2017. ISSN 20794991. DOI: 10.3390/nano7080195.

PCI GASES BRASIL. **PCI Gases – Gerador de Oxigênio para Indústrias e Hospitais**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <<http://pcigases.com.br/>>.

REUTERS. **Messer**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <<https://br.reuters.com/article/linde-ma-praxair-messer-holding/messer-is-preferred-bidder-for-lindes-u-s-assets-wiwo-idUKL8N1U82GS>>.

RUTH, M. Steel Production and Energy. In: CLEVELAND, C. J. (Ed.). **Encyclopedia of Energy**. New York: Elsevier, 2004. p. 695–706. ISBN 978-0-12-176480-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00371-5>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012176480X003715>>.

SANTOS, J. C.; CRUZ, P. et al. High-purity oxygen production by pressure swing adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 2, p. 591–599, 2007. ISSN 08885885. DOI: 10.1021/ie060400g.

SANTOS, J. C.; PORTUGAL, A. F.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Simulation and optimization of small oxygen pressure swing adsorption units. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 26, p. 8328–8338, 2004. ISSN 08885885. DOI: 10.1021/ie0497011.

SEI/CADE. **SEI/CADE - 0470827 - Parecer - Fusão**. [S.l.: s.n.], 2018. Disponível em: <https://sei.cade.gov.br/sei/modulos/pesquisa/md_pesq_documento_consulta_externa.php?DZ2uWeaYicbuRZEFhBt-n3BfPLlu9u7akQA8mpB9yPEWwTS_vqPpDIO5JIHgQZ4IeeLPNKspeHt-ITzs2-Tba69sroP_yXPg6PyNGwMq2vBY2e0uvL1rB92Oy9AhbYh>.

SEPARAR GASES. **SeparAr: Central Ar e Vácuo Medicinal – Usina Oxigênio e Nitrogênio**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <<http://www.separar.com.br/>>.

SHARMA, S. D. FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Gas Cleaning: Pressure Swing Adsorption. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Elsevier, p. 335–349, jan. 2009. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00307-5.

SHOKROO, E. J.; FARSANI, D. J.; MEYMANDI, H. K.; YADOLLAHI, N. Comparative study of zeolite 5A and zeolite 13X in air separation by pressure swing adsorption. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Springer New York LLC, v. 33, n. 4, p. 1391–1401, abr. 2016. ISSN 02561115. DOI: 10.1007/s11814-015-0232-6.

SIRCAR, S. Pressure swing adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 6, p. 1389–1392, 2002. ISSN 08885885. DOI: 10.1021/ie0109758.

SKARSTROM, C. W. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption, p. 23, 1958.

SYSADVANCE. **Oxigênio Médico | Série Oxygen M -Catálogo**. [S.l.: s.n.], ago. 2019. Disponível em: <https://www.sysadvance.com/media/1802/cat_medical_v01_ago2019_low.pdf>.

TIEN, C. Chapter 3 - Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions. In: TIEN, C. (Ed.). **Introduction to Adsorption**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 23–85. ISBN 978-0-12-816446-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816446-4.00003-8>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128164464000038>>.

VAN CHINH, P. et al. Simulation and experimental study of a single fixed-bed model of nitrogen gas generator working by pressure swing adsorption. **Processes**, v. 7, n. 10, 2019. ISSN 22279717. DOI: 10.3390/pr7100654.

WILLIAMS, F. A. Combustion. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)**. New York: Academic Press, 2003. p. 315–338. ISBN 978-0-12-227410-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00123-X>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227410500123X>>.

YANG, R. T. CHAPTER 1 - Introductory Remarks. In: YANG, R. T. (Ed.). **Gas Separation by Adsorption Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1987. p. 1–8. ISBN 978-0-409-90004-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90004-0.50004-0>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780409900040500040>>.

YANG, R. T. CHAPTER 1 - Introductory Remarks. In: YANG, R. T. (Ed.). **Gas Separation by Adsorption Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1987. p. 1–8. ISBN 978-0-409-90004-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90004-0.50004-0>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780409900040500040>>.

YANG, R. T. CHAPTER 2 - Adsorbents and Adsorption Isotherms. In: YANG, R. T. (Ed.). **Gas Separation by Adsorption Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1987. p. 9–48. ISBN 978-0-409-90004-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90004-0.50005-2>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780409900040500052>>.

YANG, R. T. CHAPTER 3 - Equilibrium Adsorption of Gas Mixtures. In: YANG, R. T. (Ed.). **Gas Separation by Adsorption Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1987. p. 49–100. ISBN 978-0-409-90004-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90004-0.50006-4>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780409900040500064>>.

YANG, R. T. CHAPTER 6 - Cyclic Gas Separation Processes. In: YANG, R. T. (Ed.). **Gas Separation by Adsorption Processes**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1987. p. 201–235. ISBN 978-0-409-90004-0. DOI:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-409-90004-0.50009-X>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978040990004050009X>>.

YANG R T. Introductory Remarks. In: ADSORBENTS: Fundamentals and Applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 1, p. 1-7. ISBN 9780471444091. DOI: <https://doi.org/10.1002/047144409X.ch1>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047144409X.ch1>>.

YANG R T. Sorbent Selection: Equilibrium Isotherms, Diffusion, Cyclic Processes, and Sorbent Selection Criteria. In: ADSORBENTS: Fundamentals and Applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 3, p. 17-53. ISBN 9780471444091. DOI: <https://doi.org/10.1002/047144409X.ch3>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047144409X.ch3>>.

YANG R T. Sorbents for Applications. In: ADSORBENTS: Fundamentals and Applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 10, p. 280-381. ISBN 9780471444091. DOI: <https://doi.org/10.1002/047144409X.ch10>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047144409X.ch10>>.

YANG R T. Zeolites and Molecular Sieves. In: ADSORBENTS: Fundamentals and Applications. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 7, p. 157-190. ISBN 9780471444091. DOI: <https://doi.org/10.1002/047144409X.ch7>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047144409X.ch7>>.