

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Sistematização e Otimização de Ciclos Produtivos de Unidades de PSA Industriais de Azoto e Oxigénio

Dissertação de Mestrado

de

Catarina Isabel Ferreira Rebelo

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

SYSADVANCE - Sistemas de Engenharia, S.A.



Orientador na FEUP: Professor José Miguel Loureiro

Orientador na SYSADVANCE: Doutor Daniel Ferreira



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

“My tastes are simple: I am easily satisfied with the best.”

- Winston S. Churchill

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, na pessoa do meu orientador académico, o Prof. José Miguel Loureiro, por todo apoio e disponibilidade prestados e pela oportunidade de desenvolver esta dissertação na Sysadvance.

À Sysadvance, na pessoa do meu orientador, Doutor Daniel Ferreira, por todo o apoio e orientação prestados ao longo deste estágio, todas as sugestões, desafios propostos, e ferramentas fornecidas para a resolução rápida e prática dos problemas que foram surgindo.

A toda a equipa da Sysadvance por terem facilitado ao máximo a minha integração, ao Eng. José Vale Machado pela oportunidade de desenvolver esta dissertação na empresa, à equipa de I&D por toda a ajuda prestada. Um especial agradecimento ao chefe de produção Eng. José Claro por toda a paciência e disponibilidade que teve sempre para me ajudar, e que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos, sei que sem vocês não estaria de certeza onde estou hoje, nem seria a pessoa que sou, devo-vos muito, mais do que posso explicar por palavras, obrigado por serem a minha segunda família.

Por último, e mais importante, à minha família. Aos meus pais, por todo o esforço que fizeram para que eu pudesse concretizar as minhas ambições profissionais e pessoais. Obrigada por me darem sempre liberdade de escolha em todas as fases da minha vida, tornando-me uma pessoa mais independente. Pela confiança e responsabilidade que sempre depositaram em mim, fazendo-me crescer pelo meu “pé”, mas sempre com o vosso apoio incondicional. Por todo o amor, carinho e preocupação. Às minhas irmãs, Inês e Carolina, porque não há amor como o nosso.

A todos muito obrigada.

O Prof. José Miguel Loureiro, orientador desta dissertação, é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Resumo

A separação de oxigénio e azoto a partir do ar configuram o maior segmento comercial de unidades PSA. O sucesso industrial desta tecnologia deve-se em grande parte aos baixos custos de fabrico e operação, simplicidade e robustez dos processos e, sem dúvida, ao elevado desempenho das máquinas.

O bom desempenho de qualquer unidade PSA depende, em primeiro lugar, da escolha do adsorvente adequado para realizar a separação e, logo de seguida, de um conjunto muito vasto de variáveis operatórias que influem no seu desempenho e fazem do processo de otimização das unidades uma tarefa complexa e exigente.

Desta forma, visando a melhoria do desempenho das unidades PSA de oxigénio estudou-se a importância do tamanho das partículas de adsorvente, donde se concluiu que esse tamanho influencia significativamente o desempenho do PSA e, portanto, deve ser proporcional ao diâmetro do leito. De seguida, foi realizado um estudo de otimização, recorrendo ao desenho fatorial de experiências, para investigar o efeito de variáveis determinantes no desempenho das unidades e aferir as condições ótimas de operação. Os resultados obtidos foram validados numa unidade à escala industrial.

Estudou-se também uma configuração de adsorventes em multicamada para um PSA de azoto com vista a uma melhoria de desempenho, donde se concluiu que a solução estudada apresenta melhores resultados do que a operação do PSA usando cada um dos adsorventes isoladamente.

Assim, este trabalho contribuiu para uma melhoria significativa no desempenho das unidades PSA de oxigénio e azoto da empresa.

Palavras Chave: PSA, oxigénio, azoto, adsorvente, otimização, multicamada.

Abstract

Oxygen and nitrogen separation from air constitutes the largest segment of PSA units worldwide. The commercial success of this technology is due to the low costs and easy operation, together with the high process performance.

The superior performance of a PSA unit depends, firstly, on the selection of the most suitable adsorbent to perform the separation, and secondly on a very wide set of operating variables that influence its performance and make the optimization process a very complex and demanding task.

Therefore, in order to improve the performance of oxygen PSA units, the importance of the adsorbent particle size was studied, and it was concluded that this significantly influences the performance of the PSA, and, therefore, should be proportional to the bed diameter. Afterwards, an optimization was carried out, using the design of experiments, to study the role of several variables on the performance of the units and to find the optimum operating conditions. The results obtained were validated in a large-scale unit.

It was also studied a multilayered adsorbents configuration for a nitrogen PSA targeting a performance improvement, and it was concluded that the solution studied shows better results than the operation of the PSA using each of the adsorbents individually.

Hence, this work contributed to a significant improvement in the performance of the Sysadvance's oxygen and nitrogen PSA units.

Keywords: PSA, oxygen, nitrogen, adsorbents, optimization, multilayered.

Declaração

Catarina Isabel Ferreira Rebelo declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

2 de Julho de 2018

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho	3
1.4	Organização da Dissertação	4
2	Contexto e Estado da Arte.....	5
2.1	PSA: o Conceito	5
2.2	PSA: Desenvolvimento Histórico da Tecnologia	6
2.3	Ciclo de Skarström.....	6
2.4	Modificações no Ciclo de Skarström.....	8
2.4.1	Equalização da Pressão	8
2.4.2	Retro-enchimento.....	8
2.4.3	Outras Melhorias	9
2.5	Adsorventes.....	10
2.5.1	Zeólitos	10
2.5.2	CMS	11
2.6	Separação do Ar por PSA: Oxigénio e Azoto.....	12
2.6.1	Oxigénio	13
2.6.2	Azoto	14
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Unidades PSA em Estudo.....	17
3.2	Métodos de Sistematização.....	19
3.3	Métodos Computacionais.....	20
4	Resultados e Discussão.....	22
4.1	Levantamento e Sistematização.....	22
4.2	Otimização PSA de Oxigénio.....	22
4.2.1	O2.Lab1	23

4.2.2	O2.Lab2	24
4.2.3	O2.Protótipo	29
4.2.4	O2.Industrial	33
4.3	Estudo de PSA Multicamada de Azoto	35
5	Conclusões	38
6	Avaliação do Trabalho Realizado	40
6.1	Objetivos Realizados	40
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	40
6.3	Apreciação Final	41
7	Referências	42

Lista de Figuras

Figura 1. Instalações da Sysadvance na Maia [8].	3
Figura 2. Etapas do ciclo de Skarström (adaptado de [13]).	7
Figura 3. Ciclo de Skarström modificado, com integração das etapas de equalização da pressão e retro-enchimento (adaptado de [15]).	9
Figura 4. Unidades comercializadas pela Sysadvance na última década (informação fornecida pela empresa).	12
Figura 5. Esquema das principais áreas de aplicação de azoto e oxigénio produzidos por PSA (adaptado de [8]).	12
Figura 6. Curvas de otimização de unidades PSA de oxigénio existentes no mercado (informação fornecida pela empresa).	14
Figura 7. Curvas de otimização de unidades PSA de azoto existentes no mercado (informação fornecida pela empresa).	15
Figura 8. Configuração e fotografia da unidade PSA laboratorial.	18
Figura 9. Configuração e fotografia da unidade PSA protótipo. Nota: a unidade industrial apresenta a mesma configuração.	18
Figura 10. Representação gráfica dos modelos preditivos usados para o DoE (adaptado de [7]).	20
Figura 11. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da recuperação para as experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab1.	23
Figura 12. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da produtividade para as experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab1.	24
Figura 13. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da recuperação para as experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab2.	26
Figura 14. Perfil de concentração de gás dentro da partícula de adsorvente (adaptado de [68]).	27
Figura 15. Perfil de pressão nas colunas durante o ciclo de operação.	27
Figura 16. Influência das condições operatórias estudadas no desempenho da unidade PSA laboratorial no caso O2.Lab2.	28

Figura 17. Representação gráfica da pureza de oxigênio em função da recuperação para as experiências realizadas na unidade PSA protótipo no caso O2.Prot4. As diferentes gamas de produtividade obtidas, em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$, estão representadas com cores diferentes.31

Figura 18. Representação gráfica da pureza de oxigênio em função da produtividade para as experiências realizadas na unidade PSA protótipo no caso O2.Prot4. As diferentes gamas de recuperação obtidas, em %, estão representadas com cores diferentes.31

Figura 19. Influência das condições operatórias estudadas no desempenho da unidade PSA protótipo no caso O2.Prot4 (por motivos de confidencialidade os limites das variáveis estudadas não podem ser explicitados).32

Figura 20. Representação gráfica da pureza de oxigênio em função da recuperação para as experiências realizadas na unidade PSA industrial.33

Figura 21. Influência das condições operatórias estudadas no desempenho da unidade PSA industrial (por motivos de confidencialidade os limites das variáveis estudadas não podem ser explicitados).....34

Figura 22. Representação gráfica da pureza de azoto em função da recuperação para as experiências realizadas na unidade PSA laboratorial.....36

Figura 23. Representação gráfica da pureza de azoto em função da produtividade para as experiências realizadas na unidade PSA laboratorial.....37

Lista de Tabelas

Tabela 1. Diferentes processos de PSA industrialmente relevantes, e respectivas condições de operação (adaptado de [9]).	11
Tabela 2. Casos estudados e respectivas especificações.....	19
Tabela 3. Experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab2.....	25
Tabela 4. Resultados experimentais dos testes realizados na unidade protótipo com adsorventes de tamanhos diferentes.	29
Tabela 5. Valores de desempenho da unidade PSA industrial.....	35

Notação e Glossário

d Diâmetro mm

Lista de Siglas

CMS	Peneiro Molecular de Carbono
C1	Coluna 1
C2	Coluna 2
DoE	Desenho de Experiências
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
I&D	Investigação e Desenvolvimento
LPSA	Adsorção por Modelação da Pressão em Multicamada
RE	Retro-enchimento
RMN	Metodologia de Superfície de Resposta
MS	Espectrómetro de Massa
PSA	Adsorção por Modelação da Pressão
PVSA	Adsorção por Modelação da Pressão e Vácuo
VSA	Adsorção por Modelação a Vácuo

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A indústria de separação e purificação de gases tem primado pelo desenvolvimento de processos mais eficientes no que diz respeito ao desempenho das unidades, consumo energético e custos de operação. A adsorção por moderação da pressão, PSA (*pressure swing adsorption*), é um processo adsorptivo cíclico, de separação e purificação de gases, que surge como alternativa às restantes tecnologias (destilação criogénica, membranas, etc.), por se tratar de um processo de consumo energético reduzido, fácil instalação e operação, e baixo custo [1].

A tecnologia PSA é uma tecnologia de elevada importância, em diferentes contextos industriais [2], encontrando-se bastante desenvolvida no que toca à separação do ar (produção de oxigénio e/ou azoto), secagem de correntes gasosas, e separação e purificação de hidrogénio [2-4]. Recentemente, a tecnologia tem sido aplicada noutras áreas, como por exemplo, a purificação de metano a partir de gás natural e biogás ou a captura e purificação do dióxido de carbono [3,4].

Nos últimos cinquenta anos, inúmeros processos de PSA foram sendo patenteados e muitos mais tiveram vasta implantação comercial. Apesar das vantagens competitivas desta tecnologia em termos energéticos e económicos, a principal razão para o rápido crescimento e implementação no mercado tem seguramente a ver com a versatilidade da tecnologia que constantemente descobre soluções para novos problemas na área da separação de gases [5].

A Sysadvance é uma empresa especializada no desenvolvimento e produção de unidades PSA, possuindo, no seu portfólio, um vasto conjunto de soluções para separação de correntes gasosas, entre as quais a purificação de azoto e oxigénio a partir do ar (produtos-base). Apesar da diversificação da linha produtiva da empresa que se tem vindo a acentuar nos últimos anos, onde os novos produtos requerem muito investimento de I&D, a Sysadvance procura constantemente introduzir melhorias nos seus produtos-base com vista a aumentar a competitividade das unidades que produz face às já existentes no mercado.

O desempenho de qualquer unidade PSA - medido através das variáveis pureza, recuperação e produtividade [5] - depende primeiramente do adsorvente utilizado para realizar a separação. No entanto, muitas outras variáveis não menos importantes, interferem na otimização de um determinado processo. Os tempos de operação e de ciclo, as etapas e as diferentes configurações possíveis, os caudais, pressão e temperatura de operação, etc., fazem da otimização de uma unidade PSA um processo moroso, complexo e exigente [3,4,6]. Existe a possibilidade de formular modelos matemáticos rigorosos que descrevam os processos, mas são,

em geral, demasiado demorados e dispendiosos de formular, e limitam a sua aplicação ao ambiente académico [4].

Como tal, a otimização de unidades PSA ainda é essencialmente feita através de estudos experimentais, em unidades de laboratório ou piloto, que podem ou não ser acompanhados de estudos de simulação que suportem os resultados alcançados e auxiliem na otimização. No entanto, a otimização convencional, através de estudos experimentais, também apresenta limitações, uma vez que consome muito tempo e recursos, tal é o número de variáveis que interferem no desempenho das unidades. Na prática, torna-se necessário prever as interações entre as variáveis processuais, bem como o seu efeito no desempenho do processo, a partir de uma fonte mínima de dados experimentais.

O recurso a ferramentas de desenho de experiências e análise fatorial (DoE), permite planear e auxiliar o esforço de otimização, de forma organizada e estruturada, sem a necessidade de recorrer a um número inconcebível de experiências. Estas ferramentas de planificação e análise de experiências permitem determinar a influência das variáveis do processo no desempenho deste, bem como conhecer os pontos ótimos de operação e as condições específicas que os realizam [7].

A presente dissertação tem como objetivo o estudo e otimização de ciclos produtivos de unidades PSA de azoto e oxigénio, a fim de introduzir melhorias nas unidades desenvolvidas pela Sysadvance. O estudo dos processos operativos, ajudará também a Sysadvance a afinar os constituintes das unidades que produz, tornando-as cada vez mais competitivas.

1.2 Apresentação da Empresa

A SYSADVANCE - Sistemas de Engenharia, S.A. é uma empresa portuguesa sediada na Maia que iniciou a sua atividade em 2002 como start-up da FEUP. Especializada na separação de gases por processos de adsorção, possui uma vasta gama de produtos: unidades de purificação de azoto e oxigénio a partir do ar atmosférico, unidades de purificação de biogás, hélio, dióxido de carbono, hidrogénio e hexafluoreto de enxofre [8].

A Sysadvance apresenta uma estratégia orientada para a criação de valor para o cliente, baseada em tecnologia superior, qualidade e fiabilidade dos produtos produzidos. Ao primar pela inovação contínua, a empresa é competitiva a nível mundial e exporta para mais de 43 países. A Sysadvance possui certificação de qualidade nas normas ISO 9001 e ISO 13485, garantindo assim a qualidade dos seus produtos e a comercialização de dispositivos para aplicações medicinais [8].



Figura 1. Instalações da Sysadvance na Maia [8].

1.3 Contributos do Trabalho

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu à Sysadvance aumentar o seu potencial competitivo no mercado PSA, para a produção de oxigénio e azoto a partir do ar (produtos-base da empresa).

O levantamento e sistematização da linha produtiva permitiu recolher informação técnica relativa ao desenvolvimento e assemblagem das unidades produzidas na Sysadvance; sistematizar as condições de otimização das unidades desenvolvidas; e elaborar uma estratégia de otimização das unidades industriais produzidas.

Os testes de otimização realizados no âmbito desta dissertação permitiram à Sysadvance melhorar o desempenho das unidades de oxigénio e azoto fabricadas, pelo recurso a materiais mais adequados a cada separação, e pela introdução de alterações processuais. Após a implementação das melhorias que surgiram fruto do trabalho que conduziu a esta dissertação, as unidades fabricadas pela empresa apresentarão melhor desempenho a nível de pureza e recuperação do produto, produtividade do adsorvente, e possivelmente menores custos de fabrico e operação.

Em suma, esta dissertação contribuiu para uma melhoria significativa no desempenho geral dos produtos-base da empresa.

1.4 Organização da Dissertação

A presente dissertação está organizada da seguinte forma:

- **Capítulo 1 - Introdução:** expõe a problemática abordada ao longo deste trabalho, apresentando o método que visa a solução da mesma. Incorpora ainda uma breve apresentação da empresa onde esta dissertação foi realizada, e os contributos deste trabalho para a mesma.
- **Capítulo 2 - Contexto e Estado da Arte:** reúne os conceitos e avanços tecnológicos da tecnologia PSA desde a sua invenção até aos dias de hoje. Apresenta ainda um estado da arte geral para PSA's de azoto e oxigênio, fazendo referência à sua importância, aplicabilidade e conjuntura atual.
- **Capítulo 3 - Materiais e Métodos:** descreve as unidades PSA estudadas e as estratégias adotadas para o estudo e otimização das mesmas. Apresenta ainda os métodos computacionais e os métodos de quantificação e análise do desempenho do processo utilizados.
- **Capítulo 4 - Resultados e Discussão:** onde se apresenta e discute os resultados obtidos considerados mais relevantes, resultantes do estudo das diferentes unidades.
- **Capítulo 5 - Conclusões:** expõem sucintamente os resultados obtidos, e as conclusões gerais do trabalho realizado.
- **Capítulo 6 - Avaliação do Trabalho Realizado:** contrasta os resultados alcançados no âmbito desta dissertação com objetivos a que se propôs. Em jeito de apreciação pessoal do trabalho desenvolvido, refere também as limitações e obstáculos encontrados, sugerindo melhorias e caminhos para um trabalho futuro.
- **Capítulo 7 - Referências:** lista todas as referências bibliográficas utilizadas e apresentadas ao longo desta dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 PSA: o Conceito

A adsorção é o fenómeno espontâneo de atração, que uma molécula de uma fase fluida experiencia quando se encontra próxima da superfície de um material poroso, conhecido como adsorvente. Uma vez que diferentes moléculas apresentam diferentes tamanhos, formas e tipos de interação com a superfície porosa do adsorvente é possível separá-las [3,4]. O adsorvente, usado nos processos de adsorção, encontra-se compactado em colunas de leito fixo que facilitam a separação. Quando uma determinada corrente entra em contacto com o adsorvente, o composto menos adsorvido atravessa mais rapidamente a coluna. De modo a obter separação, antes que os restantes compostos saiam da coluna, a alimentação e a corrente de saída devem ser supridas, e o adsorvente deve ser regenerado pela dessorção dos componentes que aí ficaram retidos [3].

O equilíbrio de adsorção é definido por condições operatórias específicas, tais como a composição, temperatura e pressão. Deste modo, alterando pelo menos uma dessas condições é possível regenerar o adsorvente (ocorre dessorção). Quando a regeneração do adsorvente é realizada pela redução da pressão total do sistema o processo é designado genericamente de adsorção por modulação da pressão, PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Nestes casos, a pressão total do sistema alterna entre pressões elevadas, para a adsorção, e pressões baixas, para a dessorção e regeneração do adsorvente [1,2].

Ademais, dependendo da pressão de operação, os sistemas PSA podem ser subclassificados em: PSA (a etapa de adsorção é realizada a pressão superior à pressão atmosférica e a etapa de dessorção é realizada à pressão atmosférica), VSA (*Vacuum Swing Adsorption*; a etapa de adsorção é realizada a pressão atmosférica e a etapa de dessorção realizada sob condições de vácuo) e VPSA (*Vacuum and Pressure Swing Adsorption*; utiliza os benefícios dos dois processos anteriores, sendo a etapa de adsorção realizada a pressão superior à pressão atmosférica e a etapa de dessorção realizada sob condições de vácuo) [4,9]. A seleção pela tecnologia adequada depende de inúmeras razões, tais como as condições processuais, da mistura a separar, especificações requeridas, etc. A seleção por uma ou outra tecnologia, em cada caso, terá as suas próprias vantagens e desvantagens [10].

2.2 PSA: Desenvolvimento Histórico da Tecnologia

A primeira referência ao conceito subjacente à tecnologia PSA aparece em 1932, por Finlayson e Sharp, que genericamente descrevem um processo que consiste numa coluna de adsorção que passa por várias etapas sequenciais [11]. Anos mais tarde, na década de 40, Kahle desenvolveu um sistema similar, agora com duas colunas de adsorção, para secagem do ar e remoção de dióxido de carbono [12].

Em 1958, dois processos tecnológicos foram patenteados para a purificação de oxigénio a partir do ar: um pelo sueco Skarström [13] e o outro pelos franceses Montgareuil e Dominé [14]. Ambos descrevem o processo como um ciclo de quatro etapas: pressurização, produção, despressurização e dessorção [13,14]. A diferença mais evidente entre os dois processos reside nas condições a que é feita a etapa de regeneração do adsorvente, uma vez que Skarström descreve uma regeneração realizada à pressão atmosférica, ao passo que Montgareuil e Dominé fazem uso de vácuo [15,12]. Não obstante os desenvolvimentos anteriores, estes autores são, hoje em dia, considerados os impulsionadores da tecnologia PSA, contribuindo com as bases fundamentais para o seu desenvolvimento.

Posteriormente, muitos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de atingir metas de pureza e produtividade mais elevadas [16-21], e também com vista a implementar esta tecnologia em novas áreas de separação [22-27]. A complexidade dos ciclos utilizados aumentou, com a integração de novas etapas e com o advento de novos materiais [28-31].

2.3 Ciclo de Skarström

O ciclo de Skarström [13] rege o modo de operação de uma unidade PSA com duas colunas de adsorção, através da implementação de um ciclo de quatro etapas (Figura 2):

1. pressurização;
2. adsorção (produção);
3. despressurização em contracorrente;
4. regeneração em contracorrente (dessorção ou purga).

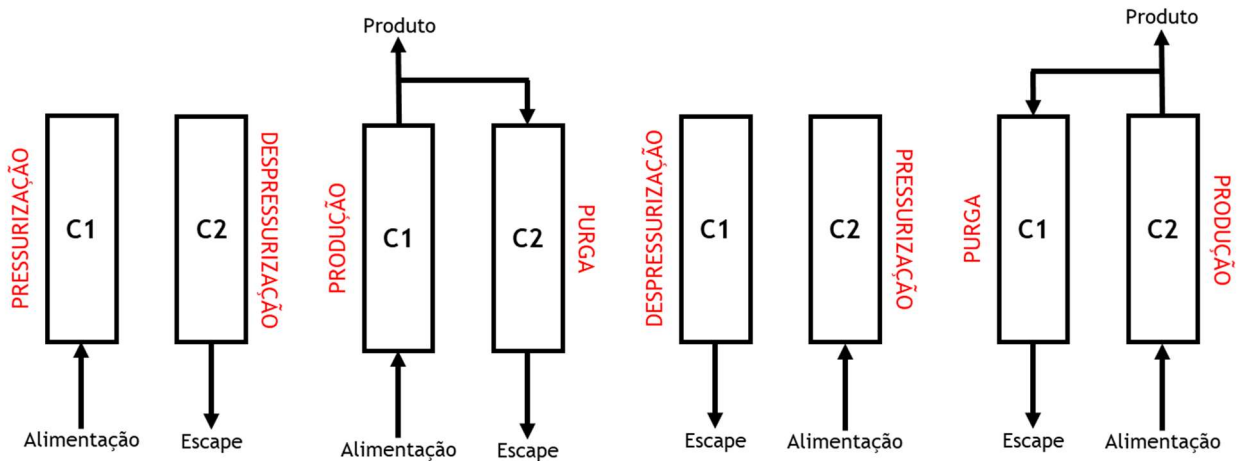


Figura 2. Etapas do ciclo de Skarström (adaptado de [13]).

As duas colunas operaram desfasadas de modo garantir produção contínua [3]. Na primeira etapa, a coluna 1 (C1) está a ser pressurizada com a corrente de alimentação que entra pela base até esta atingir a pressão alta de operação, ao passo que a coluna 2 (C2) se encontra a despressurizar [15]. Estabelece-se um gradiente de concentrações ao longo da coluna 1, em que a secção de topo é mais rica nos componentes menos adsorvidos e, na etapa que se segue - adsorção - a válvula no topo da coluna é aberta e esta começa a produzir, à pressão de operação, um produto mais rico nos componentes menos adsorvidos. Durante esta etapa, uma parte da corrente de produto é utilizada para purgar a coluna 2, que se encontra à pressão atmosférica. A corrente de purga, rica no componente leve, é alimentada ao topo da coluna 2, forçando a frente de concentração dos componentes pesados a recuar para a base da coluna, regenerando-se assim a coluna 2 [3]. Quando a coluna 1 está saturada, a corrente de produção é cortada de modo a não contaminar o produto e a alimentação é direcionada para a coluna 2. À partida, quanto maior for a quantidade de produto utilizada na purga, maior será a pureza final do produto, uma vez que os componentes pesados, que representam impurezas no produto final, estão a ser mais eficazmente eliminados. Por outro lado, o aumento do caudal de purga diminui a recuperação do sistema, pois o produto utilizado na purga da coluna é desperdiçado. Este exemplo revela bem a importância do compromisso que deve existir entre pureza e recuperação de uma unidade PSA aquando da sua otimização [15].

2.4 Modificações no Ciclo de Skarström

2.4.1 Equalização da Pressão

De acordo com o ciclo de Skarström, a coluna que termina a etapa da adsorção é despressurizada para a atmosfera, perdendo-se assim parte significativa de componente leve que estava adsorvido, assim como energia de compressão. A etapa de equalização de pressão entre colunas, surgiu em 1963, por Berlin, como solução otimizada para obter melhor desempenho e recuperação [15]. Esta ocorre depois da coluna que está à pressão alta de operação ter completado a etapa de adsorção, e a outra coluna ter sido purgada a baixa pressão. Neste ponto, as duas são conectadas e a pressão entre elas equaliza. Deste modo, parte do gás, mais rico no componente leve, que seria perdido na despressurização de uma coluna é usado para pressurizar a coluna que se prepara para começar a etapa da adsorção [15].

A equalização da pressão entre as colunas pode ser total ou parcial e a sua configuração diversa, com resultados e desempenho diferentes, consoante o processo. No contexto da separação de ar por PSA, o mais comum é a equalização topo-a-topo [15,12].

2.4.2 Retro-enchimento

O retro-enchimento (*backfill* em inglês), surgiu na década de 80, por Russell, que recorreu a uma nova etapa para assegurar uma pureza elevada do produto produzido [32,16]. Esta etapa consistia na pressurização, em contra-corrente, da coluna que se preparava para pressurizar com parte do produto armazenado [33].

Num processo sem a referida etapa, aquando da alimentação da mistura gasosa à coluna, uma pequena parte dos componentes pesados, podem conseguir atravessar rapidamente a coluna sem serem adsorvidos, contaminando o produto final. O recurso à etapa de retro-enchimento, permite criar, no topo da coluna, um gradiente de concentração mais elevado no componente leve, que impedirá que contaminantes saiam da coluna sem serem adsorvidos, aumentando assim a pureza final do produto.

Um ciclo de PSA integrando as duas etapas descritas - equalização e retro-enchimento - encontra-se esquematizado na Figura 3. O recurso à etapa de retro-enchimento pressupõe o uso de um tanque ou reservatório que permita armazenar o produto que será retro-alimentado à coluna antes das etapas de pressurização [33].

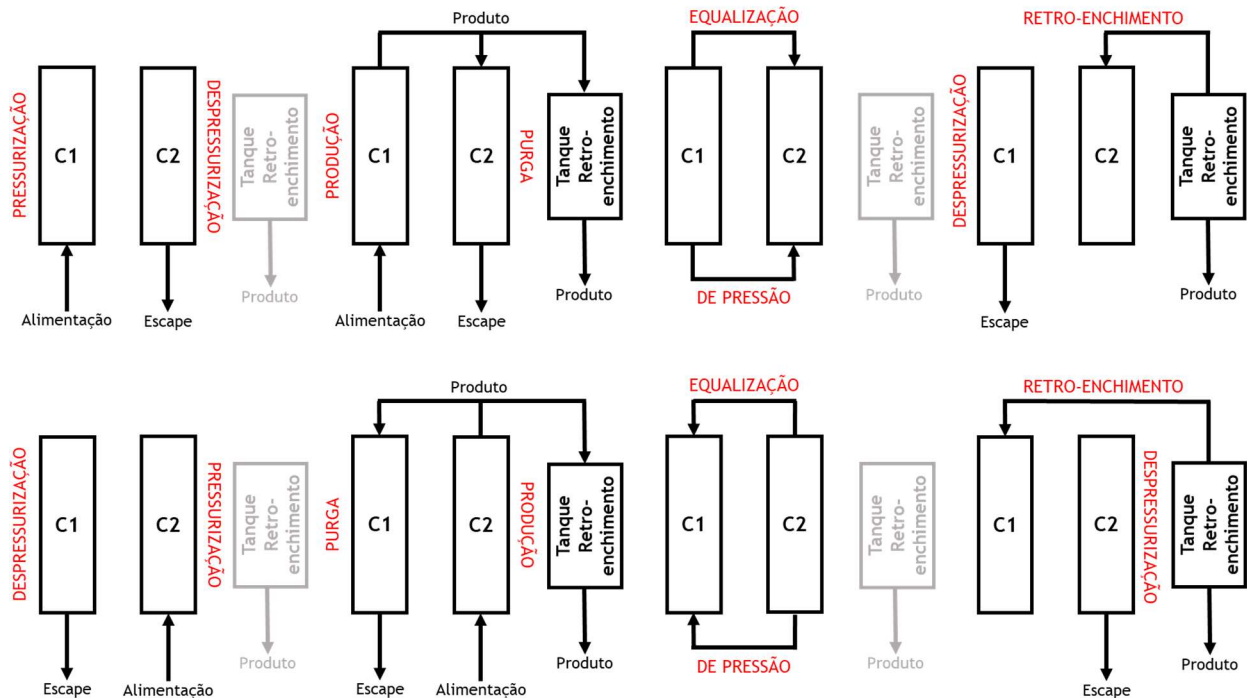


Figura 3. Ciclo de Skarström modificado, com integração das etapas de equalização da pressão e retro-enchimento (adaptado de [15]).

2.4.3 Outras Melhorias

Algumas unidades de PSA integram uma etapa de “lavagem” da coluna saturada. A etapa de lavagem (*rinse* em inglês), ocorre depois da adsorção, quando a coluna é purgada com uma corrente rica no componente mais fortemente adsorvido, a pressão e direção iguais às da alimentação. Esta etapa é utilizada para aumentar a recuperação do produto, quando os componentes leves são adsorvidos em quantidades similares a algum dos componentes pesados a separar. A regeneração da coluna com uma corrente saturada do componente mais pesado, promove uma dessorção mais eficaz do componente leve que deixa a coluna, aumentando significativamente a recuperação do mesmo na corrente de produto final [15,12].

Várias melhorias ao processo de PSA foram sendo desenvolvidas ao longo dos séculos, desde os trabalhos de Skarström, na década de 60. Entre as inúmeras melhorias destacam-se o desenvolvimento de novas etapas, a adaptação de etapas existentes para separações específicas, o desenvolvimento de sistemas de múltiplas colunas, a descoberta e síntese de novos materiais, etc. Todas estas inovações convergiram na diminuição significativa dos custos de operação das unidades PSA e no incremento da eficiência das mesmas, tornando a tecnologia muito atrativa e de enorme valor comercial [1,3,15].

2.5 Adsorventes

O desempenho e eficiência de um processo de separação por adsorção está diretamente relacionado com as propriedades físicas e químicas do adsorvente utilizado, pelo que a escolha do adsorvente adequado é fundamental. Diversas variáveis, como a pressão de operação, o perfil de dessorção e as condições de regeneração, assim como a duração das etapas do ciclo de PSA estão diretamente relacionadas com o adsorvente usado. Este deve apresentar uma adequada capacidade de adsorção/regeneração e elevada seletividade para os componentes a separar, aliado a uma boa resistência mecânica e tamanho de grânulo apropriado [3,6]. Assim, a evolução da tecnologia PSA foi acompanhada pelo estudo e desenvolvimento de novos adsorventes [2,30,34].

Atualmente, conhecem-se várias famílias de adsorventes micro e mesoporosos, tais como os carvões ativados, peneiros moleculares de carbono, zeólitos, aluminas, sílicas, entre outros, apresentando, cada um, diferentes propriedades de adsorção para separação de misturas gasosas [4]. Os adsorventes comumente utilizados encontram-se listados na Tabela 1, a par das aplicações PSA em que são usados e as respetivas condições de operação. Na produção de oxigénio e azoto a partir do ar os adsorventes normalmente usados são, respetivamente, zeólito e peneiro molecular de carbono (CMS) [29,34].

2.5.1 Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos de estrutura microporosa bem definida e uniforme, cujos poros apresentam tamanhos conhecidos entre os 3 e os 11 Å [2]. As suas características de adsorção são atribuídas à sua estrutura porosa que possibilita a inserção de pequenas moléculas em detrimento de outras maiores [6,34]. Diferentes zeólitos, com diferentes características e tamanho de poros, podem ser obtidos ajustando as variáveis que interferem no seu processo de síntese (temperatura, pressão, pH, etc.), as fontes de alumínio e silício, e número e tipo de catiões (Na^+ , Li^+ , K^+ ou Ca^{2+}) presentes na sua estrutura [6,15].

Os zeólitos mais usados atualmente em PSA são do tipo X (NaX , CaX , LiX , etc.). Na década de 90, foi desenvolvida uma nova geração de zeólitos, que apresentam baixo teor de sílica e são permutados ionicamente (LSX , LiLSX , AgLiLSX , etc.), e que, por tal motivo, evidenciam elevada capacidade de adsorção e seletividades muito significativas (ex: N_2/O_2), relativamente a todos os outros [2,5].

2.5.2 CMS

Os peneiros moleculares de carbono (CMS) são adsorventes à base de carbono que apresentam uma distribuição de tamanho de microporos muito apertada, o que lhes confere propriedades cinéticas únicas, favoráveis à separação de gases por adsorção [12,29]. Os CMS's são produzidos a partir de matéria orgânica e o apertado tamanho dos microporos é definido por um rigoroso programa de tratamento térmico aquando do processo de síntese [3,6,15,29,30]. CMS's estruturalmente diferentes, com propriedades características, e tamanho de poros específico, podem ser obtidos ajustando as condições do processo de fabrico e os materiais constituintes do mesmo, sendo possível produzir CMS's com microporos de diâmetro entre 4 a 9 Å. É assim possível adaptar um CMS para realizar uma separação específica [29,30].

Os CMS's foram inicialmente utilizados na separação e produção de azoto a partir do ar, e continuam a ser, nos dias de hoje, os adsorventes mais adequados para realizar essa separação [6].

Tabela 1. Diferentes processos de PSA industrialmente relevantes, e respetivas condições de operação (adaptado de [9]).

Produto Gasoso	Pressão de Adsorção (bar)	Pressão de Dessorção (bar)	Tipo Sistema	Adsorvente	Pureza
Água (secador)	6 ~ 11	1	PSA	Alumina, Sílica, Zeólito	H ₂ O < 180 ppm
N ₂	6 ~ 10	1	PSA	CMS	Máx. 99,999 %
O ₂	3 ~ 5	1	PSA	Zeólito	Máx. 95 % (único estágio)
	1	Vácuo	VSA		
	1,1 ~ 1,5	Vácuo	PVSA		
H ₂	> 6	1	PSA	Carvão Ativado, Zeólito, CMS	Máx. 99,999 %
CO ₂	1	Vácuo	VSA	Carvão Ativado, Zeólito, CMS	Máx. 99 %
CH ₄	3 ~ 10	Vácuo	PSA	CMS, Zeólito	Máx. 99 %
	1,1 ~ 1,5	Vácuo	PVSA		

2.6 Separação do Ar por PSA: Oxigénio e Azoto

A tecnologia PSA apresenta grande versatilidade na separação e purificação de diversas misturas gasosas, existindo atualmente centenas de milhares de unidades PSA a operar em todo o mundo [4]. A separação de oxigénio e azoto a partir do ar são as áreas de PSA de maior aplicação industrial. Estas unidades formam o produto de referência da Sysadvance, e configuram as fatias maiores do seu volume de negócio - ver Figura 4.

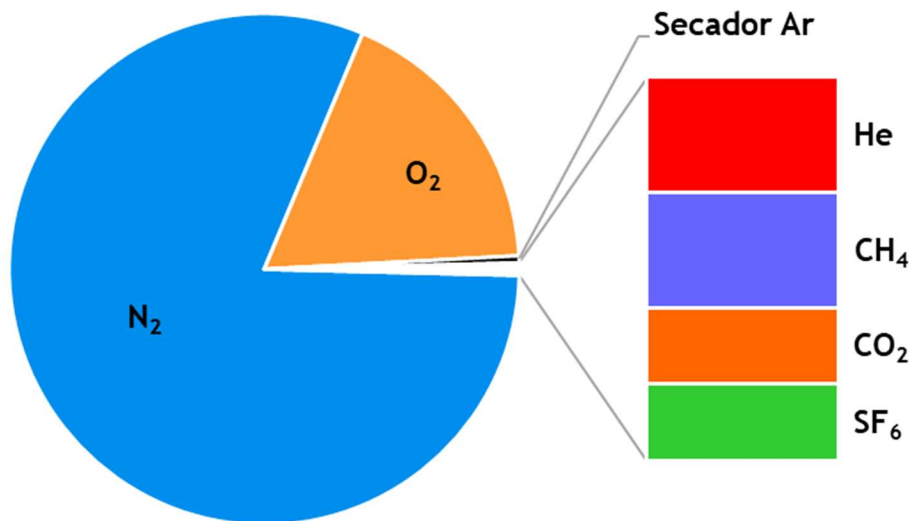


Figura 4. Unidades comercializadas pela Sysadvance na última década (informação fornecida pela empresa).

O oxigénio e o azoto produzidos a partir de unidades PSA's são usados em inúmeras aplicações, entre as quais industriais ou médicas. A Figura 5 representa esquematicamente algumas das principais áreas de aplicação.



Figura 5. Esquema das principais áreas de aplicação de azoto e oxigénio produzidos por PSA (adaptado de [8]).

De seguida far-se-á uma apresentação mais detalhada do estado da arte da tecnologia PSA para ambas as aplicações: produção de oxigénio e produção de azoto.

2.6.1 Oxigénio

Em 1964, a tecnologia PSA foi utilizada pela primeira vez para separar e produzir oxigénio a partir do ar [35]. Dois anos mais tarde, Berlin projetou uma unidade PSA para produção de oxigénio a 93 %, usando zeólito do tipo X. [14,36] Em 1968, foi comercializada a primeira unidade PSA de grande escala [37], sendo que na década de 70 a tecnologia era já amplamente comercializada [38]. Uma década separou a primeira invenção da ampla divulgação e comercialização desta tecnologia.

Os primeiros avanços tecnológicos, relativos a PSA's para produção de oxigénio a partir do ar, surgiram relacionados com a otimização e desenvolvimento das etapas do ciclo produtivo. Desde então, estudaram-se ciclos produtivos e suas etapas [33,40-43], pressão de operação [40,41,44], caudais de produto e purga [9,39,40,45], diferentes configurações para a equalização [46], velocidade de pressurização [47], diferentes tipos de adsorvente ou tamanho de partículas [28,29,34,37,48,49]. Todos estes estudos contribuíram decisivamente para uma melhoria significativa no desempenho dos PSA's de oxigénio, que rapidamente conseguiram atingir purezas de 95 %. A procura pela melhoria de desempenho das unidades passou a focar-se na otimização da recuperação do produto e do consumo energético, através da procura de novos materiais [1,4].

Na década de 80, surgiram novas gerações de adsorventes, LSX, LiX, LiLSX, com maior capacidade e seletividade para a separação do oxigénio a partir do ar [5,34,43,48]. Estes novos adsorventes, a par com o desenvolvimento tecnológico das unidades, possibilitou o aparecimento de PSA's capazes de atingir recuperações mais elevadas, reduzindo significativamente os custos de operação. No entanto, na última década, devido à inflação no preço de mercado do lítio, estes adsorventes deixaram de ser economicamente viáveis, obrigando a um reajuste no mercado das unidades de PSA de oxigénio.

A Sysadvance, desde a sua origem, desenvolve e comercializa PSA's de oxigénio de várias dimensões e com purezas até 95 %, num só estágio. A par da Sysadvance, outras empresas comercializam unidades de PSA para produção de oxigénio a partir do ar, como por exemplo a Oxymat ou a Inmatec.

Um estudo de mercado aprofundado, permitiu concluir que a produção de oxigénio por PSA é uma tecnologia que se encontra em maturação, em parte devido às alterações introduzidas no mercado pela escalada do preço do lítio, que conduziu a uma necessária procura de adsorventes mais adequados. De acordo com o levantamento realizado, verifica-se que existe ainda uma

margem significativa para melhoria no desempenho das unidades PSA, nomeadamente no que diz respeito ao consumo energético (diretamente relacionado com a recuperação) e à produtividade do material usado. Por exemplo, as curvas de otimização que relacionam a pureza do oxigênio produzido com recuperação variam significativamente de fabricante para fabricante e, às vezes, de modelo para modelo - ver Figura 6.

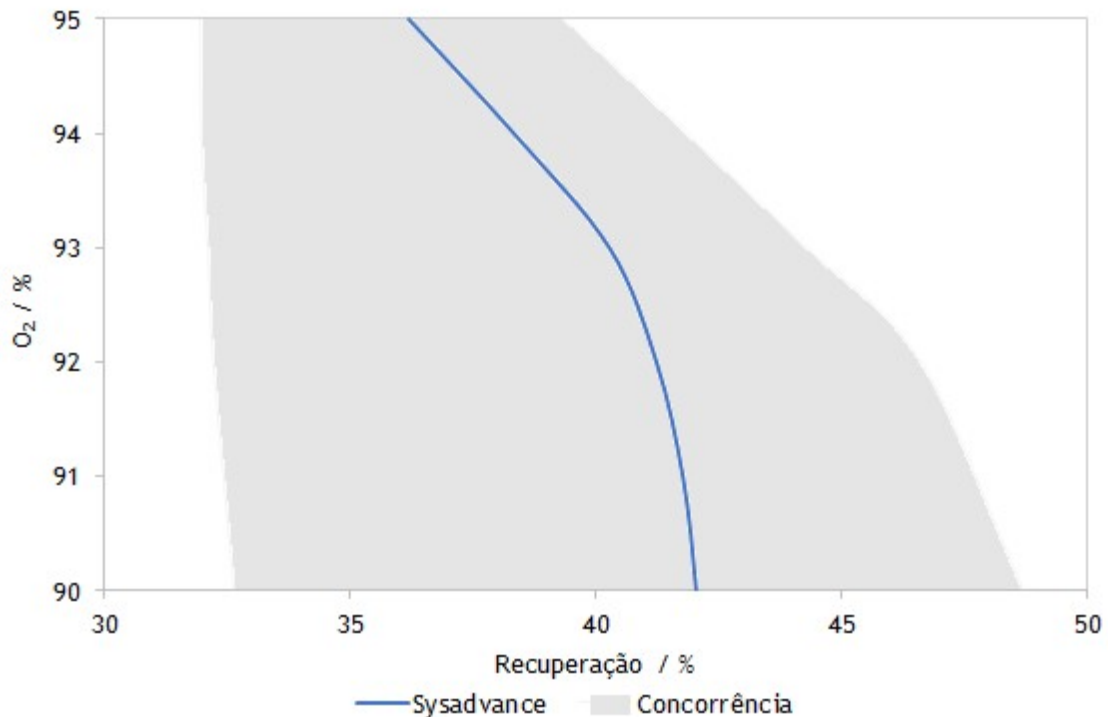


Figura 6. Curvas de otimização de unidades PSA de oxigênio existentes no mercado (informação fornecida pela empresa).

Tendo em vista o melhoramento competitivo das unidades que desenvolve e comercializa, a Sysadvance pretende fazer um levantamento e sistematização da sua linha produtiva, avaliando a sua posição estratégica face às demais empresas. Ao fazê-lo, a Sysadvance pretende também melhorar o desempenho das unidades que fabrica, pelo recurso a materiais mais adequados a cada separação, ou introduzindo alterações processuais que tragam melhorias significativas.

2.6.2 Azoto

No início dos anos 70, o desenvolvimento e comercialização de CMS's conduziu a um avanço significativo na tecnologia PSA, ao permitir a produção de azoto a partir do ar [29,47,48,53]. Munzner et al. (1977) e Jüntgen et al. (1981) patentearam os primeiros processos de separação de azoto, obtendo purezas na ordem dos 99,9%, com uma recuperação acima dos 40 % [14].

Nos anos que se seguiram, a tecnologia evoluiu consideravelmente com o consumo energético das unidades a ser reduzido para metade e a produtividade a aumentar em cerca do dobro, resultando em unidades mais compactas [6,50]. Para tal contribuíram vários estudos, onde se avaliou o efeito das etapas de equalização, purga e retro-enchimento nos processos, assim como a otimização de tempos de ciclo, pressões de operação, velocidades de pressurização ou geometria das colunas [50-53]. Estes estudos, a par com o desenvolvimento de novos materiais, alavancaram a comercialização de PSA's de azoto capazes de purezas superiores a 99,999% [6,50]. Vários processos para separação e recuperação simultânea de azoto e oxigénio foram também patenteados [41].

A Sysadvance desenvolve e comercializa PSA's capazes de produzir correntes de azoto com concentrações até 99,9999 %. A par da Sysadvance, outras empresas comercializam unidades de PSA para produção de azoto a partir do ar, como por exemplo Imatec e a Pneumatech, no entanto, como é uma tecnologia bastante desenvolvida as diferenças que se encontram no mercado são apenas marginais - ver Figura 7. A liderança tecnológica que a Sysadvance apresenta nas suas unidades, relativamente às unidades das demais empresas concorrentes, só é possível fruto do esforço de inovação e desenvolvimento que a empresa investe na melhoria dos seus produtos, por exemplo, aportando melhorias tecnológicas trazidas de outras áreas de separação nos seus produtos de referência.

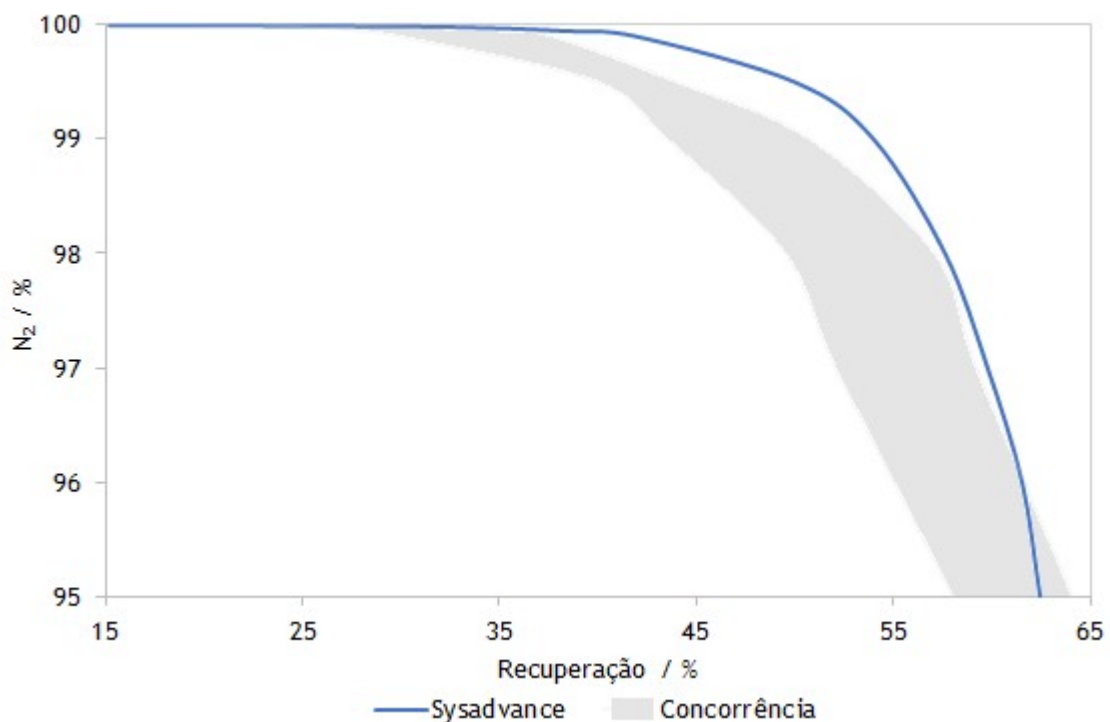


Figura 7. Curvas de otimização de unidades PSA de azoto existentes no mercado (informação fornecida pela empresa).

Uma das melhorias tecnológicas que a Sysadvance pretende estudar e introduzir nas suas unidades de purificação de azoto consiste na separação com recurso a múltiplas camadas de adsorvente. A técnica de PSA de multicamada (*layered* PSA ou LPSA, em inglês), surgiu em 1969, pelas mãos de Wagner e Lackawanna, que patentearam um PSA de hidrogénio com recurso a camadas de adsorventes diferentes (carvão ativado seguido de zeólito 5A) para alcançar a separação desejada [54]. Desde então, vários estudos foram realizados procurando otimizar a razão entre leitos, o número de camadas, e a ordem de colocação das mesmas, quase sempre associados à separação e purificação de hidrogénio, biometano, ou pré-tratamento do ar [51,55-64].

Neste trabalho, pretendeu-se estudar uma solução de configuração de um PSA multicamada para produção de azoto, com vista a maximizar o desempenho (recuperação, consumo energético e produtividade) das unidades desenvolvidas. Ademais, o levantamento e sistematização da linha produtiva foi também proposto para as unidades de azoto.

3 Materiais e Métodos

3.1 Unidades PSA em Estudo

O estudo e otimização dos ciclos produtivos, no âmbito desta tese, realizou-se com recurso a duas unidades PSA: uma à escala laboratorial (volume da coluna igual a 0,8 L; caudal até 0,1 m³·h⁻¹) e outra à escala protótipo (volume da coluna igual a 27 L; caudal até 1 m³·h⁻¹). Foram ainda realizados alguns testes numa unidade industrial capaz de produzir até 10 m³·h⁻¹ de oxigénio a 93 % (volume da coluna igual a 175 L).

Ambas as unidades se encontram equipadas com sensores de pressão (um afeto a cada coluna) e medidores de caudal (para aferir o caudal de entrada, de purga e de produto) que permitem monitorizar e registar a medição efetuada em tempo real. A concentração das correntes de alimentação e de produto foi medida com recurso a um espectrómetro de massa (AMETEK, *ProLine Dycor DM100M*).

As unidades PSA estudadas operam um ciclo de 6 etapas, como descritas previamente nas secções 2.3 e 2.4 do capítulo Contexto e Estado da Arte: (1) pressurização, (2) adsorção ou produção, (3) equalização, (4) retro-enchimento (RE), (5) despressurização e (6) despressurização com purga. A etapa de retro-enchimento foi suprimida na unidade protótipo e industrial, por motivos apresentados no próximo capítulo desta dissertação. As configurações de cada unidade estudada encontram-se esquematizadas nas Figuras 8 e 9, acompanhadas por fotografias das mesmas.

As especificações - adsorvente, aplicação e estudo realizado - relativas aos diferentes casos estudados em cada unidade PSA são apresentadas na Tabela 2. Por motivos de confidencialidade empresarial, o fabricante e o nome do adsorvente não são referidos, fazendo-se apenas referencia ao tipo de material e tamanho das partículas. A utilização de diferentes adsorventes para cada caso é justificada no próximo capítulo desta dissertação.

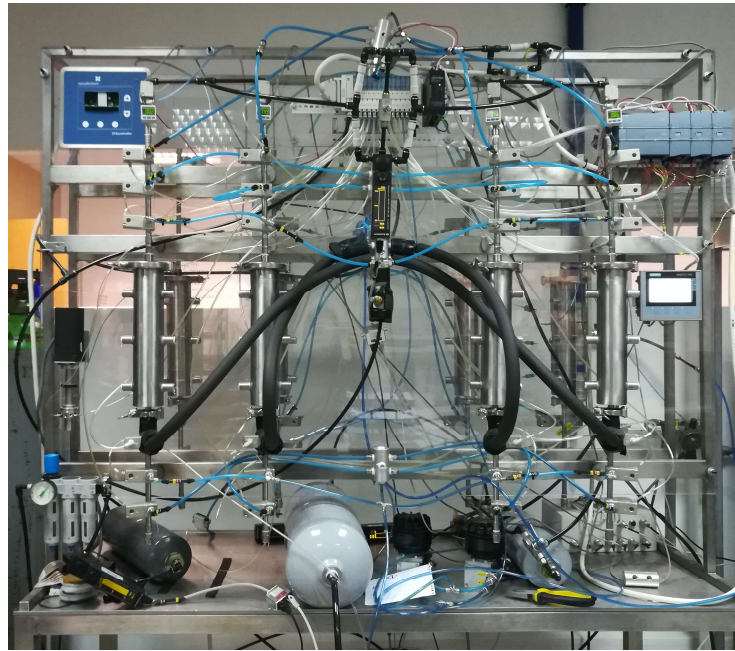
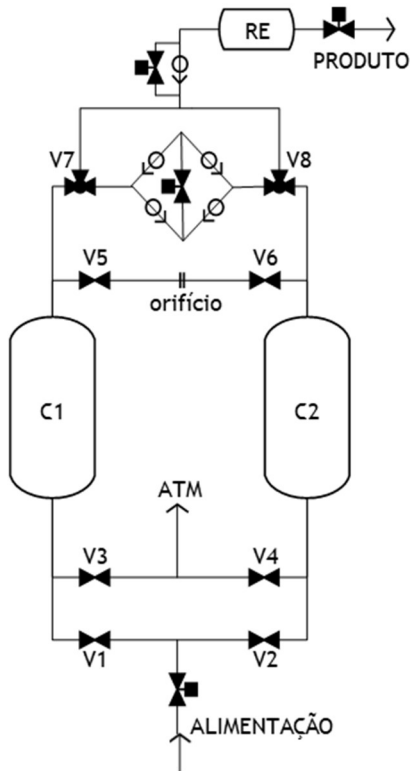


Figura 8. Configuração e fotografia da unidade PSA laboratorial.

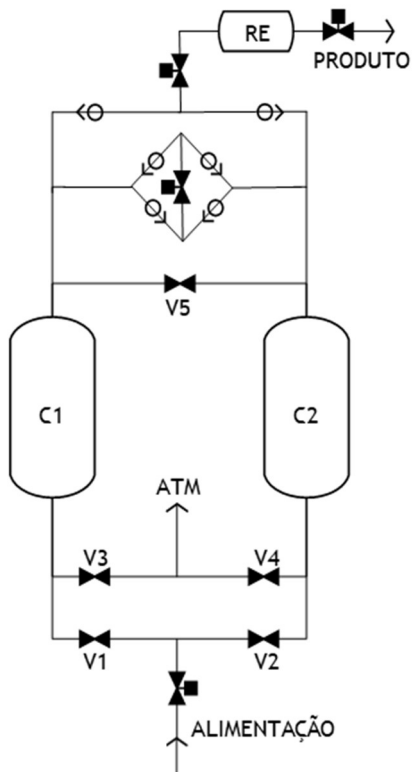


Figura 9. Configuração e fotografia da unidade PSA protótipo. Nota: a unidade industrial apresenta a mesma configuração.

Tabela 2. Casos estudados e respetivas especificações.

Unidade	Caso	Aplicação	Adsorvente	Estudo / Variáveis Estudadas	
Laboratorial	O2.Lab1	Oxigénio	Zeólito 13X (2,1 mm)		otimização experimental
	O2.Lab2	Oxigénio	Zeólito 13X (0,6 mm)	DOE	velocidade de pressurização tempo de produção caudal de purga caudal de retro-enchimento pressão alta de operação
	N2.Lab	Azoto	CMS		configuração multi-camada do leito de adsorvente
Protótipo	O2.Prot1	Oxigénio	Zeólito 13X (2,1 mm)		otimização experimental
	O2.Prot2	Oxigénio	Zeólito 13X (1,6 mm)		otimização experimental
	O2.Prot3	Oxigénio	Zeólito 13X (2,1 : 1,6 mm)		otimização experimental
	O2.Prot4	Oxigénio	Zeólito 13X (0,6 mm)	DOE	tempo de produção caudal de purga caudal de produto
Industrial	O2.Ind	Oxigénio	Zeólito 13X (2,1 mm)	DOE	velocidade de pressurização tempo de produção caudal de purga

3.2 Métodos de Sistematização

No âmbito do trabalho desenvolvido, foi primeiramente realizado um levantamento exaustivo, seguido de sistematização, das unidades PSA de azoto e oxigénio, desenvolvidas e assembladas na Sysadvance, durante os últimos anos. A sistematização incidiu na recolha de informação técnica de cada máquina (condições de fabrico, componentes, etc.), e particularmente das condições de otimização (ciclo operativo, caudais, pressões, etc.).

Por motivos de confidencialidade, os resultados deste levantamento não são apresentados, mas a sua realização permitiu-nos traçar um quadro geral da linha produtiva da empresa, e em última análise, definir o método de atuação para alcançar os objetivos desta tese - otimizar os ciclos produtivos dos PSA's de oxigénio e azoto - facultando informação prévia muito relevante.

3.3 Métodos Computacionais

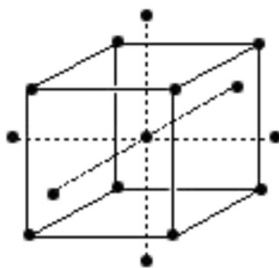
A otimização de um PSA é um processo complexo, devido à grande quantidade de variáveis de processo e o modo como influenciam o desempenho da unidade, medido através de variáveis de resposta como a pureza (fração molar, em percentagem, do composto a separar na corrente de produto), recuperação (razão, em percentagem, entre a quantidade de produto presente na corrente produzida e na corrente de alimentação) e produtividade (razão entre o caudal de produto e a massa de adsorvente necessária para realizar a separação). A própria relação entre as variáveis do processo (condições operatórias) e as variáveis dependentes destas (variáveis de resposta) pode ser complexa, e por isso, difícil de inferir e quantificar, dificultando ainda mais a tarefa da otimização. Assim sendo, e para este efeito, ganham particular relevo as ferramentas de otimização e análise estatística de experiências, como é o caso do *software JMP™ - The Statistical Discovery Software®*, usado no âmbito desta dissertação.

O JMP é um *software* de análise estatística de dados, que permite o desenho e planeamento de experiências (DoE) e a análise e otimização das mesmas recorrendo a uma metodologia de superfície de resposta (RSM) [7]. Este *software* permite avaliar a influência das condições operatórias no desempenho do PSA e conhecer as condições ótimas de operação do mesmo [65].

A metodologia de superfície de resposta permite explorar as relações entre fatores que afetam o processo e a resposta deste e, para tal, recorre a modelos preditivos para o planeamento de experiências e respetiva otimização [66]. No âmbito desta dissertação, os modelos utilizados foram os seguintes [7]:

- *Central Composite Design*: modelo fatorial ou fatorial fracionário que parte de pontos experimentais centrais, estimando os novos pontos a partir destes;
- *Box-Behnken Design*: modelo quadrático independente que não contém um modelo fatorial ou fatorial fracionário incorporado. Neste modelo os pontos experimentais estão nas arestas de um “cubo” espacial em volta do ponto central.

Central Composite Design



Box-Behnken Design

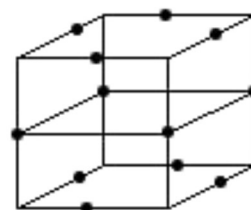


Figura 10. Representação gráfica dos modelos preditivos usados para o DoE (adaptado de [7]).

Consoante o modelo preditivo escolhido, é elaborada a tabela de experiências a realizar, indicando as condições operatórias a usar em cada uma delas, de acordo com as variáveis do processo definidas pelo utilizador e o intervalo de valores considerado. Desta forma, e para evitar um número exaustivo e incomportável de experiências, é importante fazer uma pré-seleção, tanto das variáveis de processo que se pretende estudar como dos seus valores-limite (intervalo de valores). Esta seleção foi feita a partir de uma série de experiências prévias e da sistematização de dados primeiramente realizada. Assim, entre as muitas variáveis estudadas, foram excluídas do desenho de experiências as que se verificaram ter menor influência no desempenho das unidades, assim como aquelas de que se tinha conhecimento prévio acerca do valor ótimo.

4 Resultados e Discussão

4.1 Levantamento e Sistematização

O levantamento e sistematização da informação técnica e das condições de otimização das unidades PSA de oxigénio e azoto, possibilitou a elaboração de um quadro geral de intervenção com vista à otimização dos ciclos produtivos e consequente aumento no desempenho das unidades desenvolvidas pela Sysadvance.

Como foi já aflorado, e tendo em vista o melhoramento competitivo das unidades que desenvolve, identificaram-se os seguintes campos de intervenção.

No caso dos PSA's de oxigénio,

- substituição dos adsorventes de lítio (LiX, LiLSX, etc.) por outros adequados, de elevado desempenho e baixo custo;
- redução do consumo energético das unidades industriais de média escala, pela seleção de adsorventes com propriedades mecânicas e cinéticas adequadas;
- otimização global dos ciclos produtivos e condições operatórias.

No caso dos PSA's de azoto,

- incremento geral no desempenho das unidades desenvolvidas pelo estudo de soluções de configuração de leito em múltiplas camadas de adsorventes.

4.2 Otimização PSA de Oxigénio

O desempenho de uma unidade PSA, qualquer que seja, depende em grande parte do adsorvente selecionado para realizar a separação. No caso da separação do oxigénio a partir do ar este deve apresentar uma razoável capacidade de adsorção ($> 1,3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para azoto @ 7 bar, 25 °C) e seletividade N_2/O_2 elevada ($> 1,8$ @ 7 bar, 25 °C) [67] - facto que favorece os zeólitos de lítio - mas há outros fatores que devem ser tidos em conta, como por exemplo, a resistência a contaminantes, a facilidade de regeneração, a resistência mecânica das partículas ou o tamanho destas.

4.2.1 O2.Lab1

Pretendeu-se inferir a influência do tamanho de partículas no desempenho dos PSA de oxigénio e para tal começou por se seleccionar um adsorvente comercial (zéolito 13X), com diâmetro de partículas (médio) de 2,1 mm, pelo qual a razão $d_{coluna}/d_{particula}$ é igual a 28,6.

Foram conduzidas várias experiências na unidade laboratorial empacotada com este adsorvente, com base nos conhecimentos adquiridos na sistematização das máquinas fabricadas, feita inicialmente. A pureza e recuperação de oxigénio na corrente de produto foram medidas para cada experiência realizada e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 11. De modo análogo foi calculado, para cada ponto, o valor da produtividade associado e os resultados obtidos são apresentados na Figura 12.

Os resultados obtidos experimentalmente são comparados com as curvas ótimas padrão, pelo que se verifica a existência de grandes desvios relativamente a estas.

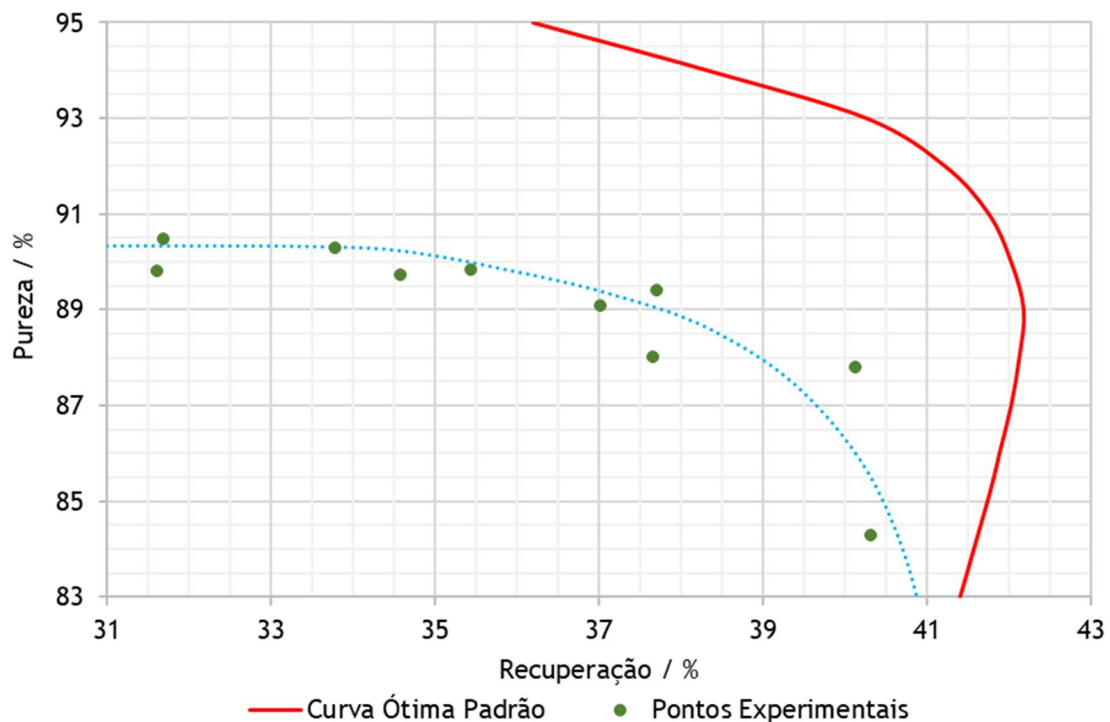


Figura 11. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da recuperação para as experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab1.

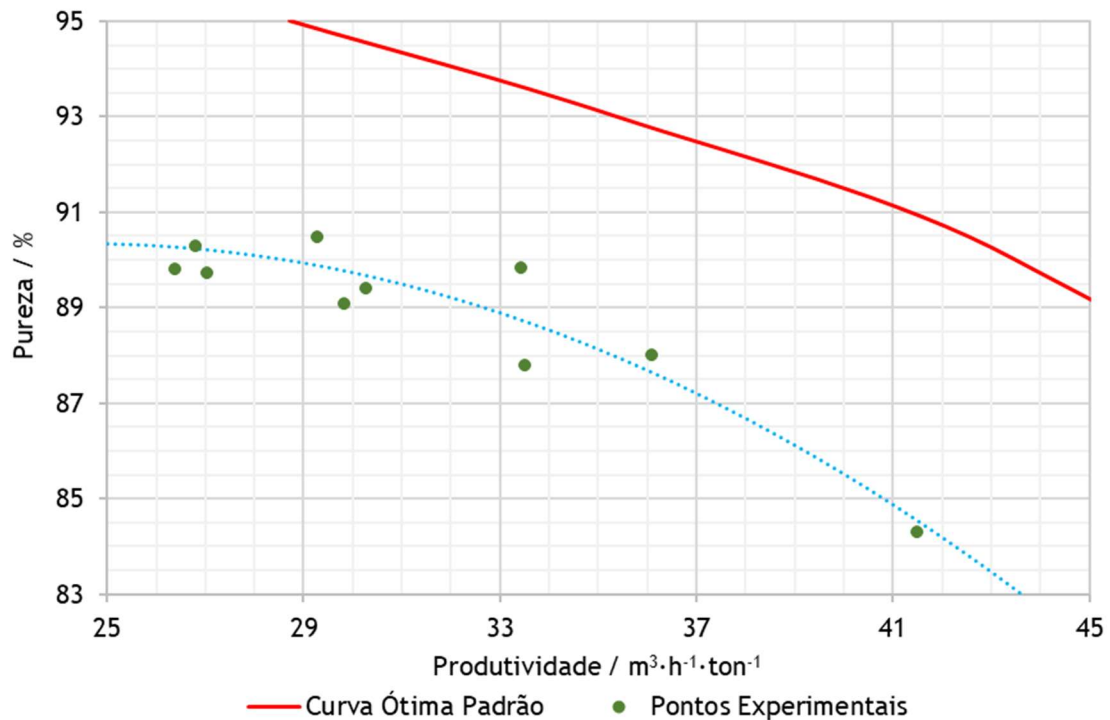


Figura 12. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da produtividade para as experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab1.

O valor de pureza máximo obtido foi de 90,5%, com uma recuperação de 31,7%; e o valor ótico, representando um compromisso entre a pureza e recuperação é, respetivamente, 90 %, e 35,5 %. Em ambos os casos a produtividade apresentada revelou-se bastante aquém do esperado apresentando valores inferiores a $34 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$.

4.2.2 O2.Lab2

Num segundo momento, selecionou-se um adsorvente com características adsorptivas similares, porém com partículas de tamanho inferior, $d = 0,6 \text{ mm}$, pelo qual a razão $d_{\text{coluna}}/d_{\text{particula}}$ é igual a 100.

Neste caso, procedeu-se à realização de um DoE para avaliar a influência das condições operatórias no desempenho da unidade. A escolha das variáveis a serem estudadas - velocidade de pressurização, caudal de purga, caudal de retro-enchimento, tempo de produção e pressão de operação - e dos respetivos intervalos de operação, foi feita com base em testes experimentais prévios, nomeadamente, a partir do caso já descrito. As variáveis velocidade de pressurização, caudal de purga e caudal de retro-enchimento são medidas através do valor do coeficiente de abertura da válvula de regulação; o tempo de produção medido em segundos, e a pressão de operação em bar. Todas as experiências foram realizadas com um caudal de

produto fixado, de forma à produtividade ser, aproximadamente, $47,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$. Na Tabela 3 estão listadas todas as experiências realizadas para o DoE, assim como os pontos ótimos obtidos, sugeridos pelo software, e validados experimentalmente.

Tabela 3. Experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab2.

Velocidade Pressurização (Coeficiente Abertura Válvula)	Caudal Purga	Caudal Retro-enchimento	Tempo Produção (s)	Pressão (bar)	Pureza (%)	Recuperação (%)
0	2	0	50	6	59,8	24,4
1	0	1	40	7	93,4	49,1
2	1	1	40	7	94,8	38,7
1	2	1	40	7	78,0	27,4
2	2	2	50	6	50,0	20,4
1	1	0	40	7	94,7	39,1
2	0	0	30	8	94,8	39,8
0	2	2	30	6	91,1	34,4
1	1	1	30	7	94,5	36,5
1	1	2	40	7	94,4	39,3
1	1	1	40	7	94,5	38,7
0	0	2	30	8	94,4	40,2
1	1	1	40	6	94,5	44,9
1	1	1	40	7	94,3	38,6
2	0	2	50	8	94,4	49,2
0	2	2	50	8	47,7	16,1
1	1	1	50	7	79,2	33,9
0	0	2	50	6	79,8	53,3
2	2	2	30	8	83,7	25,1
0	0	0	30	6	92,7	49,0
2	0	2	30	6	95,5	49,3
0	2	0	30	8	91,2	26,9
2	2	0	30	6	94,7	36,0
1	1	1	40	8	93,8	35,2
2	0	0	50	6	79,9	51,7
0	1	1	40	7	94,4	39,5
0	0	0	50	8	92,9	49,7
2	2	0	50	8	82,0	31,7
2	0	0	50	8	94,4	50,3
2	1	0	30	8	94,5	34,0
2	1	0	30	6	94,6	42,5
2	1	2	30	6	94,6	42,3
0	1	2	30	6	94,5	44,3
0	1	0	30	6	94,5	43,3
0	0	2	30	6	94,3	51,8
2	1	0	40	8	92,3	35,6
1	0	1	40	8	94,6	47,3
2	0	2	38	7,5	94,4	49,1
2	0,5	0	39	8	94,5	39,3

Por sua vez, a Figura 13 apresenta a pureza em função da recuperação obtida para cada experiência.

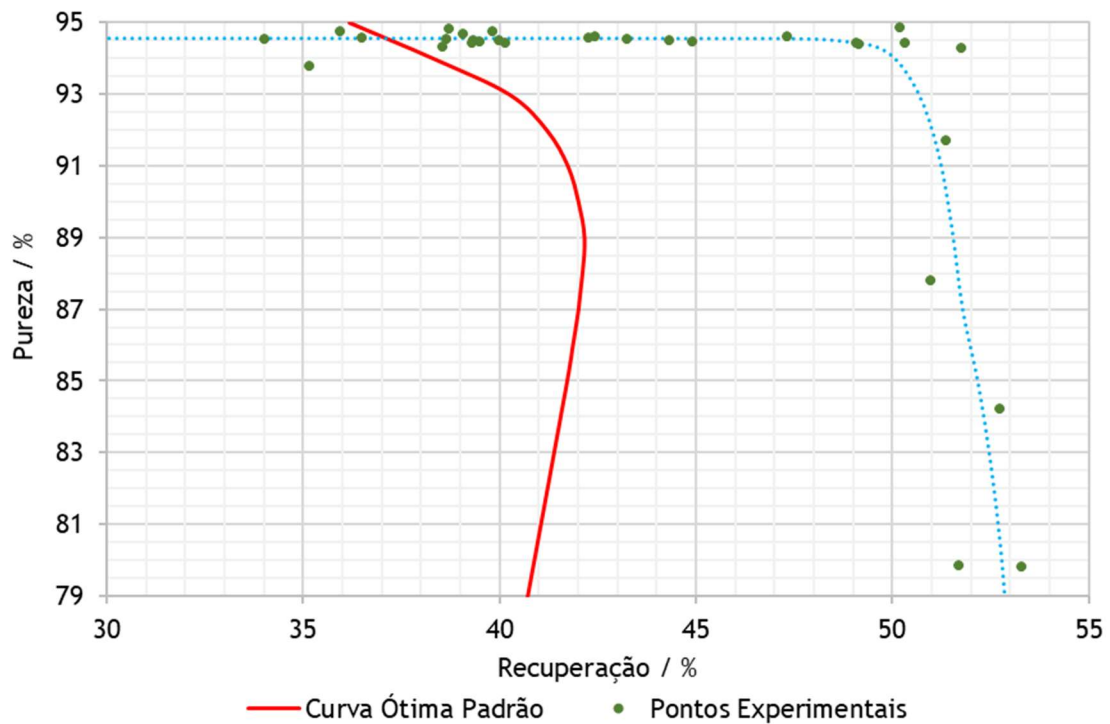


Figura 13. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da recuperação para as experiências realizadas no caso de estudo O2.Lab2.

Observando os resultados pode-se verificar que, ao invés do caso anterior, foi possível obter valores de pureza de produto superiores a 95 %, indicando um desempenho ótimo acima do esperado. O valor de pureza máximo obtido foi de 95,5 % de oxigênio, com uma recuperação de 49,3 %, para as seguintes condições: velocidade de pressurização = 2, caudal de purga = 0, caudal de retro-enchimento = 2, tempo de produção = 30 s, e pressão de operação = 6 bar.

De modo similar, pela análise dos resultados, é possível concluir que o tamanho de partículas de adsorvente tem um papel fundamental no desempenho das unidades PSA para separação de oxigênio, e que o tamanho médio das partículas deve ser proporcional ao diâmetro do leito. Tal fenómeno deve-se, provavelmente, ao facto de que, uma vez que as partículas de adsorvente apresentam estrutura microporosa por onde as moléculas de gás se difundem até serem adsorvidas, quanto maior for a partícula de adsorvente, maior será a sua área superficial e maior será a resistência à transferência de massa para o seu interior [68].

Pelo que foi dito, partículas de adsorvente maiores, fazem com que o tempo necessário para que se dê a difusão das moléculas até ao seu interior seja necessariamente maior, como se

pode verificar pelo perfil de concentração do gás dentro de uma partícula - ver Figura 14. Assim, no caso de unidades PSA mais pequenas, o gás circulando a velocidades na ordem dos $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, pode conseguir sair da coluna antes de se difundir completamente para o interior das partículas, desaproveitando grande parte dos sítios de adsorção.

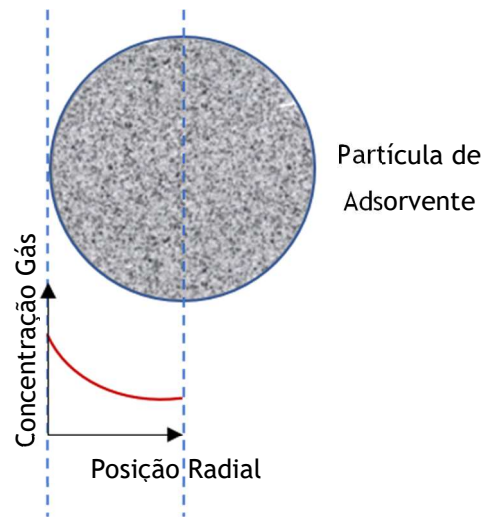


Figura 14. Perfil de concentração de gás dentro da partícula de adsorvente (adaptado de [68]).

Daqui também se infere a importância do papel desempenhado pela resistência à transferência de massa nos PSA's de oxigênio, e por inerência, a influência de variáveis como a velocidade de pressurização/despressurização, de equalização ou purga no desempenho das unidades - como se vê no perfil de pressão durante o ciclo de operação (Figura 15).

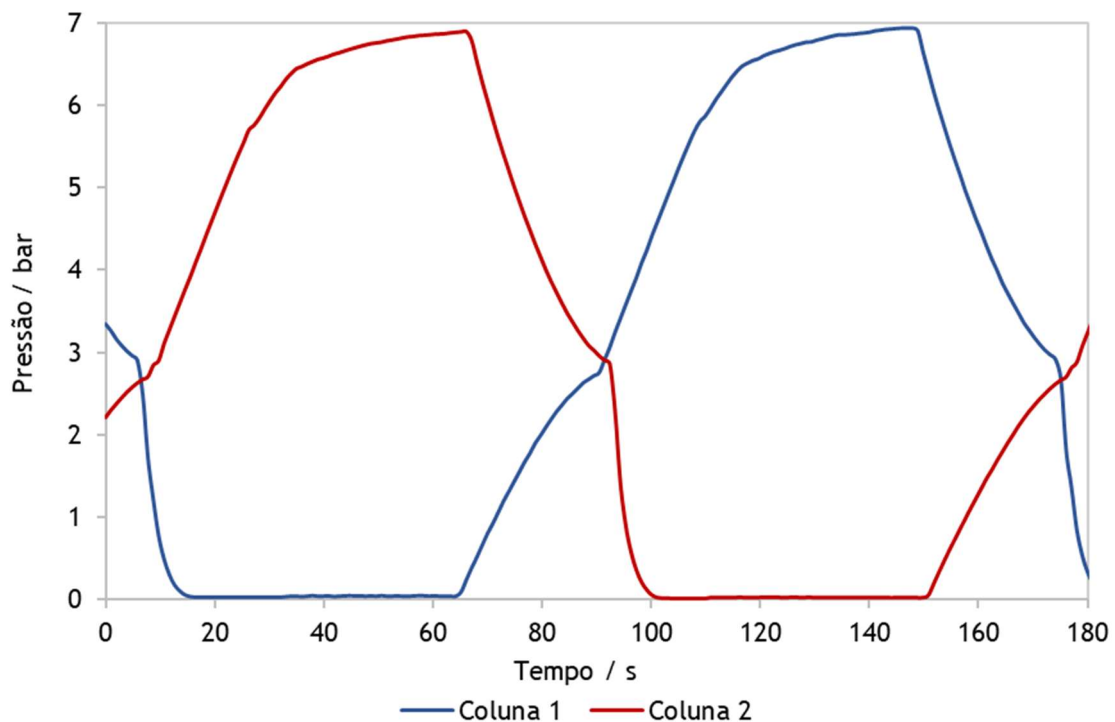


Figura 15. Perfil de pressão nas colunas durante o ciclo de operação.

Para inferir acerca da influência destas e doutras variáveis no desempenho da unidade PSA, recorreu-se à metodologia de superfície de resposta para analisar a informação resultante do DoE - ver Figura 16.

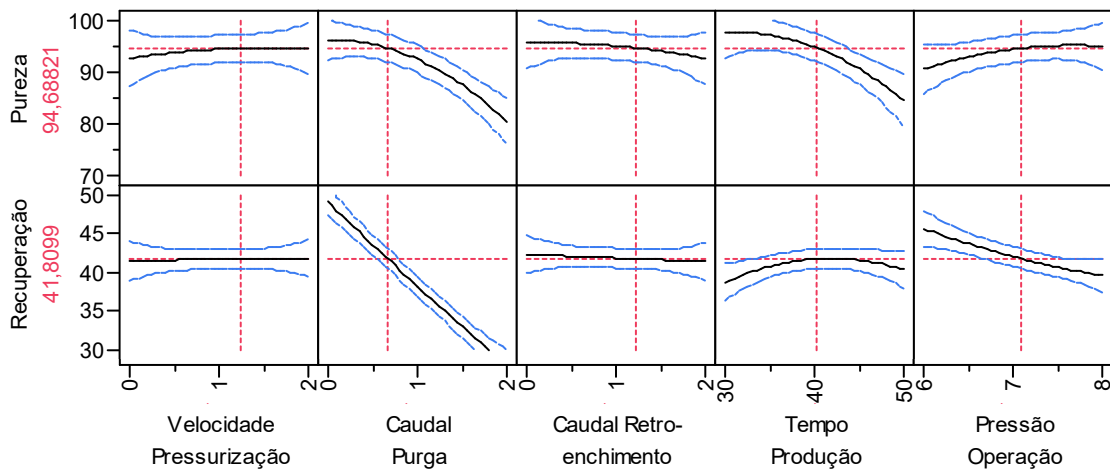


Figura 16. Influência das condições operatórias estudadas no desempenho da unidade PSA laboratorial no caso O2.Lab2.

Uma análise rápida aos resultados do DoE, permite-nos concluir que as variáveis que tem maior influência no desempenho da unidade, dentro do intervalo de valores considerado, são o tempo de produção e o caudal de purga. A purga da coluna que se encontra a regenerar é essencial para o bom desempenho de uma unidade PSA, pois arrasta os contaminantes para fora da coluna e prepara-a para a etapa de adsorção. No entanto, caudais de purga elevados levam a uma queda acentuada na recuperação de oxigénio no produto, uma vez que uma parte significativa do oxigénio produzido é usado para purgar a coluna que está a dessorver. Neste caso, é evidente a existência de um compromisso entre pureza e recuperação.

Relação similar entre pureza e recuperação pode ser depreendida da influência do tempo de produção nestas variáveis indicadoras de performance. O aumento do tempo de produção para lá do limite mínimo considerado leva a uma diminuição da pureza, pois a frente de concentração de azoto satura por completo o leito e irrompe pela coluna, contaminando o produto. Ao mesmo tempo, o aumento do tempo de produção leva a um aumento da recuperação, até um determinado ponto ótimo a rondar os 35 s, que se explica pelo facto da coluna ser melhor aproveitada e uma maior fração de oxigénio ser recolhida na corrente de produto. Ao mesmo tempo, este aumento está relacionado com a atenuação do efeito da pressurização inicial no caudal de alimentação. Para lá desse ponto ótimo a queda abrupta na pureza do produto tem consequências na recuperação.

A influência da pressão de operação no desempenho da unidade PSA é explicada pela existência de um ponto de pressão ótimo para o qual a seletividade N_2/O_2 é máxima, para lá do qual um

aumento na pressão alta de operação leva a uma queda na pureza e recuperação de oxigénio na corrente de produto.

As restantes variáveis - velocidade de pressurização e caudal de retro-enchimento - dentro dos limites estudados, não influenciam grandemente o desempenho da unidade. Fruto destes resultados optou-se, por exemplo, pela eliminação da etapa de retro-enchimento nos testes realizados na unidade piloto e industrial, algo que leva a uma significativa redução do custo de fabrico das máquinas (menos válvulas e menos reservatórios) e simplificação do processo.

4.2.3 O2.Protótipo

Após a realização de testes e conseqüente otimização na unidade PSA de laboratório, pretendeu-se validar as conclusões obtidas numa unidade à escala piloto. Começou por se realizar vários testes prévios fazendo uso de adsorventes (zeólito 13X) com tamanhos de partículas diferentes (2,1; 1,6; 0,6 mm) e também fazendo combinações entre eles.

Os resultados obtidos encontram-se listados na Tabela 4; esta apresenta os pontos ótimos para cada um dos casos estudados. Verifica-se, mais uma vez, a significativa influência do tamanho de partículas de adsorvente no desempenho do PSA.

Tabela 4. Resultados experimentais dos testes realizados na unidade protótipo com adsorventes de tamanhos diferentes.

Caso	Diâmetro Adsorvente (mm)	$d_{coluna} / d_{particula}$	Pureza (%)	Recuperação (%)	Produtividade ($m^3 \cdot h^{-1} \cdot ton^{-1}$)
O2.Prot1	2,1	97,6	90,2	28,8	33,3
O2.Prot2	1,6	128,1	94,5	37,5	35,7
O2.Prot3	2,1 : 1,6	-	93,7	34,3	33,3
O2.Prot4	0,6	341,7	95,2	38,4	51,0

A diminuição do tamanho de partículas de adsorvente resulta num significativo aumento do desempenho do PSA, obtendo-se, por exemplo, 95,2 % de pureza com 38,4 % de recuperação de oxigénio na corrente de produto quando se usa o zeólito que apresenta partículas de menor dimensão (0,6 mm). Também neste caso, a produtividade é máxima, apresentando um valor na ordem dos $51 m^3 \cdot h^{-1} \cdot ton^{-1}$.

De realçar o caso O2.Prot3 estudado, em que as colunas de adsorção foram cheias com uma mistura equitativa dos adsorventes de tamanho 2,1 e 1,6 mm, numa primeira e segunda camadas, respetivamente. Verificou-se, neste caso, que os resultados obtidos usando duas camadas de adsorvente de tamanhos diferentes (93,7 % de pureza com uma recuperação de 34,3 %), encontram-se a meio caminho entre o que se obteve usando separadamente cada um desses adsorventes (90,2 % O₂ com recuperação de 28,8 % e 94,5 % O₂ com recuperação de 37,5 %).

Embora, como se verificou, seja possível obter melhores desempenhos no PSA de oxigénio, com adsorventes com partículas de menor dimensão, é preciso ter em conta outros fatores, como a perda de carga no leito ou a resistência mecânica das partículas aquando da seleção do adsorvente adequado à separação. Adsorventes com partículas menores resultam normalmente em perdas de carga maiores ao longo da coluna e também em abrasão e destruição parcial ou completa do leito (durante operação cíclica) se a resistência mecânica das partículas for menor.

Para a realização de um DoE, foi escolhido o adsorvente de tamanho de partícula menor (caso O2.Prot4) por ser o caso onde se observou melhor desempenho do PSA. As variáveis selecionadas para otimização foram escolhidas com base nas experiências e otimização realizada na unidade laboratorial: tempo de produção, caudal de purga e caudal de produto.

Os resultados obtidos no DoE foram organizados - como mostra a Figura 17 - por gamas de produtividade e comparados com a curva ótima padrão. Analisando a tendência do gráfico, pode-se verificar que associado a purezas elevadas estão valores de recuperação e produtividade menores, e vice-versa. A procura por purezas na ordem dos 95 %, tem óbvias consequências ao nível da produtividade e recuperação dos PSA's, pelo que na otimização de uma qualquer unidade, um bom compromisso entre pureza, recuperação e produtividade deve ser alcançado. Verificou-se também que para valores de pureza na ordem dos 86 - 90 %, igual compromisso entre produtividade e recuperação deve ser estabelecido, uma vez que valores mais altos de recuperação são acompanhados do efeito oposto na produtividade, e vice-versa.

Relativamente ao desempenho da unidade em termos de produtividade (Figura 18), os resultados foram organizados por gamas de recuperação e comparados com a curva ótima padrão. Mais uma vez, usando adsorvente de tamanho adequado, 0,6 mm, a produtividade obtida mostrou-se bastante superior à esperada, em toda a gama de purezas. Tal como ilustrado na Figura 17, e discutido na sua análise, purezas de oxigénio mais elevadas tem como resultado valores de produtividade e recuperação mais baixos. De modo análogo, para uma gama de purezas de produto na ordem dos 86 - 90 %, um compromisso semelhante deve ser alcançado entre recuperação e produtividade, uma vez que valores mais elevados de um implicam valores menos interessantes do outro, e vice-versa.

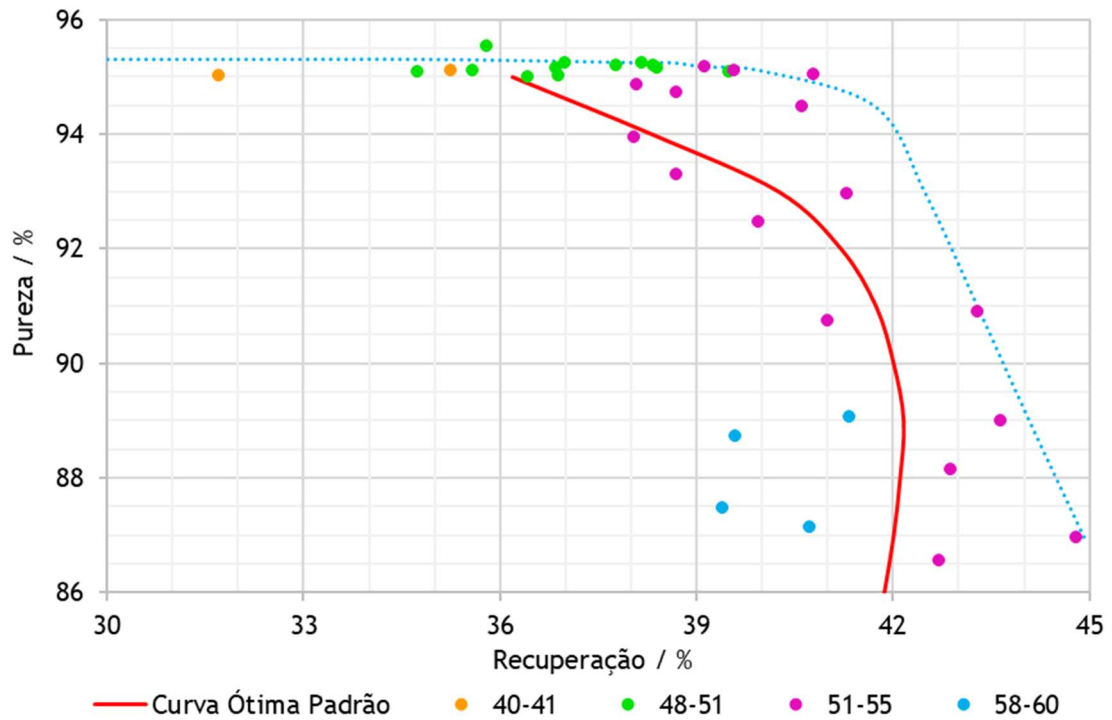


Figura 17. Representação gráfica da pureza de oxigênio em função da recuperação para as experiências realizadas na unidade PSA protótipo no caso O2.Prot4. As diferentes gamas de produtividade obtidas, em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$, estão representadas com cores diferentes.

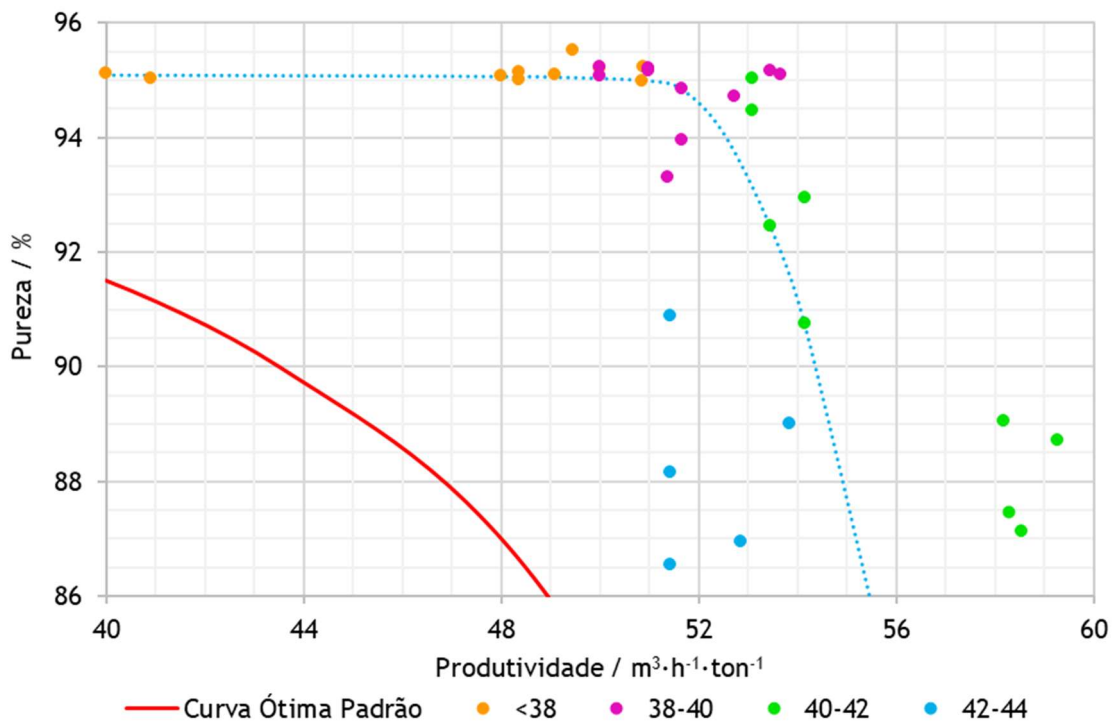


Figura 18. Representação gráfica da pureza de oxigênio em função da produtividade para as experiências realizadas na unidade PSA protótipo no caso O2.Prot4. As diferentes gamas de recuperação obtidas, em %, estão representadas com cores diferentes.

Estes resultados permitiram evidenciar o compromisso entre os fatores de desempenho do processo (pureza, recuperação e produtividade), indicando que o processo de otimização de uma unidade PSA é sempre um processo dinâmico que implica uma decisão por um compromisso razoável entre estes indicadores. Neste ponto, faz-se, por exemplo, referência a um valor ótimo de compromisso onde se obtém 95 % de pureza, com 40,5 % de recuperação e produtividade de $53 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$.

A informação resultante do DoE, relativa à influência das variáveis estudadas no desempenho da unidade, encontra-se na Figura 19.

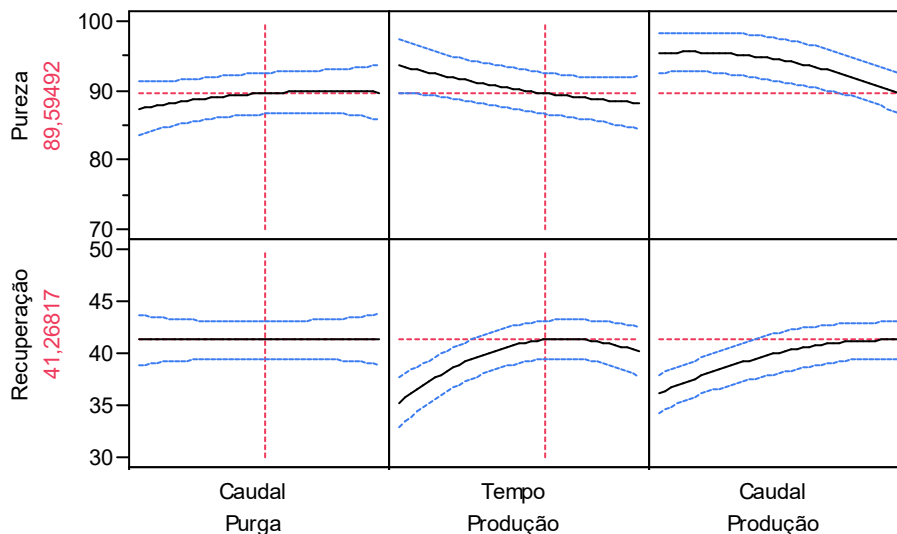


Figura 19. Influência das condições operatórias estudadas no desempenho da unidade PSA protótipo no caso O2.Prot4 (por motivos de confidencialidade os limites das variáveis estudadas não podem ser explicitados).

Como se pode ver pela análise da Figura 19, o caudal de produto é a variável com maior influência tanto na pureza como na recuperação do PSA. O aumento do caudal de produto, como esperado, tem consequência na diminuição da pureza do produto, ao mesmo tempo que é responsável pelo aumento da recuperação.

Aliás, os resultados obtidos aqui são muito similares aos obtidos no laboratório, como seria de esperar, validando assim o fator de escala. O aumento no tempo de produção resulta numa diminuição acentuada da pureza de oxigénio do produto, mas ao mesmo tempo num aumento significativo da recuperação até à existência de um máximo, para lá do qual a percentagem de oxigénio recuperado começa a decrescer. A explicação para esta tendência foi já descrita em secção anterior, na análise dos resultados do DoE feito para a unidade de laboratório.

A importância do caudal de purga no desempenho do PSA e o seu efeito nas variáveis pureza e recuperação já foi descrito anteriormente, no entanto aqui nota-se mais evidente a necessidade

do uso de uma purga maior para alcançar concentrações de oxigénio no produto superiores a 90 %. Tal facto, deve-se ao aumento considerável do tamanho das colunas, que resulta numa maior quantidade de adsorvente a regenerar e, portanto, que requer um caudal de purga proporcionalmente adequado.

4.2.4 O₂.Industrial

Após a realização de testes e consequente otimização da unidade PSA protótipo, pretendeu-se validar as conclusões obtidas numa unidade industrial (escala real). Usou-se um adsorvente (zeólito 13X) com diâmetro de partículas (médio) de 2,1 mm, pelo que a razão $d_{coluna}/d_{particula}$ é igual a 182,9.

Procedeu-se à realização de um DoE para avaliar a influência da velocidade de pressurização, tempo de produção e caudal de purga no desempenho do processo. A escolha das variáveis a serem estudadas e dos respetivos intervalos de operação, foi feita com base nos testes experimentais realizados nas unidades laboratorial e protótipo, e em dados de operação prévios fornecidos pelo documento de produção da máquina. Todas as experiências foram realizadas com um caudal de produto fixado, de forma à produtividade ser, aproximadamente, $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$. A Figura 20 apresenta a pureza em função da recuperação obtida para cada experiência.

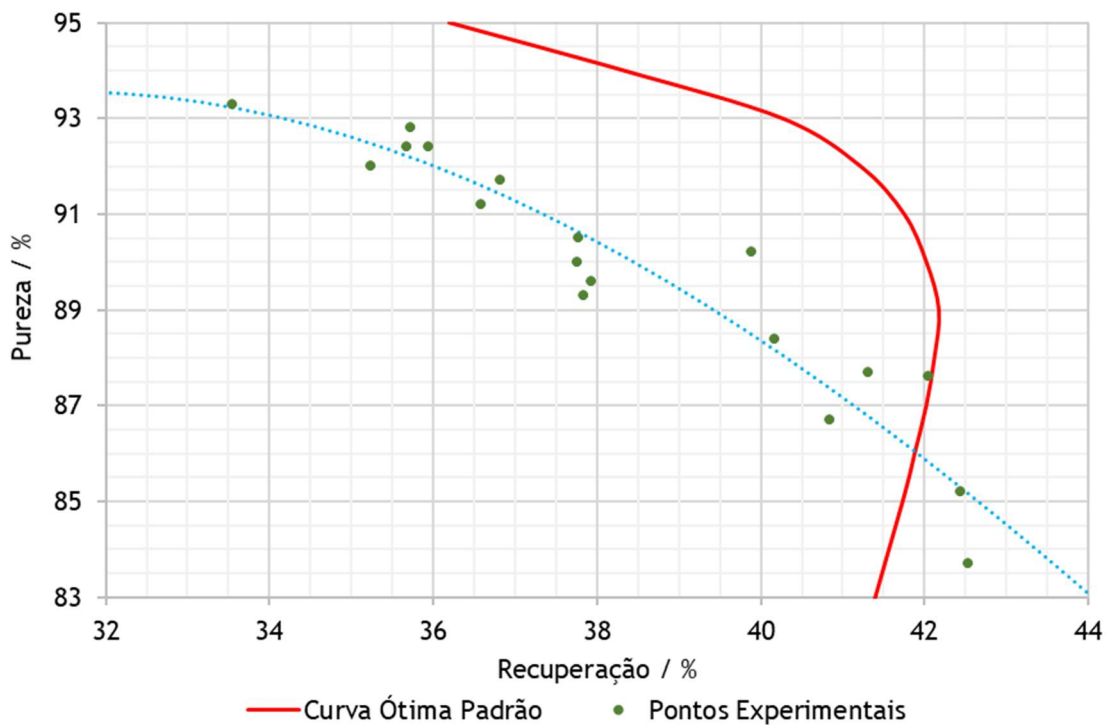


Figura 20. Representação gráfica da pureza de oxigénio em função da recuperação para as experiências realizadas na unidade PSA industrial.

Observando os resultados de desempenho (Figura 20) verifica-se a existência de desvios significativos entre os pontos experimentais e a curva ótima padrão, principalmente para purezas acima de 87 %. É ainda de salientar que, tendo em conta a produtividade fixada, a unidade industrial aparenta estar limitada a uma pureza máxima de 93,3 % (ponto ótimo indicado pelo DoE e validado experimentalmente).

A informação resultante do DoE, relativa à influência das variáveis estudadas no desempenho da unidade, encontra-se na Figura 21.

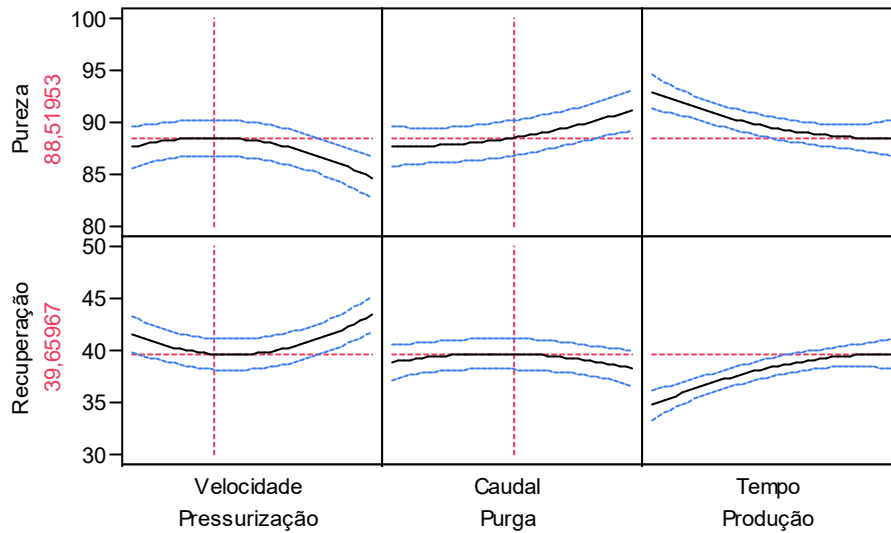


Figura 21. Influência das condições operatórias estudadas no desempenho da unidade PSA industrial (por motivos de confidencialidade os limites das variáveis estudadas não podem ser explicitados).

O tempo de produção é a variável que mais significativamente influencia o desempenho da unidade. O aumento no tempo de produção resulta numa diminuição acentuada da pureza de oxigénio do produto, acompanhada de um progressivo aumento da recuperação. Mais uma vez se verifica aqui o compromisso necessário entre pureza e recuperação aquando do processo de otimização.

No que toca à variável da velocidade de pressurização, a pureza aumenta e a recuperação diminui com o aumento da velocidade de pressurização, existindo um dado ponto (ponto ótimo de pureza) para lá do qual, um o incremento nesta variável significa um decréscimo significativo na pureza e um aumento na recuperação. Verifica-se mais uma vez um compromisso entre a pureza e a recuperação do processo.

Tendo em conta os resultados da otimização, e com o objetivo de melhorar o desempenho da unidade, atingindo valores de pureza e recuperação mais elevados, procedeu-se a uma substituição parcial do leito (aproximadamente 1/3) da unidade PSA por adsorvente de tamanho

de 1,6 mm. Após esta alteração, a unidade apresentou valores de desempenho melhores que no caso anterior, atingindo purezas acima dos 94 %.

Na Tabela 5 encontram-se tabelados vários valores indicativos do desempenho da unidade, nas duas configurações testadas, sendo que o máximo alcançado, 94,5 % de pureza com 39,4 % de recuperação, foi conseguido usando um leito composto de adsorvente dos tamanhos 2,1 e 1,6 mm na proporção de 2:1. Verifica-se também, que com esta nova configuração, em que se faz uso de uma camada de adsorvente com diâmetro de partículas de menor dimensão, é possível ainda obter valores de pureza de 94 %, com uma recuperação de 51 %, para uma produtividade de $49 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$.

Tabela 5. Valores de desempenho da unidade PSA industrial.

Caso	Diâmetro Adsorvente (mm)	Pureza (%)	Recuperação (%)	Produtividade ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$)
Folha Produção Máquina	2,1	93,3	33,7	33,1
Ótimo DoE	2,1	93,3	33,7	34,6
Novo Configuração de Adsorventes	2,1 : 1,6	93,9	50,8	48,8
	(proporção 2:1)	94,5	39,4	34,2

4.3 Estudo de PSA Multicamada de Azoto

O estudo do desempenho operativo de um PSA de azoto é uma tarefa difícil, em grande parte por causa do elevado grau de maturação da tecnologia e da saturação do mercado. Possíveis avanços tecnológicos nesta área estão muito dependentes da descoberta de materiais mais seletivos ou de componentes que possibilitem melhor desempenho das máquinas, nomeadamente no que toca ao consumo energético.

No âmbito deste trabalho pretendeu-se estudar uma solução de configuração de PSA em multicamada para produção de azoto. O uso, no leito de adsorção, de adsorventes diferentes com propriedades distintas, convenientemente separados em multicamadas, pode trazer vantagens à separação, pelo facto de o próprio PSA ser um processo dinâmico, onde a mistura a separar em cada secção da coluna é diferente da anterior. À medida que a frente de concentração avança na coluna, a fração molar do composto leve na fase inter-particular é maior (os componentes mais pesados vão sendo adsorvidos), e a separação torna-se cada vez mais “fina”, pela ausência quase completa dos componentes mais pesados. Como consequência, as condições a que é sujeito o adsorvente da primeira “secção” do leito é completamente

diferente das condições a que é sujeito o adsorvente da última “secção”: o tipo de separação que devem realizar é diferente e como tal, a combinação de adsorventes com propriedades diferentes, apropriados a cada “separação”, pode ser mais vantajosa do que o uso de cada um dos mesmos individualmente.

Com este pressuposto estudou-se uma configuração de operação do PSA de laboratório, fazendo uso de três adsorventes CMS com propriedades distintas, empacotados em camadas iguais. Os resultados obtidos nesta configuração de PSA multicamada foram comparados com os resultados obtidos por qualquer das configurações monocamada.

Os resultados das experiências realizadas encontram-se representados nas Figuras 22 e 23. A análise das figuras permite concluir que a configuração em 3 camadas (LPSA) apresenta um melhor desempenho (pureza, recuperação e produtividade) que qualquer das soluções usando um leito empacotado com cada um dos adsorventes separadamente.

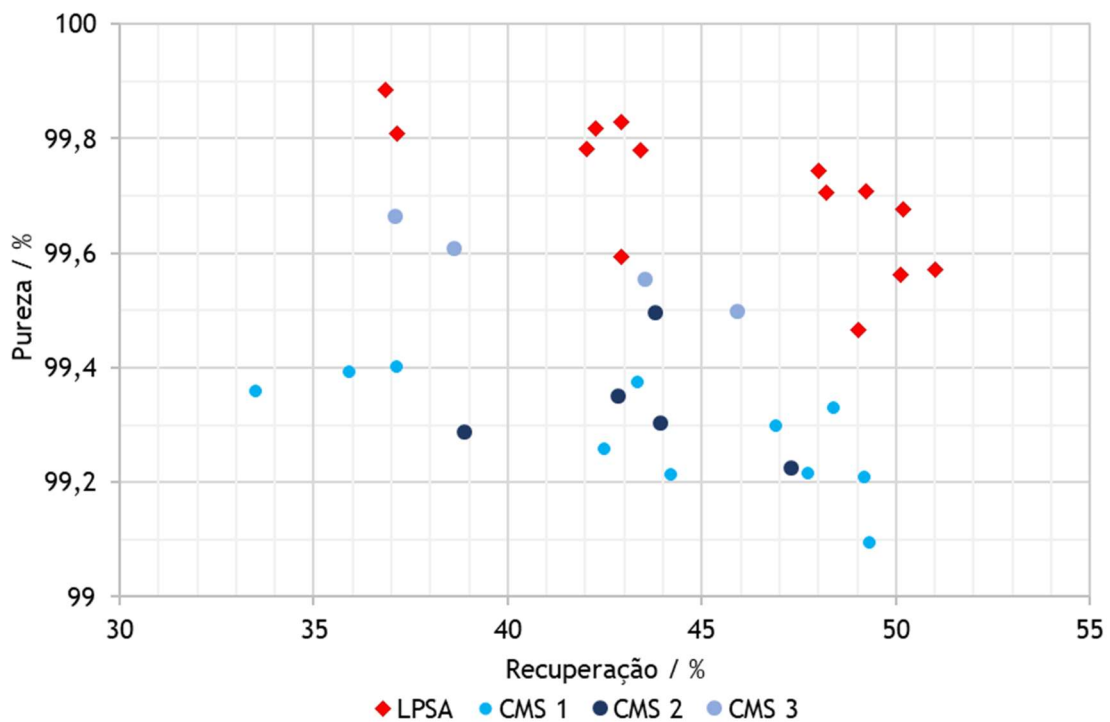


Figura 22. Representação gráfica da pureza de azoto em função da recuperação para as experiências realizadas na unidade PSA laboratorial.

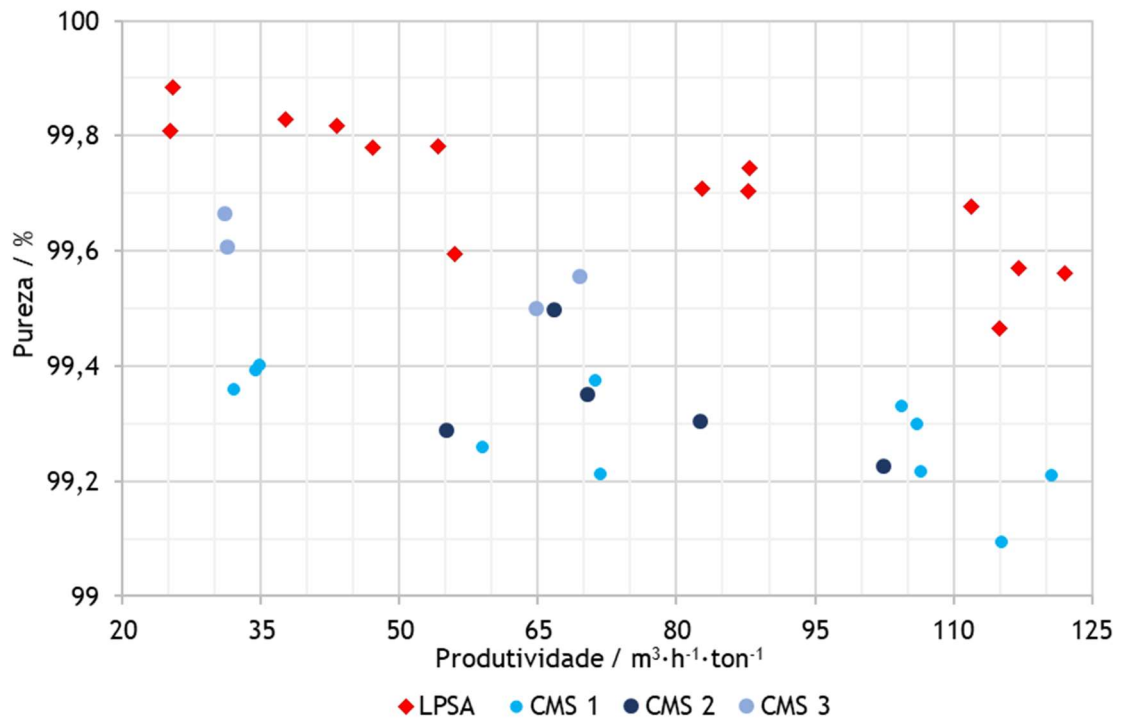


Figura 23. Representação gráfica da pureza de azoto em função da produtividade para as experiências realizadas na unidade PSA laboratorial.

5 Conclusões

As unidades PSA para produção de oxigênio e azoto a partir do ar constituem o maior segmento de aplicação desta tecnologia e são ao mesmo tempo os produtos-referência da Sysadvance. A liderança tecnológica e competitividade que a Sysadvance apresenta nas unidades que produz, só é possível a partir do trabalho de inovação e desenvolvimento que a empresa investe para melhorar os seus produtos.

Esta dissertação é expressão deste trabalho, pelo que começou por incidir no levantamento e sistematização da linha produtiva e das condições de otimização das unidades de oxigênio e azoto, a fim de introduzir melhorias no desenvolvimento e otimização destas unidades PSA.

O desempenho de uma unidade PSA, seja de oxigênio ou azoto, depende significativamente do adsorvente usado na separação. Na seleção do adsorvente apropriado devem ser tidos em conta vários fatores como a capacidade de adsorção, seletividade, facilidade de regeneração, resistência mecânica e tamanho de partículas.

Este trabalho incidiu no estudo da importância do tamanho das partículas de adsorvente no desempenho das unidades PSA para produção de oxigênio. Conduziram-se vários testes numa unidade à escala laboratorial e numa unidade à escala protótipo, onde se testaram adsorventes de propriedades adsorptivas similares, mas diâmetros de partículas diferentes - 2,1; 1,6 e 0,6 mm. Concluiu-se que o tamanho das partículas influencia significativamente o desempenho do PSA, e que o tamanho médio destas deve ser proporcional ao diâmetro do leito. A resistência à transferência de massa, maior nos casos em que as partículas são maiores, não deve ser o único fator tido em conta, mas sugere uma atenção especial na otimização de outras variáveis de processo como a velocidade de pressurização/despressurização, a velocidade de equalização e o tempo de produção.

As otimizações realizadas contaram com o recurso a DoE's para investigar o efeito destas e de outras variáveis determinantes no desempenho das unidades PSA de oxigênio. Concluiu-se que o tempo e caudal de produção, assim como o caudal de purga são as variáveis que mais influenciam a pureza e recuperação das unidades. O aumento do tempo e caudal de produto levam à diminuição da pureza e aumento da recuperação, e vice-versa. Por sua vez, o aumento do caudal de purga até certo ponto faz aumentar a pureza do produto, no entanto resulta na diminuição da recuperação. As restantes variáveis, dentro dos limites estudados, não apresentaram grande influência no desempenho da unidade.

Os resultados alcançados nos testes e otimização das unidades PSA laboratorial e protótipo foram de seguida validados numa unidade à escala industrial, onde se conseguiu um significativo incremento da performance da unidade - 94 % de pureza de O₂, com 51 % de recuperação, e

produtividade de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$ - pela substituição de apenas 1/3 do leito por um adsorvente com menor tamanho de partículas.

Estudou-se também uma solução de configuração multicamada (LPSA) para um PSA de azoto com vista ao aumento do desempenho. Realizaram-se testes na unidade PSA de laboratório onde se empacotaram, em sucessivas camadas iguais, três adsorventes CMS com propriedades distintas e conhecidas. Os ensaios realizados permitiram concluir que a solução PSA multicamada apresenta melhor desempenho - 99,8 % de pureza de N_2 , com 45 % de recuperação e $60 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ton}^{-1}$ - do que qualquer uma das soluções monocamada onde se usa isoladamente cada um dos adsorventes.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

A presente dissertação pretendia alcançar os seguintes objetivos:

- Levantamento e sistematização da linha produtiva das unidades PSA de oxigénio e azoto fabricadas pela empresa;
- Estudo e otimização de ciclos produtivos com recurso às ferramentas de desenho de experiências (DoE) e análise fatorial;
- Estudo de materiais adsorventes adequados a cada separação.

Todos os objetivos definidos foram cumpridos, embora não sejam aqui apresentados concretamente os resultados enunciados no primeiro ponto por motivos de confidencialidade.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A tarefa de otimização de uma unidade PSA é um trabalho complexo e moroso, devido à quantidade de variáveis que influem no processo e determinam o seu desempenho. Embora essa tarefa possa ser simplificada pelo recurso a ferramentas como o *software* JMP, é de todo impossível estudar o efeito de todas as variáveis de que depende um PSA. Escolhas devem ser feitas, nomeadamente no que toca às variáveis a estudar e aos seus limites, pelo que o exercício de otimização nunca está completo ou acabado. Na realização deste trabalho, fruto do escasso tempo de que dispunha, a autora lidou com a necessidade de afunilar o estudo de otimização a um determinado conjunto de variáveis operatórias em detrimento de outras, com a consciência de que a decisão sobre quais as variáveis a fixar interferiria no processo de otimização e nos resultados obtidos.

Ao mesmo tempo, e fruto da escassez de tempo, o estudo da configuração em multicamada de um PSA de azoto, teve que ser muito abreviado e não pode ser convenientemente explorado. Sugere-se que este trabalho possa ser continuado na empresa, onde poderão ser estudados outros adsorventes ou a razão de proporção destes no leito de adsorção, a fim de alcançar uma configuração otimizada que maximize o desempenho dos PSA's de azoto produzidos.

6.3 Apreciação Final

Todo o trabalho desenvolvido pela autora no âmbito desta dissertação foi bastante enriquecedor e desafiante, permitindo o contacto com uma realidade muito diferente da realidade académica, que proporcionou um crescimento enorme a nível profissional e também pessoal.

A autora trabalhou com o *software* JMP para a otimização das unidades de PSA para produção de oxigénio, e apesar de não ter qualquer tipo de contacto prévio com este *software* não apresentou grandes dificuldades na aprendizagem de utilização do mesmo, reconhecendo a grande utilidade deste para planear e interpretar resultados experimentais.

A autora considera que no final deste trabalho apresenta um vasto conhecimento sobre a tecnologia PSA, mais concretamente na separação de oxigénio e azoto a partir do ar, e que esse conhecimento (e a presente dissertação) também contribuiu para melhoria do desempenho das unidades fabricadas pela Sysadvance.

7 Referências

1. Grande, C., Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. ISRN Chem. Eng., vol. 2012, pp. 1-13, 2012.
2. Waldron, W., Sircar, S., Parametric study of a pressure swing adsorption process. Kluwer Acad. Publ., vol. 6, no. 2, pp. 179-188, 2000.
3. Sircar, S., Pressure swing adsorption. Ind. Eng. Chem. Res., pp. 1389-1392, 2002.
4. Haruna, K., et al., Development of PSA Gas Separation Technology to Reduce Greenhouse Effect. pp. 1-9, 2005.
5. Mendes, A., et al., Oxygen separation from air by PSA: Modelling and experimental results Part I: Isothermal operation. *Sep. Purif. Technol.*, vol. 24, no. 1-2, pp. 173-188, 2001.
6. Ruthven, D., et al., *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publ. New York, 1994.
7. JMP™ - The Statistical Discovery Software®, www.jmp.com (Acedido: fevereiro 2018).
8. Sysadvance - Sistemas de Engenharia S.A., www.sysadvance.com (Acedido: fevereiro 2018).
9. Mofarahi, M., et al., Oxygen Separation from Air by Four-Bed Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009, 48, 5439-5444.
10. J. Mullhaupt et al., VPSA Process Using Adsorbent Materials. 2002.
11. Finlayson, D., Sharp, A., Improvements in or relating to the treatment of gaseous mixtures for the purpose of separating them into their components or enriching them with respect to one or more of their componentes. 1932.
12. Kahle, H., Adsorption. 1942.
13. Skarstrom, C., Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption. 1960.
14. Guérin de Montgareuil, P., et al., Process for separating a binary gaseous mixture by adsorption. 1964.
15. Yang, R., *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial College Press: London, 1987.
16. Berlin, N., Method for Providing an Oxygen-Enriched Environment. 1966.
17. Gauthier, W., et al., Oxygen Enrichment System for Medical Use. 1980.
18. Sircar, S., Preparation of High Purity Oxygen. 1988.
19. Jain, R., Pre-Purification of Air for Separation. 1980.
20. Baksh, M., et al., Vacuum Pressure Swing Adsorption Process and Enhanced Oxygen Recovery. 2002.
21. Winter, P., Pressure and Vacuum Swing Adsorption Separation Processes. 2015.
22. Kumar, R., Removal of Water and Carbon Dioxide from Atmospheric Air- 1987.

23. Haruna, K., et al., Process for Producing High Purity Oxygen Gas from Air. 1991.
24. Sircar, S., et al., Recovery of Methane from Land Fill Gas. 1988.
25. Golden, T., et al., Hydrogen purification. 1990.
26. Sircar, S., et al., Hydrogen Purification by Selective Adsorption. 1980.
27. Safdar, M., Baksh, A., Methods and Systems for Helium Recovery. US Patent 4,077,779, 2010.
28. Gaffney, T., Porous Solids for Air Separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1996, 1, 69-75.
29. Yang, R., Adsorbents. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons: New Jersey, USA, 2003.
30. Barrer, R., Zeolites and Clay Minerals and Sorbents and Molecular Sieves. Academic Press Inc.: London, 1978.
31. Joaquín, C., Present and Future Synthesis Challenges for Zeolites. *Chemical Engineering Journal*. 2010, 156, 236-242.
32. Rock, C., Apparatus and method for fractionating air and other gaseous mixtures. 1982.
33. Liow, J., Kenney, C., The backfill cycle of the pressure swing adsorption process. *AIChE J.*, vol. 36, no. 1, pp. 53-65, 1990.
34. Boniface, H., Ruthven, D., Selectivity of Some Zeolites for Adsorption of Atmospheric Gases. *Gas Sep. Purif.*, vol. 7, pp. 183-184, 1993.
35. Espitalier-Noel, P., Waste recycle pressure swing adsorption to enrich oxygen from air. University of Surrey, UK, 1988.
36. Ferreira, D., et al., Two-stage VPSA Using AgLiLSX Zeolite for Production 99.5+% Oxygen from Air. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, pp. 722-736, 2016.
37. Santos, J., Study of New Adsorbents and Operation Cycles for Medical PSA Units. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.
38. Ferreira, D., High-Purity Oxygen Production by VPSA. Universidade do Porto, 2016.
39. Fernandez, G., Kenney, C., Modelling of the pressure swing air separation process. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 38, p. 827, 1983.
40. Farooq, S. et al., Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, p. 2809, 1989.
41. Ruthven, D., Farooq, S., Air separation by pressure swing adsorption. *Gas Sep. Purif.*, vol. 4, p. 141, 1990.
42. Kayser, J., Knaebel, K., Pressure swing adsorption: development of an equilibrium theory for binary gas mixtures with nonlinear isotherms. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, p. 1, 1989.
43. Jee, J., et al., Three-Bed PVSA Process for High-Purity O₂ Generation from Ambient Air. *AIChE Journal*. 2005, 51, 2988-2999.

44. Budner, Z., et al., Study and Modelling of the Vacuum Swing Adsorption (VSA) Process Employed in the Production of Oxygen. *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, pp. 405-412, 1999.
45. Hayashi, S., et al., Dynamics of High Purity Oxygen PSA. *Gas Separation & Purification*. 1996, 10, 19-23.
46. Jee, J., Comparison of Vacuum Swing Adsorption Process for Air Separation Using Zeolite 10X and 13X. *Revue Roumaine de Chimie*. 2006, 51, 1095-1108.
47. Kim, M., et al., Parametric Study of Pressure Swing Adsorption Process To Purify Oxygen Using Carbon Molecular Sieve. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005, 44, 7208-7217.
48. Coe, C., Molecular Engineered Adsorbents for Air Separation. *Gas Sep. Technol.*, pp. 149-159, 1990.
49. Nagy J., Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials. *DecaGen*., 1998.
50. Lemcoff, N., Nitrogen separation from air by pressure swing adsorption. *Elsevier Sci. B*. V, vol. 120, pp. 347-370, 1998.
51. Shin, H., Knaebel, K., Pressure Swing Adsorption: An Experimental Study of Diffusion-Induced Separation. *AIChE J.*, vol. 34, no. 9, p. 2931, 1988.
52. Shirley, A., Lemcoff, N., High-Purity Nitrogen by Pressure-Swing Adsorption. *AIChE Journal*. 1997, 43, 419-424.
53. Schulte-Schulze-Berndt, A., Krabiell, K., Nitrogen Generation by Pressure Swing Adsorption Based on Carbon Molecular Sieves. *Gas Separation & Purification*. 1993, 7, 253-257.
54. Wagner, J., Lackawanna, N., Selective Adsorption Process. U.S. Patent 3,430,418, 1969.
55. Ribeiro, A., et al, A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 21, pp. 5258-5273, 2008.
56. Watson, C., et al., Multiple Zeolite Adsorbent Layers in Oxygen Separation. U.S. Patent 5,529,610, 1996.
57. Bárcia, P. et al., A.r.E. Octane Upgrading of C5/C6 Light Naphtha by Layered Pressure Swing Adsorption. *Energy & Fuels*. 2010, 24, 5116-5130.
58. Grande, C., et al., A.E. Separation Column and Pressure Swing Adsorption Process for Gas Purification. W.O. Patent 2008/072215, 2008.
59. Cavenati, S., et al., Layered Pressure Swing Adsorption for Methane Recovery from CH₄/CO₂/N₂ Streams. *Adsorption*. 2005, 11, 549-554.
60. Grande, C., Layered Vacuum Pressure-Swing Adsorption for Biogas Upgrading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, 46, 7844-7848.

61. Lü, Y., et al., Pressure-Swing Adsorption Using Layered Adsorbent Beds with Different Adsorption Properties: I—Results of Process Simulation. *Adsorption*. 2003, 9, 337-347.
62. Lü, Y., et al., Pressure-Swing Adsorption Using Layered Adsorbent Beds with Different Adsorption Properties: II—Experimental Investigation. *Adsorption*. 2005, 10, 267-275.
63. Sircar, S., Kratz, W.C. Removal of Water and Carbon Dioxide from Air. U.S. Patent 4,249,915, 1981.
64. Rege, S., et al., Air-prepurification by pressure swing adsorption using single / layered beds. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 2745-2759, 2001.
65. Antony, J., *Design of Experiments for Engineers and Scientists*. no. October. 2003.
66. Catarino, M., et al., Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. *J. Memb. Sci.*, vol. 341, no. 1-2, pp. 51-59, 2009.
67. Ferreira, D., et al., Study of AgLiLSX for Single-Stage High-Purity Oxygen Production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, 2014.
68. Portal de Engenharia Química - Modelos Usados na Simulação Interactiva, http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=189&Itemid (Acedido: Maio 2018).