

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Unidade de elevado débito de produção de azoto por PSA

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Tiago Manuel Vaz Pereira Valente



Departamento de Engenharia Química

Sysadvance

Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na empresa: Engenheiro Pedro Taveira

2 Março de 2009

Agradecimentos

A realização deste Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial permitiu aplicar no mundo industrial os conhecimentos adquiridos ao longo de vários anos de intenso estudo. Terminada mais esta etapa não posso esquecer aqueles que de alguma forma contribuíram para a sua execução.

Agradecimentos sinceros ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à Sysadvance pela oportunidade de realizar o presente Projecto em colaboração com esta empresa.

Aos meus orientadores Engenheiro Pedro Taveira e Professor Adélio Mendes pelo seu indispensável apoio, competência, simpatia e amizade patenteadas ao longo do Projecto.

A todos os colegas da Sysadvance, em especial ao Engenheiro José Claro pelo seu importante contributo, dedicação e compreensão.

Ao meu colega e amigo Sérgio Carreira, que partilhou comigo esta experiência na empresa Sysadvance, por toda a ajuda prestada sempre que necessitei.

Um agradecimento especial a toda a minha família que sempre me apoiou e transmitiu a força necessária para a conclusão desta importante etapa.

Resumo

O presente projecto teve como objectivo a montagem e optimização de uma unidade de PSA de elevado débito de produção de azoto. Inicialmente foram testados quatro adsorventes numa unidade de PSA laboratorial. Do desempenho dos adsorventes nesta unidade foi seleccionado o adsorvente CMS-a para a utilização na unidade de elevado débito. Após a montagem a unidade foi optimizada de modo a obter-se o maior caudal de produto para purezas pré-definidas. Foram realizados testes a diferentes pressões de entrada e dimensões do tanque de retro-enchimento, com diversas combinações de tempo das etapas do ciclo de adsorção e a diferentes caudais de purga. Estas experiências permitiram concluir acerca do comportamento da unidade em função das condições operatórias e de processo estudadas.

A unidade de PSA de produção de azoto de elevado débito produziu, após a optimização, 55,00 % de azoto e árgon com pureza 99,99 % e uma recuperação de 28,12 % à pressão de entrada de 6,5 bar e um caudal de 65,00 % com a mesma pureza e com uma recuperação de 31,48 % e à pressão de entrada de 7,5 bar.

Palavras Chave (Tema): Adsorção, Azoto, Optimização, PSA

Abstract

This project aimed at the assembly and optimization of a high-debit PSA generator for production of nitrogen. Initially four adsorbents were tested in a laboratory PSA test unit. The best performance was achieved with the CMS-D adsorbent which was selected to use in the high-debit unit. The unit was optimized to achieve higher productions for the pre-defined purities. Tests were performed at different input pressures and dimensions of the back-fill tank, with various combinations of the adsorption cycle time steps and different purge flow rates.

These experiments allowed concluding about the behavior of the unit depending on operation and process conditions.

The high-debit PSA nitrogen generator produced, after optimization, 55,00 % of nitrogen and argon with 99,99% purity and a recovery of 28,12% at the input pressure of 6,5 bar. The unit reached a production of 65,00 % with the same purity and a recovery of 31.48 % at the input pressure of 7,5 bar.

Keywords (Subject): Adsorption, Nitrogen, Optimization, PSA

Índice

Índice	i
Notação e Glossário.....	ii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	2
1.3 Organização da Tese	3
2 Estado da Arte.....	5
2.1 Estudo de mercado	7
2.2 Tecnologias alternativas de produção de azoto	10
3 Aplicações do azoto produzido por PSA	13
4 Selecção do adsorvente	17
4.1 Estudo comparativo dos adsorventes pré-seleccionados.....	17
5 Diagrama processual	25
6 Etapas do ciclo de PSA.....	29
7 Resultados obtidos	35
8 Conclusões	45
Referências.....	47
Anexos.....	49

Notação e Glossário

P_{alta}	Pressão alta no tanque de retro-enchimento	bar
P_{baixa}	Pressão baixa no tanque de retro-enchimento	bar
$P_{entrada}$	Pressão de alimentação das colunas	bar
$P_{retro-ench.}$	Pressão no tanque de retro-enchimento	bar
Q_{purga}	Caudal de purga	%
$Q_{saída}$	Caudal de saída	%
Recup.	Recuperação	%
$t_{igual.}$	Tempo de igualização	%
$t_{prod.}$	Tempo de produção	%
$t_{retro-ench.}$	Tempo de retro-enchimento	%
$V_{retro-ench.}$	Volume do tanque de retro-enchimento	%

Lista de Siglas

CMS	Carbon Molecular Sieve
PSA	Pressure Swing Adsorption
VSA	Vacuum Swing Adsorption

Na presente tese, por motivos de confidencialidade são deliberadamente omitidos nomes e referências de fornecedores, técnicas ou métodos de ensaio, experimentação ou fabrico, bem como todo o acervo de documentação técnica, de suporte ou software fornecidos pela Sysadvance. Desta forma os valores dos caudais, volumes, massas e tempos utilizados neste Projecto são apresentados em percentagem relativamente a um valor fixo considerado.

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Esta tese foi desenvolvida no âmbito da disciplina de Projecto de Desenvolvimento do 5º ano do curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. O projecto teve como objectivo a montagem e optimização duma unidade de PSA de elevado débito de produção de azoto, tendo sido realizado na empresa Sysadvance.

A parte prática deste Projecto englobou essencialmente três etapas: a escolha do adsorvente a utilizar, a montagem e a optimização da unidade.

O processo de PSA é um processo cíclico que utiliza geralmente duas colunas de leito fixo cheias com um adsorvente. Um dos ciclos de PSA mais simples é o ciclo de Skarstrom, inicialmente apenas utilizado em separações de equilíbrio. Este tipo de separações baseiam-se nas diferenças da adsorção de equilíbrio dos componentes da mistura a separar, traduzidas pelas suas isotérmicas de adsorção.

A separação do azoto do ar atmosférico é uma separação cinética, explorando a diferença nas velocidades de difusão dos componentes do ar num CMS (Carbon Molecular Sieve), o tipo de adsorvente utilizado. O oxigénio difunde-se mais rapidamente no CMS do que o azoto e o árgon, uma vez que tem um diâmetro cinético inferior. [1]

Na unidade de produção de azoto objecto deste projecto é utilizado um ciclo de Skarstrom modificado, incluindo etapas de igualização e de retro-enchimento (*backfill*), que visam aumentar a recuperação da unidade, a pureza do produto e a eficiência energética. De uma forma simplista, num ciclo de PSA podem ser identificados dois estágios:

- Adsorção, durante o qual a espécie adsorvida mais rapidamente (oxigénio) é armazenada no adsorvente, saindo do leito como produto as espécies adsorvidas mais lentamente (azoto e árgon).
- Regeneração, durante o qual a espécie adsorvida (oxigénio) é removida do adsorvente, regenerando-o para uso num novo ciclo. Este oxigénio desorvido poderá ser aproveitado como ar enriquecido ou simplesmente desperdiçado. Neste Projecto o oxigénio obtido no processo de separação não é aproveitado.

A produção de azoto por este processo é contínua, uma vez que são utilizados dois leitos de adsorção e um tanque pulmão. Durante um ciclo de PSA, enquanto a primeira coluna

se encontra no estágio de adsorção, a segunda coluna é regenerada, sendo estas etapas ciclicamente invertidas.

A corrente obtida como produto é essencialmente constituída por azoto, mas também por pequenas quantidades de árgon e oxigénio. O árgon presente no ar atmosférico (cerca de 0,9 %) tem um comportamento semelhante ao azoto, sendo acumulado na corrente de produto. Portanto, neste Projecto considera-se que a pureza corresponde à percentagem de azoto e árgon contida na corrente de saída. Este parâmetro mede a eficácia do processo na remoção de oxigénio do ar atmosférico. O facto da corrente de produto conter árgon não impede a sua utilização nas diversas aplicações que serão descritas no terceiro capítulo desta tese.

A eficiência do processo de produção de azoto pode ser medida através de três parâmetros: recuperação, produtividade e factor de ar. A recuperação traduz a fracção de produto na corrente de entrada que é aproveitada na corrente de saída. A produtividade do processo informa sobre o caudal da corrente de saída por unidade de massa de adsorvente e o factor de ar dá-nos a razão entre o caudal de alimentação e o caudal da corrente de saída.

O objectivo deste projecto é montar e otimizar uma unidade de PSA de elevado débito de produção de azoto. Neste processo de optimização foram variados diversos parâmetros do processo com o objectivo de obter o maior caudal possível de produto para purezas pré-definidas.

1.2 Contributos do Trabalho

Sendo a Sysadvance uma empresa produtora de unidades de PSA de geração de azoto fornece unidades de várias dimensões que, naturalmente, produzem diferentes caudais de produto mediante as necessidades dos seus clientes.

No âmbito do Projecto actual foi realizada a montagem e optimização de uma unidade de PSA de produção de azoto de elevado débito, superior a 50,00 % à pureza de 99,99 %, de dimensão superior a todas as unidades alguma vez construídas na Sysadvance.

Esta unidade vai permitir à Sysadvance corresponder às situações em que são necessárias grandes quantidades de azoto nomeadamente no processo de corte a laser. Neste caso, o azoto é utilizado como gás de arrasto, promovendo a separação das partes a serem cortadas. Neste processo é exigida uma pureza mínima de 99,95 %, o que explica o facto da unidade ter sido optimizada apenas para altas purezas de azoto.

1.3 Organização da Tese

Podem ser identificadas seis secções principais na presente tese:

- **Estado da Arte;** nesta secção são abordados os desenvolvimentos históricos do processo de PSA desde o seu nascimento em 1932. São também focadas diversas patentes e os estudos mais importantes lançados nos últimos 30 anos relacionados com a produção de azoto por PSA. É realizada uma breve apresentação da empresa Sysadvance e efectuado um estudo comparativo entre as principais empresas da actualidade de produção de azoto por PSA. Por último, é realizada uma comparação entre o processo de separação por membranas, a destilação criogénica e o processo de PSA na produção de azoto.
- **Aplicações do Azoto Produzido por PSA;** onde é feita uma descrição das principais aplicações do produto obtido na unidade do Projecto e referidas as razões pelas quais é necessária a sua utilização.
- **Seleção do Adsorvente;** resultado dum estudo comparativo entre quatro tipos de adsorvente numa unidade de PSA de bancada. O objectivo foi decidir sobre o adsorvente a utilizar na unidade de PSA de produção de azoto de elevado débito.
- **Diagrama Processual;** onde são apresentadas as três secções essenciais do processo de PSA (secção de alimentação, unidade PSA e secção de saída do produto). São referidos os vários componentes de cada secção, bem como a sua função no processo.
- **Etapas do ciclo de PSA;** na qual são caracterizados os passos elementares dum ciclo de PSA de produção de azoto a partir do ar, assim como a sequência pela qual cada um destes passos ocorre.
- **Resultados obtidos;** nesta secção são apresentados e analisados todos os resultados obtidos relativos à unidade de PSA de produção de azoto de elevado débito. São também referidas as consequências no processo causadas pelas variações dos vários parâmetros.

2 Estado da Arte

Foi na década de 1930 que o processo “Pressure Swing Adsorption” teve o seu nascimento. Em 1932, Finlayson e Sharp criaram o primeiro processo cíclico de adsorção. Esta descoberta teve continuidade uns anos mais tarde por Khale que desenvolveu um processo de PSA com dois leitos [2].

Nos anos 50 foram realizados vários esforços na procura de novos adsorventes, sendo descobertos zeólitos com grande valor comercial.

No início de década seguinte foram lançados dois estudos independentes que revolucionaram os processos de PSA. Quer Skarstrom, quer Guerin de Montgareuil e Domine propuseram ciclos para a operação de PSA que incluíam os passos de pressurização, produção, despressurização e dessorção. A diferença entre estes dois ciclos está limpeza do leito. No ciclo de Skarstrom é conseguida pela diminuição da pressão, Montgareuil e Domine consideraram vácuo para esse efeito.

Na década de 1970 foram realizados progressos na manufactura de carvão activado, o que permitiu desenvolver novas aplicações, nomeadamente a produção de azoto a partir do ar. Nessa mesma década foram comercializadas as primeiras unidades de PSA para produção de oxigénio, tendo a sua principal aplicação no tratamento de pacientes com problemas respiratórios. Contudo, só nos anos 80 é que o processo de PSA teve uma aceitação comercial assinalável. Após esta data foram submetidas várias patentes e realizados vários estudos no sentido de aproveitar as potencialidades do processo de PSA.

Em 1985, Way (US Patent 4,560,393) propôs um método para aumentar a pureza de azoto recuperado como produto, que consistia num processo de PSA no qual o oxigénio da alimentação era carregado com carga eléctrica negativa, sendo atraído pelo adsorvente marcado com carga eléctrica positiva. Em 1986, Hassan et al. estudaram a separação do ar com CMS usando diferentes ciclos de PSA, observando que a purga é máxima quando o tempo de ciclo aumenta e que o rendimento aumenta com a selectividade. Em 1987, Shin e Knaebel estudaram a separação do azoto do ar usando diferentes adsorventes, descobrindo que há uma relação entre a pureza e o rendimento. Lagree et al. patentearam em 1989 (US Patent 4,810,265) um processo de PSA ao qual foi acoplado um processo VSA (Vacuum Swing Adsorption), permitindo a recuperação do oxigénio e azoto a partir do ar atmosférico, ambos a elevada pureza, com custos de operação reduzidos.

Um dos passos mais importantes na evolução do processo de PSA foi dado em 1990. Nesse ano Tamura et al. patentearam (US Patent 4,925,461) um processo de PSA com

melhoramentos em relação aos anteriores que combinava os passos de igualização da pressão e retro-enchimento, além dos passos característicos do ciclo de Skarstrom. Este processo permitiu aumentar a pureza de azoto para valores acima dos 99,99%, marca nunca antes atingida. Em 1991 Knaebel et al. patentearam (US Patent 5,032,150) um sistema de PSA muito semelhante ao processo lançado um ano antes por Tamura et al., mas com a vantagem de permitir recuperar os dois constituintes principais do ar a elevada pureza. Ainda no ano de 1991, Smolarek patenteou (US Patent 5,042,994) um processo de PSA no qual o tanque de armazenamento de produto de volume variável era monitorizado para determinar variações na necessidade de produto e controlar a sequência dos passos do PSA; o ciclo do processo e os passos do ciclo são ajustados durante os períodos em que a necessidade de produto é menor, de modo a manter a pureza e pressão desejadas com reduzidos custos de energia. Em 1999, Reiss apresentou um processo de PSA (US Patent 5,885,331) no qual o ar era alimentado entre 20°C e 50 °C utilizando como adsorventes vários zeólitos, permitindo obter uma assinalável eficiência na separação azoto/oxigénio, recuperando ambos os produtos a elevada pureza.

Actualmente existem várias empresas em todo o mundo de produção de unidades de PSA. A Oxymat, a Gazcon, a Gasgen, a Isolcell e a IGS são alguns dos exemplos de empresas do ramo. A Sysadvance é, neste momento, a única empresa nacional de produção de unidades de PSA, fornecendo geradores de oxigénio e azoto. É uma empresa relativamente recente, fundada há cinco anos em parceria com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Tem conquistado um lugar de destaque, não só no panorama industrial nacional, como também no estrangeiro. Prevê-se um grande crescimento da Sysadvance nos próximos anos, pois as aplicações dos gases produzidos por esta empresa são cada vez maiores.

Todas estas empresas de produção de gases segundo os princípios da adsorção têm o seu processo baseado no ciclo de Skarstrom original com a inclusão dos passos de igualização de pressão e retro-enchimento, que permitem obter melhores resultados ao nível da pureza dos gases, bem como diminuir os requisitos de energia necessários à separação. A descrição pormenorizada destes dois passos, bem como das etapas do ciclo de Skarstrom poderão ser consultadas no capítulo 6 deste documento.

A Sysadvance fornece geradores de azoto de várias dimensões e com purezas variadas dependendo da aplicação a que o azoto se destina. Os geradores apresentados pela Sysadvance permitem obter purezas de azoto superiores a 99,999% para aplicações em que a pureza é um factor essencial.

2.1 Estudo de mercado

De modo a compreender o posicionamento da Sysadvance em relação às empresas concorrentes foi realizado um pequeno estudo no qual foram comparadas as unidades de PSA Nitrogen-15 e Nitrogen-50 produzidas pela Sysadvance com as unidades de dimensão semelhante à unidade do Projecto fornecidas pelas restantes empresas.

Neste estudo foram comparadas, para diferentes purezas, as produtividades e recuperações obtidas pelas várias unidades consideradas. Foram estimadas as quantidades de adsorvente utilizadas pelas várias empresas a partir das dimensões das suas colunas. Os restantes dados, como o caudal de produção de azoto e o caudal de alimentação de ar foram obtidos a partir das fichas técnicas disponibilizadas aos clientes.

Nas figuras 1 e 2 encontram-se representados os gráficos que relacionam as produtividades e as recuperações obtidas pelas diversas empresas com a percentagem de oxigénio contida na corrente de produto.

Analisando o gráfico da figura 1 pode-se observar que para purezas muito elevadas (concentrações de oxigénio de 0,001%, 0,01 % e 0,1%) a Isolcell apresenta os melhores resultados ao nível da produtividade, mas para purezas inferiores a Oxymat apresenta resultados superiores. O PSA Nitrogen-15 da Sysadvance tem uma produtividade um pouco inferior aos restantes, uma vez que é uma unidade de dimensão inferior concebida para ter um custo reduzido. Os resultados apresentados pela Nitrogen-50 enquadram-se na média geral.

Relativamente à análise das recuperações obtidas pode-se aferir que os dois PSA da Sysadvance apresentam os valores mais baixos para quase todas as purezas. A diferença em relação à concorrência é ainda mais notória para purezas muito elevadas.

Como conclusão podemos afirmar que apesar das unidades de PSA da Sysadvance não se apresentarem no primeiro ao nível da produtividade, conseguem compensar este facto com os excelentes resultados ao nível da recuperação, o que traduz um menor consumo energético, e portanto, menores custos de operação.

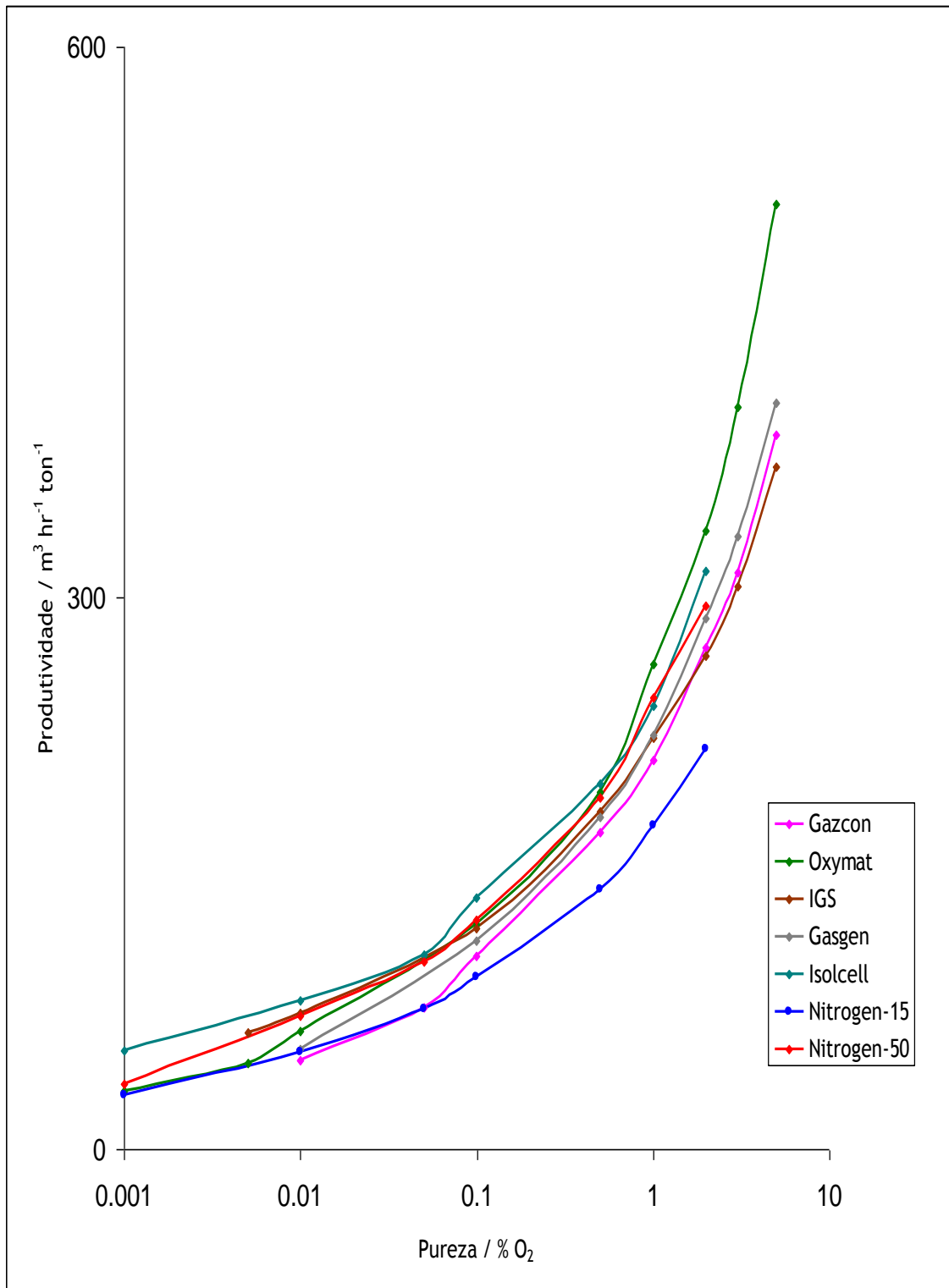


Figura 1. Representação gráfica das produtividades em função da pureza apresentadas pelas várias empresas.

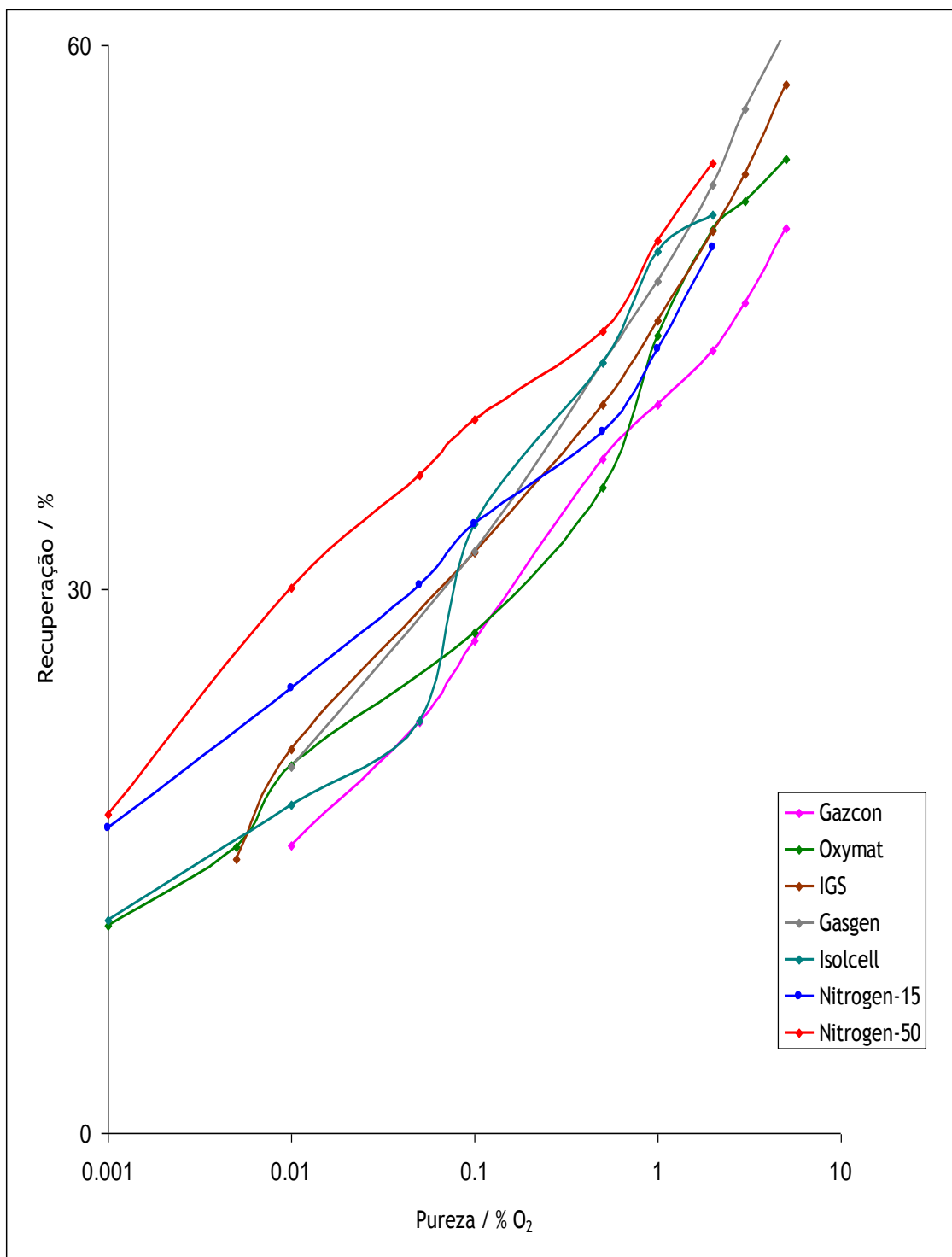


Figura 2. Representação gráfica das recuperações em função da pureza apresentadas pelas várias empresas

2.2 Tecnologias alternativas de produção de azoto

Os processos de separação por membranas e a destilação criogénica apresentam-se como alternativas à produção de azoto por PSA.

A eficiência da produção de azoto por um processo de membranas depende da permeabilidade e selectividade da membrana. Uma membrana ideal apresentaria valores elevados destes parâmetros; no entanto, membranas com elevada permeabilidade são geralmente menos selectivas e vice-versa.

A destilação criogénica ocorre a uma temperatura próxima dos -185°C . O ar atmosférico, depois de comprimido e filtrado e após a remoção da humidade e dióxido de carbono, é arrefecido até à sua liquefacção. Seguidamente são utilizadas colunas de destilação que permitem a separação do azoto e oxigénio, ambos obtidos na forma líquida. O azoto produzido poderá depois ser vaporizado e armazenado em reservatórios de alta pressão.

A comparação económica entre estes três processos depende essencialmente da escala de operação e da pureza desejada.

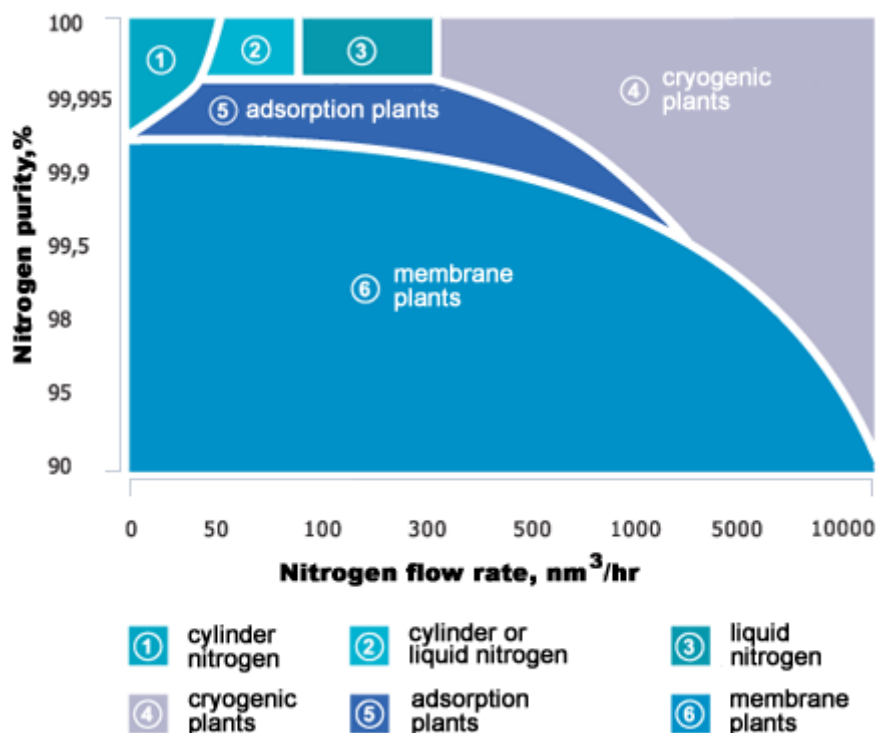


Figura 3. Purezas obtidas em função do caudal produzido para as várias tecnologias de produção de azoto [3].

Analisando o gráfico da figura 1 pode-se concluir que o processo de separação por membranas é economicamente mais atractivo para a produção de azoto com uma pureza inferior a 99,9 % em pequena e média escala. O processo de destilação criogénica é mais vantajoso na produção em grande escala para todos os valores de pureza. O processo de PSA é o mais indicado para a produção em pequena e média escala para valores de pureza entre 99,9 % e 99,9995 %. Os caudais obtidos pela unidade de elevado débito do presente Projecto na sua optimização às várias purezas permitem concluir que a utilização desta unidade é economicamente vantajosa.

3 Aplicações do azoto produzido por PSA

Actualmente são várias as aplicações do azoto produzido pelas unidades de PSA fabricadas na empresa Sysadvance. Podem-se encontrar exemplos dessas aplicações na indústria alimentar, vinícola, metalúrgica e farmacêutica.

A necessidade da utilização de azoto resulta, na maior parte dos casos, de dois factores: da necessidade de recurso a atmosferas inertes e da necessidade da remoção de humidade. Assim, o azoto produzido por PSA responde às necessidades de inertização dado que remove o oxigénio do ar e de remoção de humidade uma vez que o ponto de orvalho da corrente produzida é inferior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Seguidamente são apresentadas as possíveis aplicações do azoto produzido por PSA no âmbito deste Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial:

- **Indústria alimentar**

O oxigénio em contacto com os alimentos provoca a sua oxidação e possibilita o desenvolvimento de microrganismos. Este facto vai influenciar a qualidade dos alimentos, bem como o seu aspecto físico. De modo a resolver este problema são utilizadas atmosferas modificadas constituídas essencialmente por azoto na embalagem destes produtos. A embalagem de batatas fritas, cereais, frutas, açúcar, leite e vegetais são exemplos de situações em que são utilizadas atmosferas de azoto.

Na embalagem de enchidos e sandes, além de azoto, é necessária a utilização de dióxido de carbono garantindo a eliminação dos organismos aeróbios e anaeróbios. Neste caso a solução passa por usar um sistema de mistura de gases que permite utilizar o azoto produzido por PSA e o dióxido de carbono fornecido em garrafas convencionais. Existem três misturas típicas utilizadas para o efeito referido: 80 % azoto / 20 % dióxido de carbono, 60 % azoto / 40 % dióxido de carbono, 40 % azoto / 60 % dióxido de carbono.

- **Indústria vinícola**

O contacto entre o oxigénio e o vinho provoca a oxidação deste último alterando as suas características organolépticas. Se o gás contido no tanque de armazenamento de vinho for ar atmosférico o vinho irá formar uma espécie de crosta. Esta crosta torna-se cada vez mais pesada sendo afundada no tanque até atingir a sua parte inferior. Este facto provoca a subida de vinho não degradado até à superfície promovendo o contacto com o oxigénio e a

sua consequente degradação. As sucessivas repetições desta situação são muito prejudiciais neste tipo de indústria, daí a necessidade de utilizar atmosferas inertes em substituição do ar atmosférico.

Uma outra aplicação do azoto na indústria vinícola consiste no borbulhamento das cubas quando o objectivo é misturar vários tipos de vinho diferentes de modo a formar um único vinho. Os diversos vinhos são introduzidos na cuba à qual é adicionado azoto pela base promovendo a agitação do líquido e facilitando a sua mistura. Uma vez mais a utilização de um gás contendo oxigénio para este efeito seria prejudicial, pois oxidaria o vinho.

- **Indústria metalúrgica**

São conhecidas várias aplicações do azoto nos processos metalúrgicos em operações de produção e transformação das quais se podem destacar as seguintes:

- **Inertização de matérias-primas inflamáveis;** a presença de oxigénio em determinadas condições poderá provocar explosões e incêndios. Para prevenir este tipo de acidentes são utilizadas atmosferas de azoto nos processos metalúrgicos em substituição do ar atmosférico.
- **Tratamentos térmicos;** a utilização de oxigénio neste tipo de tratamentos é prejudicial, pois reage com os materiais modificando as suas características. No tratamento termoquímico designado por cementação é introduzido carbono na superfície do aço com o objectivo de aumentar a dureza dessa superfície. A presença de oxigénio diminui a eficácia do processo pois estabelece ligação com o carbono formando monóxido de carbono e dióxido de carbono.
- **Extrusão de alumínio;** neste processo o material é forçado através de uma matriz adquirindo uma forma pré-determinada. O azoto é injectado para impedir a formação de óxidos na saída do perfil de extrusão que ocorreria se o material estivesse em contacto com o oxigénio.
- **Corte a laser;** o azoto é utilizado no processo de corte a laser como gás de arrasto. Inicialmente o laser derrete o material no ponto de corte antes da adição de uma corrente gasosa de azoto que promove a sua separação.

- **Indústria farmacêutica**

O azoto é utilizado na indústria farmacêutica no acondicionamento, transporte e armazenagem dos produtos farmacêuticos. A necessidade desta utilização advém do facto do ar atmosférico ser composto por oxigénio e vapor de água, que em contacto com os medicamentos degrada a qualidade destes por oxidação e hidratação. O uso de uma

atmosfera inerte e isenta de humidade permite conservar melhor os medicamentos. Por outro lado, dado que os medicamentos são muitas vezes manipulados sob a forma de pó, o azoto evita os riscos de incêndio e explosão.

- **Laboratórios;**

Sendo o azoto um gás não reactivo pode ser utilizado na preparação de amostras, assim como em diversas análises laboratoriais das quais se podem destacar:

- Cromatografia Líquida-Espectrofotometria de massa (LC-MS);
- Cromatografia Líquida-Espectrofotometria de massa / Espectrofotometria de massa (LC-MS/MS);
- Cromatografia Gasosa (GC);
- Determinação do Carbono Orgânico (TOC);
- Detector de Ionização de Chama (FID);
- Espectrometria de Emissão por Plasma (ICP);
- Espectroscopia de Infravermelho (IR);
- Espectroscopia de Absorção Atómica (EAA);
- Análise térmica;
- Análise de processos;
- Análise ambiental;

- **Enchimento de pneus**

Actualmente são reconhecidas as vantagens da utilização de azoto relativamente ao ar comprimido no enchimento de pneus de automóveis, camiões e mesmo aviões. Ao contrário do ar comprimido, o azoto produzido por PSA é um gás altamente seco e isento de óleos sendo deste modo o gás ideal para este efeito.

A utilização de azoto permite obter uma pressão do pneu estável mesmo com a variação da temperatura (não ocorre a condensação do vapor de água), menor consumo de combustível, maior tempo de vida útil, menor oxidação das jantes, menor desgaste dos pneus, e por conseguinte maior segurança.

- **Enchimento de extintores**

O azoto é utilizado para pressurizar o pó no interior dos extintores para que este pó saia rapidamente. O oxigénio não pode ser utilizado para este fim pois é uma substância comburente na reacção de combustão.

4 Selecção do adsorvente

A escolha de um bom adsorvente é crucial para que um determinado processo de PSA apresente bons resultados, o que resulta numa procura constante por novos adsorventes capazes de melhorar a eficiência de separação e simultaneamente diminuir os requisitos de energia do PSA, nomeadamente na quantidade de ar comprimido alimentado.

Há, portanto, um conjunto de características que fazem de um adsorvente, uma boa solução para um determinado processo de PSA [4]:

- elevada selectividade;
- fácil regeneração;
- boa resistência mecânica;
- deve conter uma estrutura macroporosa que permita um bom acesso do fluxo de gás ao leito e aos microporos;
- capacidade elevada;
- microporosidade controlável, o que permite a preparação de leitos com capacidade conhecida;

4.1 Estudo comparativo dos adsorventes pré-seleccionados

Foi realizado um estudo utilizando cada um dos CMS pré-seleccionados, CMS-a, CMS-b, CMS-c e CMS-d, numa pequena unidade de PSA e obtido o seu desempenho optimizado. Foi seleccionado o adsorvente que demonstrou melhores resultados em termos de produtividade e recuperação.

Os CMS são constituídos por uma rede de poros que apresenta uma distribuição de tamanhos típica [5]:

- macroporos que permitem o fluxo da mistura de entrada para o seu interior;
- microporos que são os principais responsáveis pelas propriedades adsorptivas;
- mesoporos, poros de tamanho intermédio que, apesar de serem considerados microporos, têm dimensão superior quando comparados com as moléculas de gás.

Como já foi referido, a separação do azoto por PSA é realizada tendo como base a cinética de adsorção dos componentes da mistura de ar no adsorvente. Isto porque a velocidade de difusão do oxigénio nos vários adsorventes testados é muito superior aos restantes componentes da mistura.

Este estudo foi realizado num PSA de bancada como é ilustrado na figura 4.

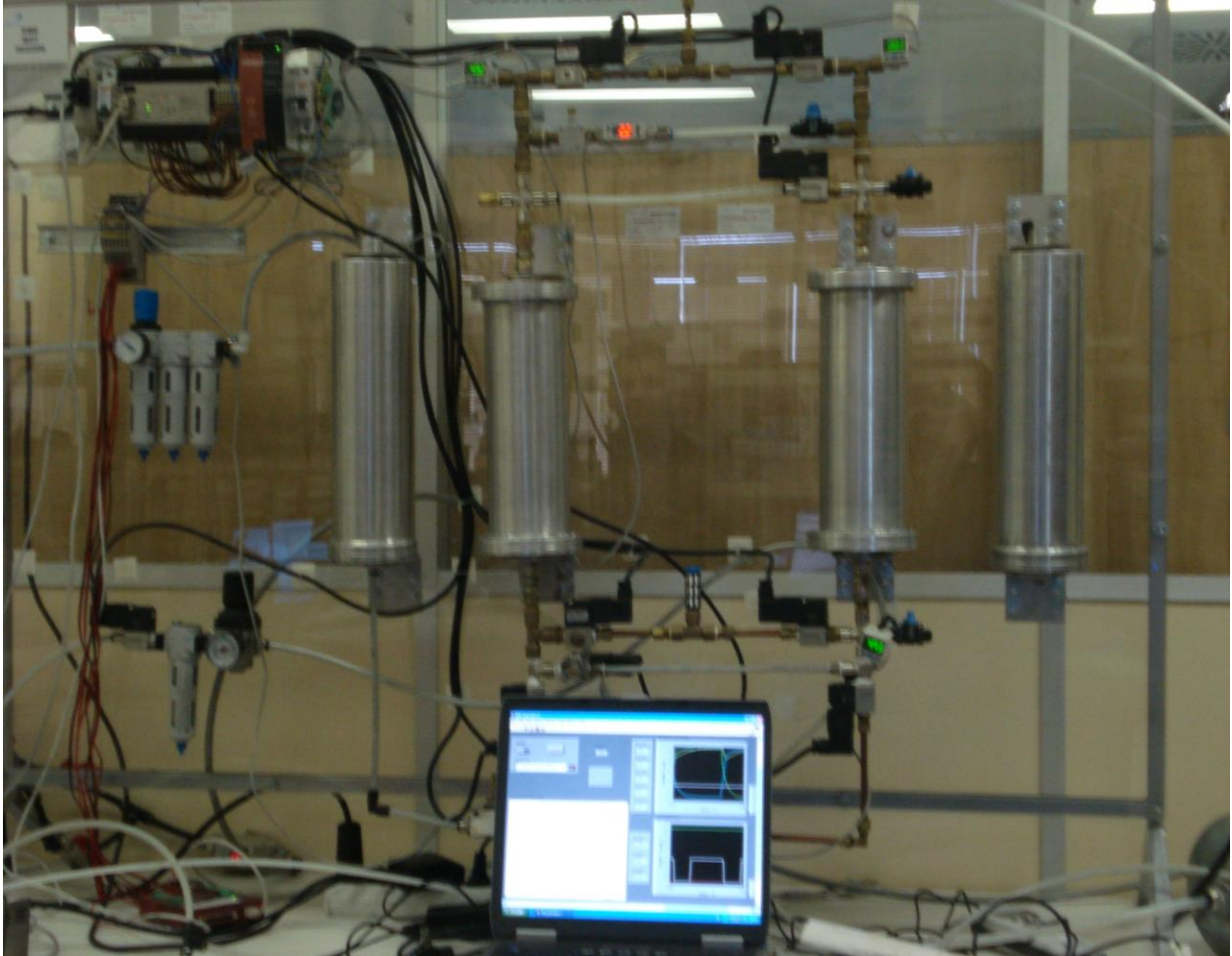


Figura 4. Unidade de PSA de bancada

Os valores das massas de cada adsorvente utilizadas no processo, bem como o volume das colunas de adsorção e do tanque de retro-enchimento são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 1. Massas de adsorvente utilizadas, volume das colunas de adsorção e volume do tanque de retro-enchimento.

	CMS-a	CMS-b	CMS-c	CMS-d
Massa de adsorvente na coluna 1 (%)	0,258	0,266	0,268	0,250
Massa de adsorvente na coluna 2 (%)	0,257	0,266	0,251	0,234
Massa total de adsorvente utilizado (%)	0,516	0,532	0,519	0,484
Volume de cada uma das colunas (%)	0,39	0,39	0,39	0,39
Volume da coluna de retro-enchimento (%)	2,25	2,25	2,25	2,25

Em primeiro lugar foi testado o desempenho do CMS-a a diversas purezas (98%, 99,9% e 99,99%). O objectivo era conseguir obter o máximo caudal de azoto possível para a pureza pretendida variando os parâmetros do processo, nomeadamente o tempo de igualização, o tempo de retro-enchimento, o tempo de produção e o caudal de purga. Estes resultados foram considerados os pontos óptimos de funcionamento do adsorvente CMS-a e foram utilizados como linha de base na comparação com os restantes adsorventes.

Os resultados das condições óptimas de funcionamento do adsorvente CMS-a são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados do adsorvente CMS-a nas condições óptimas de funcionamento.

Pureza (% N ₂)	Q _{saída} (%)	Recup. (%)	P _{entrada} (bar)	Tempos de ciclo (%)			Q _{purga} (%)	P _{retro-ench.} (bar)	
				t _{igual.}	t _{retro-ench.}	t _{prod.}		P _{alta}	P _{baixa}
98,0600	0,99	54,15	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,18	5,90
99,9084	0,29	27,07	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,43	5,90
99,9902	0,12	18,99	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,44	5,95

Seguidamente foram testados os restantes adsorventes referidos anteriormente nas condições óptimas de funcionamento do adsorvente CMS-a, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos adsorventes CMS-b, CMS-c e CMS-d nas condições óptimas de funcionamento do adsorvente CMS-a.

Pureza (% N ₂)	Q _{saída} (%)	Recup. (%)	P _{entrada} (bar)	Tempos de ciclo (%)			Q _{purga} (%)	P _{retro-ench.} (bar)	
				t _{igual.}	t _{retro-ench.}	t _{prod.}		P _{alta}	P _{baixa}
CMS-b									
97,8500	0,99	54,74	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,23	5,95
99,9076	0,29	37,18	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,33	5,83
99,9885	0,12	21,91	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,44	5,97
CMS-c									
96,1200	0,99	57,56	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,30	6,02
99,4920	0,29	37,17	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,38	5,87
99,8310	0,12	23,90	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,48	6,00
CMS-d									
97,2900	0,99	49,54	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,27	5,97
99,7210	0,29	26,99	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,44	5,94
99,9323	0,12	15,56	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,47	5,92

Por comparação dos valores observados nas tabelas 2 e 3 pode-se verificar que os resultados apresentados pelo adsorvente CMS-b nas condições óptimas de funcionamento do CMS-a são muito próximos dos resultados obtidos pelo CMS-a, sendo inclusivamente superiores para a pureza de 99,9%. O desempenho dos adsorventes CMS-c e CMS-d é muito distante do desempenho dos adsorventes CMS-b e CMS-a no ponto óptimo de funcionamento deste último.

Relativamente à análise das recuperações obtidas por cada um dos adsorventes verifica-se que o adsorvente CMS-c apresenta os valores mais elevados.

Por último, foram também determinados as condições óptimas de funcionamento dos diferentes adsorventes de forma semelhante ao ocorrido no caso do CMS-a, sendo os resultados apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4. Resultados dos adsorventes CMS-b, CMS-c e CMS-d nas condições óptimas de funcionamento.

Pureza (% N ₂)	Q _{saída} (%)	Recup. (%)	P _{entrada} (bar)	Tempos de ciclo (%)			Q _{purga} (%)	P _{retro-ench.} (bar)	
				t _{igual.}	t _{retro-ench.}	t _{prod.}		P _{alta}	P _{baixa}
CMS-b									
98,1000	0,95	54,72	6,5	1,67	0,00	66,67	0,27	6,25	5,95
99,9051	0,30	36,30	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,32	5,82
99,9907	0,12	20,20	6,5	3,33	4,17	100,00	0,07	6,43	5,92
CMS-c									
98,0100	0,70	43,56	6,5	1,67	0,00	66,67	0,32	6,34	6,05
99,9031	0,09	15,19	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,47	5,97
99,9419	0,05	12,47	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,48	6,02
CMS-d									
98,3900	0,84	46,69	6,5	1,67	0,00	66,67	0,28	6,32	6,07
99,9026	0,18	18,57	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,44	5,89
99,9672	0,06	8,06	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,52	5,98

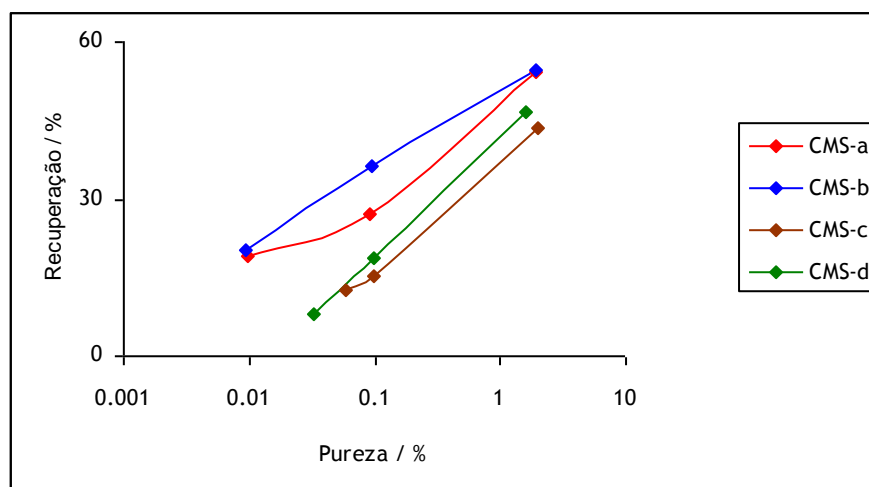


Figura 3. Representação gráfica da recuperação em função da pureza para os vários adsorventes testados.

Observando as tabelas 2 e 4 pode-se analisar o desempenho dos quatro adsorventes testados nas respectivas condições óptimas de funcionamento.

O adsorvente CMS-b apresenta resultados ligeiramente superiores para puridades mais elevadas, enquanto que para baixas puridades o adsorvente CMS-a é a melhor solução. Os adsorventes CMS-c e CMS-d apresentam, uma vez mais, resultados pouco satisfatórios, sendo

o seu desempenho muito inferior aos restantes. Podemos inclusive verificar a incapacidade destes adsorventes de atingirem purezas superiores a 99,99 % a um caudal superior a 0,05 %. Relativamente ao parâmetro da recuperação podemos observar a partir da figura 3 que o adsorvente CMS-b apresenta valores de recuperação bastante superiores aos restantes.

As produtividades dos vários adsorventes nas condições óptimas de funcionamento às purezas de 98 %, 99,9 % e 99,99 % podem ser comparadas a partir da tabela 5 e da figura 4.

Tabela 5. Produtividades dos vários adsorventes a diferentes purezas nas condições óptimas de funcionamento.

	Produtividade ($\text{m}^3 \text{hr}^{-1} \text{ton}^{-1}$)		
	98 %	99,9 %	99,99 %
CMS-a	201,36	57,97	23,39
CMS-b	182,40	56,64	22,08
CMS-c	131,55	17,03	-
CMS-d	159,49	33,23	-

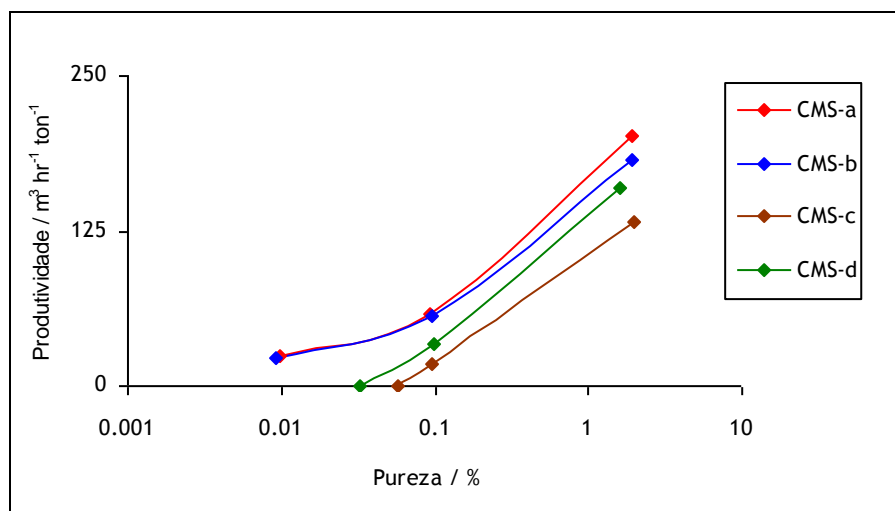


Figura 4. Representação gráfica da produtividade em função da percentagem de oxigénio para os vários adsorventes testados.

Relativamente à análise de produtividade podemos afirmar a partir da figura 4 que os adsorventes CMS-a e CMS-b apresentam valores de produtividade superiores aos restantes para todas as purezas ensaiadas. Podemos novamente observar que o CMS-a é o adsorvente indicado quando são requeridas baixas purezas, pois para 98 % apresenta uma produtividade

maior do que o CMS-b. Quando são exigidas purezas mais elevadas as produtividades dos dois adsorventes são muito semelhantes.

Como conclusão final podemos afirmar que os adsorventes CMS-a e CMS-b são os adsorventes que apresentam um desempenho mais satisfatório na produção de azoto por PSA. Portanto, a utilização de qualquer um deles na unidade de PSA de elevado débito deverá garantir um bom funcionamento dessa unidade. Pelo contrário, os adsorventes CMS-c e CMS-d não constituem uma alternativa válida evidenciando resultados muito distantes dos restantes adsorventes. Finalmente foi seleccionado o adsorvente CMS-a para a utilização na unidade de PSA de elevado débito por razões comerciais.

5 Diagrama processual

Na figura 7 estão representados os principais componentes dum sistema de produção de azoto de elevado débito por PSA. O ar atmosférico é comprimido no compressor sendo a sua pressão aumentada até um mínimo de 8 bar. Este aumento de pressão no gás provoca um aumento da sua temperatura para valores acima dos 70 °C. Seguidamente o ar comprimido é introduzido num secador frigorífico de modo a retirar a humidade e também para diminuir a temperatura.

No anexo 5 podem ser observados o compressor, secador frigorífico e filtros referidos.

Na saída do compressor podemos identificar um pré-filtro responsável pela eliminação de partículas de dimensão considerável (dimensão superior a 1 μm) da corrente de ar comprimido. Depois do secador de frigorífico encontram-se dois filtros: filtro de carvão activado e filtro sub-micrónico. O primeiro tem a função de remover os óleos e o segundo elimina as partículas de dimensão superior a 0,01 μm do ar comprimido.

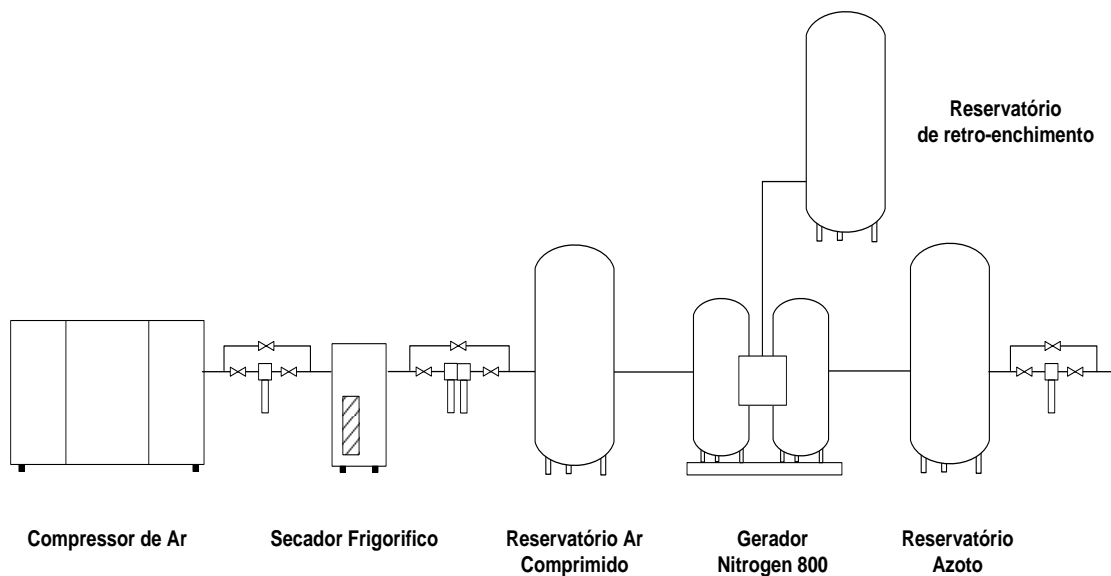


Figura 7. Representação dos principais componentes do processo

O ar comprimido é posteriormente armazenado no reservatório de ar comprimido antes de ser alimentado ao gerador de azoto, onde ocorre a produção de azoto. No processo de produção de azoto é utilizado um reservatório auxiliar designado por tanque de retro-enchimento. Este recipiente armazena temporariamente o produto de modo a realizar a

etapa de retro-enchimento. O azoto recuperado como produto final é depois armazenado no reservatório de azoto.

No diagrama processual representado na figura 8 podem ser identificadas as três secções essenciais numa unidade de PSA: a secção de alimentação, os leitos de adsorção e a secção de saída de produto.

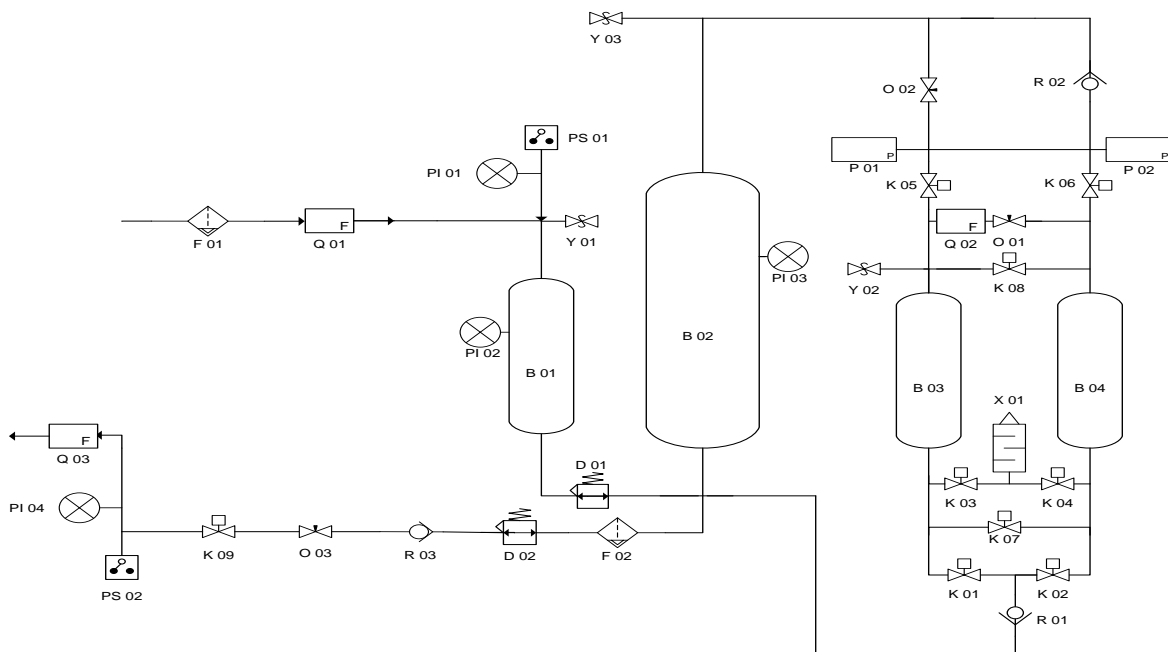


Figura 8. Representação do diagrama processual.

A secção de alimentação está compreendida entre o filtro F 01 e a válvula anti-retorno R 01. O ar atmosférico, depois de ser comprimido no compressor e passar pelo secador frigorífico e diversos filtros, é conduzido a esta secção onde é sujeito a nova filtragem antes de ser armazenado no tanque de alimentação B 01. Este tanque armazena o ar comprimido proveniente do secador frigorífico e garante que os picos de caudal necessários à etapa de pressurização são satisfeitos. O filtro F 01 surge no processo como filtro redundante caso os filtros anteriores não actuem com a eficiência necessária. O caudalímetro Q 01 informa acerca do caudal alimentado ao tanque e o regulador de pressão D 01 controla a pressão a que corrente de ar comprimido é alimentada às colunas de adsorção.

A unidade de PSA propriamente dita (figura 9) vem entre a válvula anti-retorno R 01 e a válvula de agulha O 02 e válvula anti-retorno R 02. A função da válvula R 01 é impedir que a corrente de ar comprimido inverta o seu sentido após ter sido alimentada. Nesta unidade são utilizadas diversas válvulas pneumáticas que permitem controlar as direcções tomadas pela corrente de gás antes e depois das colunas B 03 e B 04 onde ocorre a produção de azoto. As válvulas K 01 e K 02 direccionam a alimentação alternadamente para cada um dos leitos, as válvulas K 03 e K 04 controlam a despressurização das colunas e as válvulas K 05 e K 06 direccionam a corrente de produto alternadamente para o tanque de retro-enchimento.



Figura 9. Unidade de PSA de elevado débito

A ligação entre os dois leitos necessária à etapa da igualização da pressão é conseguida pela abertura das válvulas K 07 e K 08. A válvula de agulha O 01 controla o caudal utilizado na purga, medido pelo caudalímetro Q 02. A corrente de despressurização é removida do sistema pelo silenciador X 01 colocado entre as válvulas de despressurização. A pressão nas colunas 1 e 2 é medida pelos medidores de pressão P 01 e P 02, respectivamente. A válvula anti-retorno R 02 tem como objectivo impedir a passagem da corrente de produto em direcção ao tanque de retro-enchimento B 02, permitindo contudo a passagem de ar no sentido contrário na

etapa de retro-enchimento. A válvula de agulha O 02 controla o caudal da corrente de azoto produzido em cada uma das colunas.

A secção de saída de produto engloba todos os componentes desde a válvula de agulha O 02 e válvula anti-retorno R 02 até ao caudalímetro Q 03 que mede o caudal de saída de produto. Antes de ser recolhida, esta corrente passa no filtro de partículas F 02 de modo a remover as partículas que eventualmente ainda possam existir no produto. O regulador de pressão D 02 controla a pressão da saída da corrente de produto do tanque de retro-enchimento, sendo esta impedida de inverter a sua direcção devido à acção da válvula anti-retorno R 03. A quantidade de produto recolhida é controlada pela válvula de agulha O 03. A válvula pneumática K 09 encontra-se normalmente aberta deixando passar o produto na direcção de saída. Esta válvula apenas fecha quando decorrem os ciclos iniciais do processo nos quais a pureza ainda não se encontra estabilizada e, portanto, a saída de produto do tanque de retro-enchimento não é desejável.

Podemos também identificar no diagrama diversos manómetros (PI 01, PI 02, PI 03 e PI 04) que indicam a pressão em vários pontos do processo, pressostatos PS 01 e PS 02 que controlam as necessidades de ar dos tanques de alimentação e de armazenamento de produto e várias válvulas de segurança (Y 01, Y 02, Y 03) que serão accionadas automaticamente em caso de sobrepressão.

A descrição de todos estes componentes pneumáticos pode ser consultada no anexo 6.

6 Etapas do ciclo de PSA

O ciclo de PSA utilizado pela Sysadvance para a produção de azoto a partir do ar atmosférico é baseado no Ciclo de Skarstrom e engloba os passos de pressurização, produção, despressurização e dessorção. A este ciclo são acopladas as etapas de igualização da pressão e retro-enchimento.

Seguidamente são caracterizados cada um destes passos mais intensivamente.

- **Produção**

Durante a adsorção a fase de gás antes da frente de concentração tem uma composição idêntica à alimentação, uma vez que ainda não ocorreu a adsorção do oxigénio. A composição da fase de gás após a frente de concentração tem uma concentração em azoto progressivamente superior. Esta corrente muito enriquecida em azoto vai sair pelo topo da coluna 1 a uma pressão ligeiramente inferior à pressão de alimentação. Uma fracção desta corrente é armazenada como produto no reservatório de retro-enchimento, sendo a restante utilizada para purgar a 2ª coluna a uma pressão de operação inferior. O parâmetro “tempo de produção” refere-se ao tempo durante o qual ocorre esta etapa.

- **Igualização da pressão**

Na coluna 1 o passo de adsorção é interrompido antes que a frente de concentração saia do leito, impedindo que a corrente de saída seja contaminada com uma quantidade significativa de oxigénio. Após a etapa de produção as duas colunas são ligadas pelo topo e pela base, sendo utilizada uma corrente da primeira coluna para pressurizar parcialmente o segundo leito. A duração deste passo designa-se por “tempo de igualização”. Este tempo deve ser suficientemente longo para permitir a igualdade de pressões nas duas colunas e não mais que este. Após este passo as colunas encontram-se a uma pressão de cerca de 3,25 bar se a pressão de entrada for 6,5 bar e 3,75 bar se a pressão de entrada for 7,5 bar. Desta forma é necessária uma menor quantidade de ar comprimido introduzido na alimentação da 2ª coluna, reduzindo os requisitos de energia do processo. As perdas na corrente de despressurização diminuem permitindo obter uma maior recuperação de produto. A pureza do produto é melhorada com a inclusão desta etapa, pois a corrente proveniente da 1ª coluna é mais rica em azoto do que a corrente de alimentação.

- **Despressurização e dessorção**

Após o passo da igualização da pressão, a coluna 1 é despressurizada totalmente promovendo a saída de uma grande parte de oxigénio contido no interior do adsorvente, regenerando parcialmente o leito. A corrente de despressurização percorre a coluna 1 no sentido descendente sendo removida pela sua base para a atmosfera. A pressão da coluna 1 no final desta etapa é aproximadamente a atmosférica.

Para promover uma melhor regeneração do adsorvente faz-se a **purga** da coluna, na qual a fracção da corrente enriquecida de produto produzida na segunda coluna não-aproveitada para o tanque de retro-enchimento é usada para purgar a primeira coluna em contra-corrente. Desta forma as moléculas de oxigénio que ainda permanecem no interior do adsorvente após a etapa de despressurização são removidas pela base da coluna 1 promovendo a regeneração do adsorvente nesse leito. A pureza do produto é assim melhorada pois a regeneração do adsorvente é mais completa. O caudal de purga deve ser suficientemente elevado por forma à regeneração do adsorvente. No entanto, não poderá ser demasiado elevado, pois o tempo de contacto entre o adsorvente e o gás diminui e a adsorção perderá eficiência. Há portanto um caudal de purga óptimo que permitirá obter a maior pureza possível.

- **Retro-enchimento**

A corrente de saída da coluna 1 aproveitada como produto será armazenada num tanque designado por tanque de retro-enchimento. Assim, na etapa de retro-enchimento uma fracção deste volume acumulado é utilizada para pressurizar da coluna 2, à semelhança do que acontece no passo da igualização da pressão. Após o passo de igualização da pressão, é introduzida no topo da coluna 2 a corrente de retro-enchimento proveniente do tanque de armazenamento.

A duração da etapa de retro-enchimento deverá ser suficientemente longa para garantir que é introduzida na coluna 2 uma quantidade de produto que, sendo adsorvida em primeiro lugar, vai retardar a adsorção do ar comprimido alimentado garantindo a pureza do processo. Simultaneamente este tempo não poderá ser demasiado extenso de modo que a eficiência do processo não diminua. Esta etapa termina quando a pressão no tanque de retro-enchimento iguala a pressão da coluna 2. Após esta etapa a coluna 2 encontra-se geralmente a uma pressão superior a 5,5 bar e a 6,40 bar quando a pressão de entrada é 6,5 bar e 7,5 bar, respectivamente.

O objectivo é maximizar a entrada do ar à pressão elevada, quando o desempenho da coluna de adsorção na separação é maior.

- **Pressurização**

Nesta etapa a pressão da coluna 2, parcialmente pressurizada, é aumentada até ao valor desejado pela alimentação com ar comprimido. Após as etapas de igualização da pressão e retro-enchimento, a coluna 2 encontra-se quase totalmente pressurizada. Os requisitos de ar comprimido para a alimentação do leito são desta forma inferiores. Se não fossem realizados os passos mencionados a quantidade de ar que teria de ser alimentada à coluna 2 seria muito superior, pois esta teria de ser pressurizada de 0 bar até 6,5 ou 7,5 bar.

As duas colunas operam ciclicamente garantindo a produção contínua de azoto. A sequência das etapas ocorridas em cada um dos leitos é apresentada na Tabela 6. Por convenção consideramos a etapa da igualização da pressão como sendo a primeira etapa.

Os tempos durante os quais ocorrem as etapas de igualização, retro-enchimento e produção são possíveis de estabelecer. O controlo destes tempos de ciclo no PSA é conseguido através do programa CX-Programmer Project. A monitorização do caudal de purga e de saída de produto é realizada manualmente.

Tabela 6. Sequência das etapas ocorridas nas duas colunas de adsorção

COLUNA 1	COLUNA 2
<p>Igualização da pressão</p> <p>As válvulas K 07 e K 08 abrem permitindo a ligação entre os dois leitos</p>	
<p style="text-align: center;">Retro-enchimento</p> <p>A corrente de produto retorna à coluna 1, passando essencialmente pela válvula anti-retorno R 02, mas também pela válvula de agulha O 02. A válvula K 05 abre.</p>	<p style="text-align: center;">Despressurização e dessorção</p> <p>A válvula K 04 abre permitindo que a corrente de despressurização seja removida da coluna 2 em direcção ao silenciador X 01. (Purga) A fracção da corrente de azoto produzida na coluna 1 não aproveitada como produto passa pela válvula O 01 regenerando o adsorvente na coluna 2</p>
<p style="text-align: center;">Pressurização / Produção</p> <p>A corrente de ar comprimido passa pela válvula anti-retorno R 01 e válvula pneumática K 01 sendo alimentada à coluna 1</p> <p>Ocorre a adsorção do oxigénio e a produção de uma corrente rica em azoto. Uma fracção dessa corrente passa pelas válvulas K 05 e O 02 em direcção ao tanque de retro-enchimento.</p>	
<p>Igualização da pressão</p> <p>As válvulas K 07 e K 08 abrem permitindo a ligação entre os dois leitos</p>	
<p style="text-align: center;">Despressurização e dessorção</p> <p>A válvula K 03 abre permitindo que a corrente de despressurização seja removida da coluna 1 em direcção ao silenciador X 01. (Purga) A fracção da corrente de azoto produzida na coluna 2 não aproveitada como produto passa pela válvula O 01 regenerando o adsorvente na coluna 1</p>	<p style="text-align: center;">Retro-enchimento</p> <p>A corrente de produto retorna à coluna 2, passando essencialmente pela válvula anti-retorno R 02, mas também pela válvula de agulha O 02. A válvula K 06 abre.</p>
	<p style="text-align: center;">Pressurização / Produção</p> <p>A corrente de ar comprimido passa pela válvula anti-retorno R 01 e válvula pneumática K 02 sendo alimentada à coluna 2.</p> <p>Ocorre a adsorção do oxigénio e a produção de uma corrente rica em azoto. Uma fracção dessa corrente passa pelas válvulas K 06 e O 02 em direcção ao tanque de retro-enchimento</p>
<p>Igualização da pressão</p> <p>As válvulas K 07 e K 08 abrem permitindo a ligação entre os dois leitos</p>	

A variação da pressão nas duas colunas e no tanque de retro-enchimento ao longo de um ciclo poderá ser observada no gráfico seguinte.

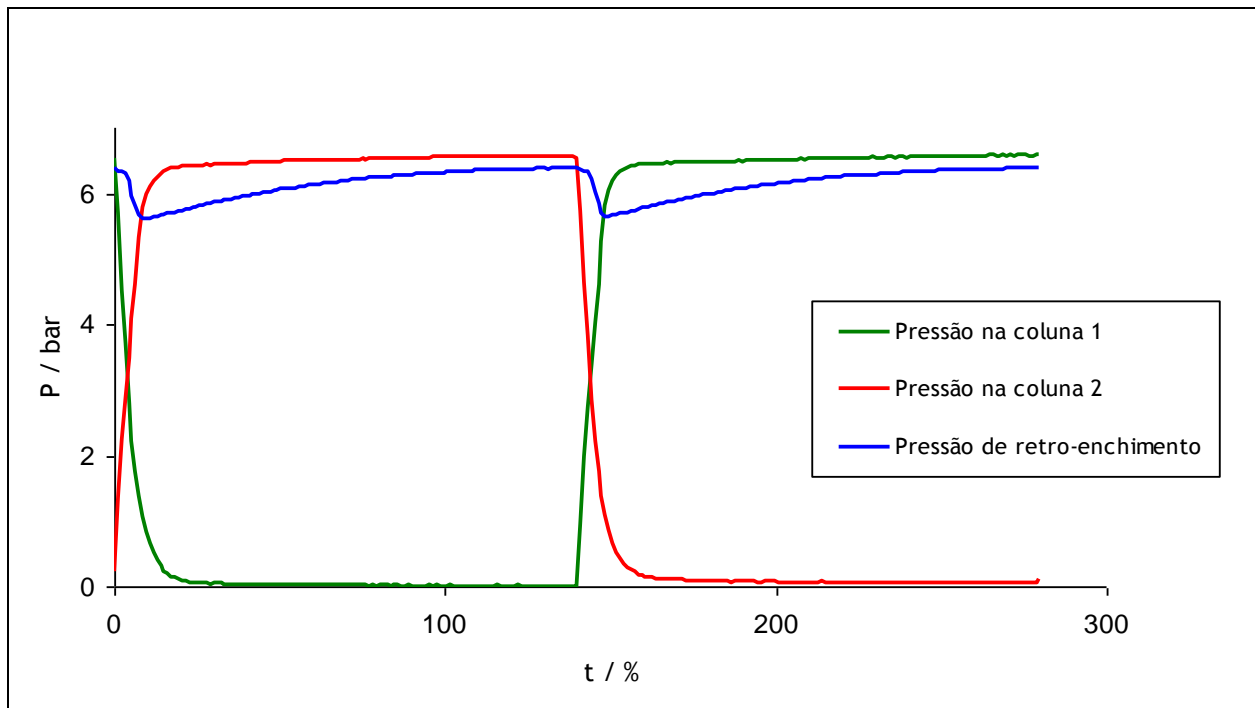


Figura 8. Variação da pressão nas colunas e no tanque de retro-enchimento ao longo de um ciclo completo

Inicialmente podemos observar um aumento de pressão na coluna 2 e uma diminuição de pressão na primeira coluna consequência da etapa de igualização de pressão. No final desta etapa a pressão nas colunas é de cerca de 3,25 bar.

Seguidamente a pressão na coluna 1 continua a diminuir até atingir a pressão ambiente resultado da etapa de despressurização. A pressão na segunda coluna continua a aumentar alimentada pelo tanque de retro-enchimento. A etapa de retro-enchimento termina quando a pressão na coluna iguala a pressão no referido tanque, sensivelmente a 5,8 bar. Após esta etapa, a pressão da coluna 2 continua a aumentar alimentada directamente com ar comprimido, até aos 6,5 bar. Em paralelo dá-se o enchimento do tanque de retro-enchimento, a partir da corrente de produção da coluna 2.

O meio ciclo termina quando ocorre nova igualização da pressão. No meio ciclo seguinte as etapas ocorridas em cada uma das colunas invertem-se.

7 Resultados obtidos

Após o estudo comparativo entre os vários adsorventes concluiu-se que o adsorvente a utilizar na unidade de PSA de elevado débito de produção de azoto seria o CMS-a.

Na tabela 7 podemos obter informação acerca dos valores das massas de adsorvente utilizado, bem como das dimensões das colunas onde ocorre o processo.

Tabela 7. Valores das massas de adsorvente utilizado volume das colunas

Massa de adsorvente da coluna 1 (%)	78,51
Massa de adsorvente da coluna 2 (%)	78,51
Massa total de adsorvente (%)	156,96
Volume da coluna 1 (%)	114,00
Volume da coluna 2 (%)	114,00

Depois da montagem da unidade procedeu-se à optimização do seu funcionamento. O objectivo era obter o máximo caudal possível para diversas purezas (99,95 %, 99,99 %, 99,999 %), alterando as várias condições operatórias e de projecto. Foram realizadas experiências a diferentes pressões de entrada, volumes do tanque de retro-enchimento, com diversas combinações de tempos de ciclo e com diferentes caudais de purga.

Os tempos de ciclo utilizados foram fornecidos pela empresa Sysadvance. Os resultados de todas as experiências efectuadas são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Resultados de todas as experiências realizadas na unidade de PSA de elevado débito de produção de azoto.

	$P_{entrada}$	$Tempos\ de\ ciclo\ (%)$			Q_{purga}	$V_{rectro-ench.}$	$P_{retro-ench.}\ (bar)$		$Recup.$	$Q_{saída}$	$Pureza$
	(bar)	$t_{igual.}$	$t_{retro-ench.}$	$t_{prod.}$	(%)	(%)	P_{alta}	P_{baixa}	(%)	(%)	(% N_2)
Inicialmente foram utilizadas válvulas de igualização de 1 1/2" e restantes válvulas de 2"											
1	7	5,83	5,83	116,67	20,00	400	6,60	5,55	24,00	50,00	99,9747
2	7	5,83	5,83	116,67	21,50	400	6,75	5,65	26,00	50,00	99,9871
3	6,5	5,83	5,83	116,67	21,00	400	6,35	5,36	26,27	50,00	99,9852
Nas restantes experiências foram utilizadas válvulas de igualização de 1" e restantes válvulas de 1 1/2"											
4	6,5	5,83	5,83	116,67	20,50	400	5,96	5,23	27,98	50,00	99,9890
5	6,5	5,83	5,83	116,67	20,00	400	5,97	5,23	28,73	50,00	99,9908
6	6,5	5,83	5,83	116,67	21,75	400	5,96	5,22	27,92	50,00	99,9905
7	6,5	5,83	5,83	116,67	17,50	400	5,98	5,24	28,03	50,00	99,9912
8	6,5	5,83	5,83	116,67	17,50	200	6,17	4,90	31,76	50,00	99,9902
9	6,5	5,83	5,83	116,67	17,50	200	6,43	5,15	29,53	50,00	99,9911
10	6,5	5,83	5,83	116,67	17,50	200	6,42	5,14	28,10	50,00	99,9905
11	6,35	3,33	3,33	83,33	26,25	200	5,94	4,88	32,24	77,50	99,9743
12	6,5	3,33	3,33	100,00	23,00	200	6,17	5,07	31,10	70,00	99,9821
13	6,5	3,33	3,33	100,00	23,00	400	6,13	5,43	31,01	70,00	99,9824
14	6,5	3,33	3,33	100,00	25,00	400	5,85	5,16	36,42	90,00	99,9446
15	6,5	3,33	3,33	100,00	26,00	400	5,81	5,13	36,36	90,00	99,9445
16	6,5	3,33	3,33	100,00	25,00	400	5,84	5,15	36,18	87,50	99,9547
17	6,5	3,33	3,33	100,00	25,00	400	6,09	5,37	30,47	70,00	99,9816
18	6,5	3,33	3,33	108,33	25,00	400	6,12	5,38	31,08	70,00	99,9807
19	6,5	3,33	4,17	133,33	11,00	400	6,50	5,65	17,66	27,50	99,9990
20	6,5	3,33	4,17	133,33	10,00	400	6,51	5,66	17,65	27,50	99,9990
21	6,5	3,33	3,33	133,33	10,00	400	6,53	5,77	17,81	27,50	99,9991
22	6,5	3,33	3,33	150,00	10,00	400	6,52	5,72	18,65	27,50	99,9992
23	6,5	3,33	3,33	125,00	10,00	400	6,50	5,71	17,21	27,50	99,9991
24	6,5	3,33	3,33	141,67	10,00	400	6,56	5,76	15,42	22,50	99,9995
25	6,5	3,33	3,33	150,00	10,00	400	6,56	5,76	15,71	22,50	99,9995
26	6,5	3,33	3,33	116,67	17,50	400	6,36	5,62	26,15	50,00	99,9951
27	6,5	3,33	3,33	116,67	17,50	400	6,30	5,53	28,12	55,00	99,9928
28	6,5	3,33	3,33	125,00	17,50	400	6,40	5,61	24,75	45,00	99,9967
29	7,5	3,33	3,33	133,33	10,50	400	7,43	6,56	16,86	28,00	99,9995
30	7,5	3,33	3,33	133,33	10,50	400	7,42	6,50	17,89	30,00	99,9995
31	7,5	3,33	3,33	133,33	10,50	400	7,39	6,52	20,32	35,00	99,9993
32	7,5	3,33	3,33	133,33	10,50	400	7,35	6,44	21,70	37,50	99,9992
33	7,5	3,33	3,33	133,33	10,50	400	7,36	6,45	22,71	40,00	99,9990
34	7,5	4,17	3,33	133,33	10,50	400	7,37	6,52	23,13	40,00	99,9988
35	7,5	3,33	3,33	141,67	10,50	400	7,40	6,52	21,56	35,75	99,9285
36	7,4	3,33	3,33	116,67	17,50	400	7,05	6,25	27,00	55,00	99,9968
37	7,3	3,33	3,33	116,67	17,50	400	7,01	6,17	28,22	59,00	99,9958
38	7,2	3,33	3,33	116,67	17,50	400	6,85	6,05	30,33	62,50	99,9946
39	7,2	3,33	3,33	116,67	17,50	400	6,94	6,13	31,48	65,00	99,9933

Os primeiros testes realizados (ensaios 1 a 12) tinham como objectivo principal avaliar o comportamento inicial da unidade. Estes resultados iniciais foram muito satisfatórios uma vez que foi obtida uma corrente rica em azoto com uma pureza acima dos 99,9 % e um caudal de saída mínimo de 50 %.

No entanto, foi detectado um problema nos três primeiros ensaios. Constatou-se que a variação de pressão nas sucessivas etapas era demasiado brusca devido ao facto de se usarem válvulas com kv demasiado elevado; tal pode causar a danificação do adsorvente. De modo a diminuir o risco de fluidização nos leitos procedeu-se à diminuição do tamanho das válvulas correspondentes (válvulas K 01 a K 07). Assim, a partir da experiência 4 (inclusive) passaram a ser utilizadas válvulas de igualização de 1” e restantes válvulas de 1 1/2 “. Desta forma a pressurização e regeneração das colunas ocorre mais lentamente sendo produzida uma menor quantidade de produto em cada ciclo. Este facto explica a diminuição das pressões (alta e baixa) no tanque de retro-enchimento nas experiências seguintes. A corrente de alimentação demora mais tempo a percorrer a coluna, logo para o mesmo tempo de ciclo a recuperação aumenta, visto que a quantidade de ar requerido na alimentação diminui.

Nos ensaios 8 a 12 foi utilizado um tanque de retro-enchimento de tamanho inferior com o objectivo de observar a influência da dimensão deste tanque no processo. Verificou-se que a pressão alta aumenta, pois o azoto produzido que entra no tanque vai provocar um maior aumento de pressão neste reservatório se este for de dimensão inferior. Da mesma forma na etapa de retro-enchimento vai ocorrer uma variação de pressão maior se o tanque for mais pequeno, logo a pressão baixa será inferior. A pureza do azoto produzido e a quantidade de ar comprimido alimentada ao processo mantêm-se aproximadamente constantes.

Uma vez que se pretende obter uma pressão de saída estável e elevada para poder corresponder às várias aplicações referidas no Capítulo 3 deste documento chegou-se à conclusão que a melhor solução seria utilizar um reservatório de dimensão superior. O volume do novo tanque de retro-enchimento nas restantes experiências é de 400 %, aumentando assim a capacidade de resposta da unidade de PSA a picos de consumo de azoto.

Seguidamente procedeu-se à optimização propriamente dita da unidade para uma pressão de alimentação de 6,5 bar. O primeiro objectivo era atingir a pureza de 99,95 % com o maior caudal de saída possível (ensaios 13 a 17). Os parâmetros obtidos no ensaio 16 correspondem ao ponto óptimo de funcionamento à pureza de 99,95 %. Para completar a optimização a esta pureza foi avaliada a unidade em condições operatórias mais robustas. Assim, retirou-se cerca de 20 % ao valor do caudal de saída obtido no ponto óptimo e o tempo

de produção foi aumentado em 8,33 %, ensaio 18. O objectivo da inclusão deste factor de segurança é garantir que a unidade consegue atingir pelo menos este ponto mínimo.

Nos ensaios 19 a 28 foi efectuada a optimização da unidade para as purezas de 99,999 % e 99,99 %. Os resultados das referidas optimizações podem ser observados na tabela 9.

Tabela 9. Resultados das optimizações à unidade de PSA à pressão de entrada de 6,5 bar.

	99,95 %		99,99 %		99,999 %	
Pureza Obtida (%)	99,9547	99,9807	99,9928	99,9967	99,9991	99,9995
Caudal Saída (%)	87,50	70,00	55,00	45,00	27,50	22,50
Recuperação (%)	36,18	31,08	28,12	24,75	17,21	15,71
Produtividade (m ³ hr ⁻¹ ton ⁻¹)	133,79	107,03	84,10	68,81	42,05	34,40
Caudal de Purga (%)	25,00	25,00	17,50	17,50	10,00	10
Pressão entrada (bar)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Tempo de igualização (%)	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
Tempo de retro-enchimento (%)	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
Tempo de produção (%)	100,00	108,33	116,67	125,00	133,33	141,67

De seguida foram realizadas optimizações à unidade à pressão de entrada de 7,5 bar (ensaios 29 a 39) para as purezas de 99,999 % e 99,99 %.

Tabela 10. Resultados das optimizações à unidade de PSA à pressão de entrada de 7,5 bar.

	99,95 %		9999 %		99,999 %	
Pureza Obtida (%)	-	-	99,9933	-	99,9990	99,9993
Caudal Saída (%)	-	-	65,00	-	40,00	35,75
Recuperação (%)	-	-	31,48	-	22,71	21,57
Produtividade (m ³ hr ⁻¹ ton ⁻¹)	-	-	99,39	-	61,16	54,66
Caudal de Purga (%)	-	-	17,50	-	10,50	10,50
Pressão entrada (bar)	-	-	7,2	-	7,5	7,5
Tempo de igualização (%)	-	-	3,33	-	3,33	3,33
Tempo de retro-enchimento (%)	-	-	3,33	-	3,33	3,33
Tempo de produção (%)	-	-	116,67	-	133,33	141,67

Observando as tabelas anteriores conclui-se que para purezas semelhantes o caudal de saída obtido é maior para a pressão de entrada de 7,5 bar. Se a pressão de alimentação é maior, será alimentada à coluna uma maior quantidade de gás, logo a quantidade obtida

como produto vai aumentar. Este aumento na quantidade de produto recolhido origina um aumento na recuperação.

Nos ensaios 36,37, 38 e 39 as necessidades de ar comprimido na alimentação excediam a capacidade do compressor disponível na empresa. Assim, foi tomada a decisão de terminar a optimização à pressão de entrada de 7,5 bar neste ponto. Esta é a razão pela qual não foram obtidos valores para a pureza de 99,95 % e margem de segurança à pureza de 99,99 %.

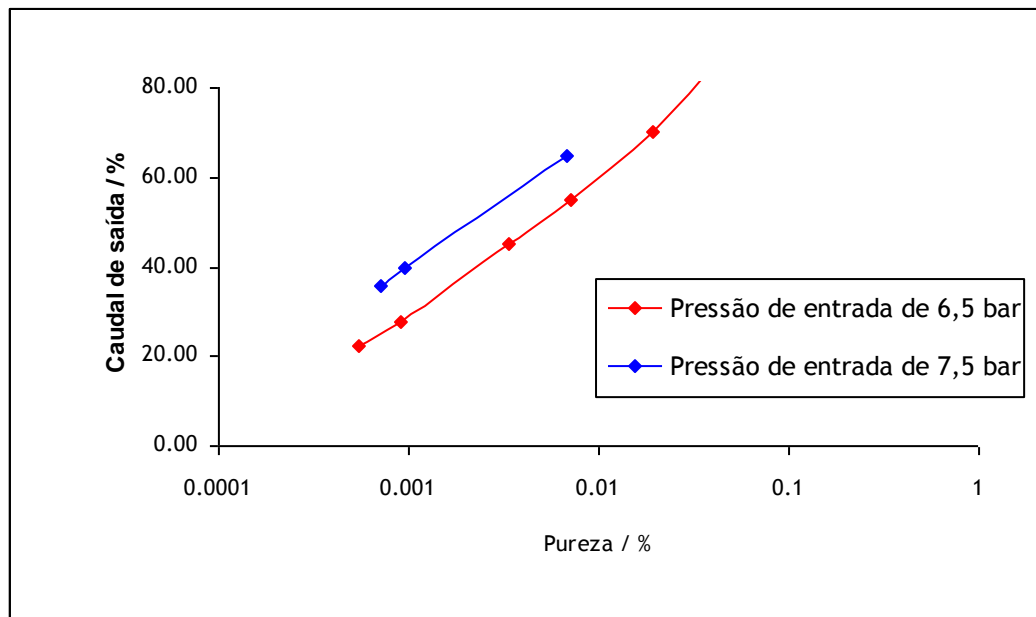


Figura 9. Representação gráfica do caudal de produto em função da percentagem de oxigénio

Por análise gráfica verificamos que para a pureza padrão de 99,99 % esta unidade consegue produzir 55,00 % e 65,00 % às pressões de entrada de 6,5 bar e 7,5 bar, respectivamente.

Pela análise das figuras 12 e 13 podem ser comparadas a produtividade e a recuperação apresentadas pela unidade de elevado débito de produção de azoto com as unidades fornecidas pela concorrência. Pode-se concluir que a unidade deste Projecto apresenta produtividades elevadas superando as unidades concorrentes para a quase totalidade das purezas testadas. Há apenas uma pequena gama de purezas em que a unidade fornecida pela Isolcell apresenta produtividades superiores.

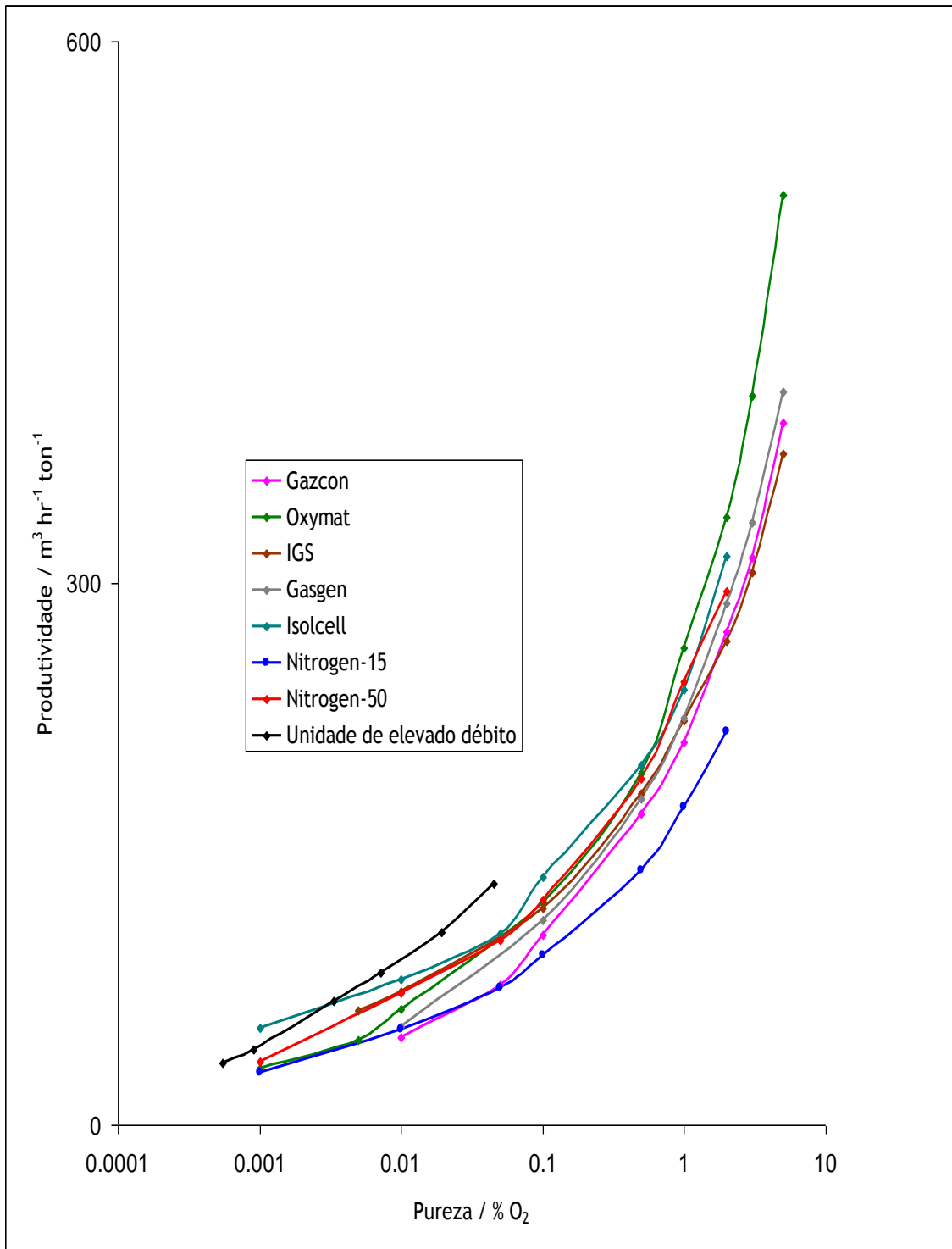


Figura 12. Representação gráfica das produtividades em função da pureza apresentadas pelas unidades fornecidas pelas várias empresas e pela unidade de elevado débito do Projecto.

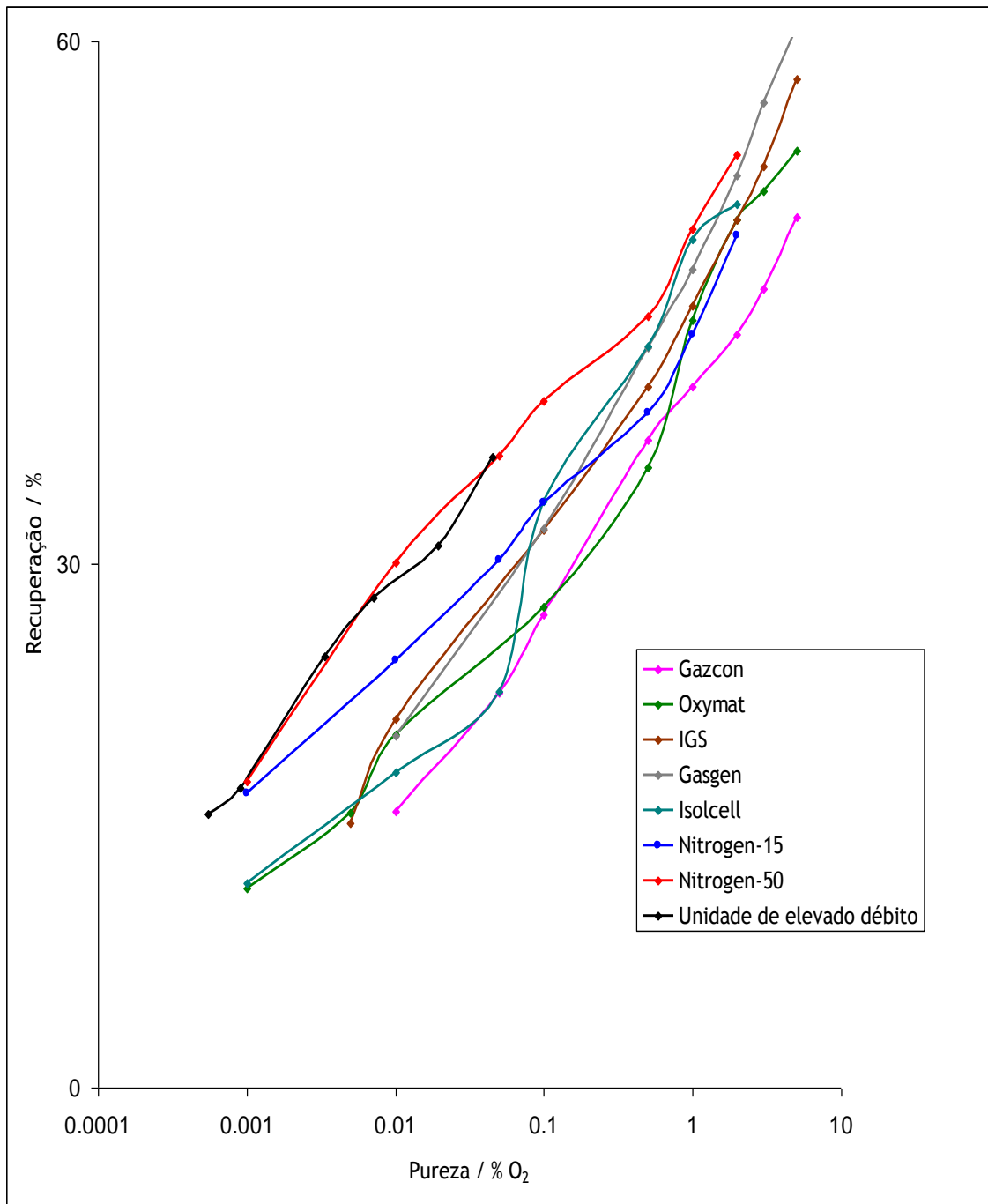


Figura 13. Representação gráfica das recuperações em função da pureza apresentadas pelas unidades fornecidas pelas várias empresas e pela unidade de elevado débito do Projecto.

Relativamente à recuperação evidenciada por esta unidade de elevado débito verificamos que os valores apresentados pelas unidades concorrentes são muito inferiores. A única unidade que rivaliza com a unidade de elevado débito é o PSA-Nitrogen 50 também fornecido pela Sysadvance.

Seguidamente são analisadas as reacções do processo a variações isoladas de um determinado parâmetro tendo sido mantidos os restantes parâmetros constantes.

- **Caudal de saída**

Um aumento do caudal de saída, mantendo os restantes parâmetros do processo constantes, resulta na diminuição da pureza do produto. Este facto pode ser observado claramente em vários ensaios efectuados, nomeadamente nos ensaios 16 e 17, 26 e 27 e ensaios 29 a 33. Esta diminuição da pureza pode estar relacionada com a capacidade de adsorção das colunas e com a diminuição do tempo de contacto entre o gás e o adsorvente na coluna à medida que o caudal de produção aumenta. Logo, a eficiência do estágio de adsorção do processo diminui influenciando a pureza do produto obtido. Pode ser também observado um aumento da recuperação, pois apesar de ser alimentada uma maior quantidade de ar comprimido, o aumento do caudal de saída terá um impacto maior sobre a recuperação.

- **Tempo de igualização**

O tempo de igualização deve ser suficiente para que as pressões das colunas sejam igualadas. Depois de atingida a igualdade de pressões nas colunas, estas mantêm a sua pressão até que o tempo da etapa de igualização se esgote. Durante este tempo a produção de azoto é interrompida, logo é desejável que o tempo de igualização não seja demasiado longo.

Nos ensaios 33 e 34 pode-se verificar que um aumento no tempo de igualização em 0,83 % não produz efeito relevante ao nível da pureza obtida. Isso significa que o tempo de 3,33 % é suficiente para a igualização completa. Pode ser observado um aumento da recuperação no ensaio 34, pois apesar de ser alimentada a mesma quantidade de ar comprimido o ciclo torna-se mais longo, logo é adicionado ao processo um caudal de ar ligeiramente menor.

- **Tempo de retro-enchimento**

Este tempo de retro-enchimento deve ser suficientemente longo para garantir que é introduzida na coluna de adsorção uma quantidade de produto que vai forçar a frente de concentração a iniciar-se mais cedo na coluna aumentando a pureza do processo. Ao mesmo tempo este tempo não poderá ser demasiado extenso, pois a partir do momento em que as pressões no tanque de retro-enchimento e na coluna são igualadas, o prolongar do tempo de retro-enchimento não trará benefícios ao processo, acarretando outrossim perda de eficiência.

Entre os ensaios 20 e 21 o tempo de retro-enchimento foi diminuído 0,83 % não sendo observada influência na pureza do produto. Pode-se observar também que as pressões alta e baixa do tanque de retro-enchimento são maiores no ensaio 21 pelas razões acima invocadas. A recuperação do ensaio 21 é superior. Por um lado, a pressão baixa é inferior quando o tempo de retro-enchimento é maior, logo terá de ser adicionado mais ar comprimido na alimentação. Por outro lado, se o tempo de retro-enchimento é maior, vai ser adicionada à coluna uma maior quantidade de gás nesta etapa, logo os requisitos na alimentação deveriam diminuir. O que se pode concluir destes ensaios é que o facto da pressão baixa diminuir tem mais influência na recuperação do que a quantidade de produto adicionada nesta etapa, levando assim a um aumento da recuperação.

- **Tempo de produção**

O tempo da etapa de produção deve ser elevado de modo que a adsorção e regeneração sejam o mais longas possível e para que o adsorvente seja sujeito a um menor número de etapas de pressurização e despressurização. No entanto, este tempo não poderá ser demasiado longo, de outra forma ocorre a saída da frente de concentração, com o conseqüente aumento da concentração em oxigénio.

Entre os ensaios 17 e 18 ocorre um aumento do tempo de produção de 8,33 %, originando um aumento nas pressões de retro-enchimento e uma diminuição pouco significativa na pureza. A recuperação também aumenta pois a quantidade de ar comprimido alimentada é igual mas o tempo de ciclo aumenta.

- **Caudal de purga**

Entre os ensaios 4 e 7 os valores do caudal de purga foram variados mantendo-se as restantes condições operatórias constantes. Estas mudanças têm implicações na pureza do processo traduzidas pelo seguinte gráfico.

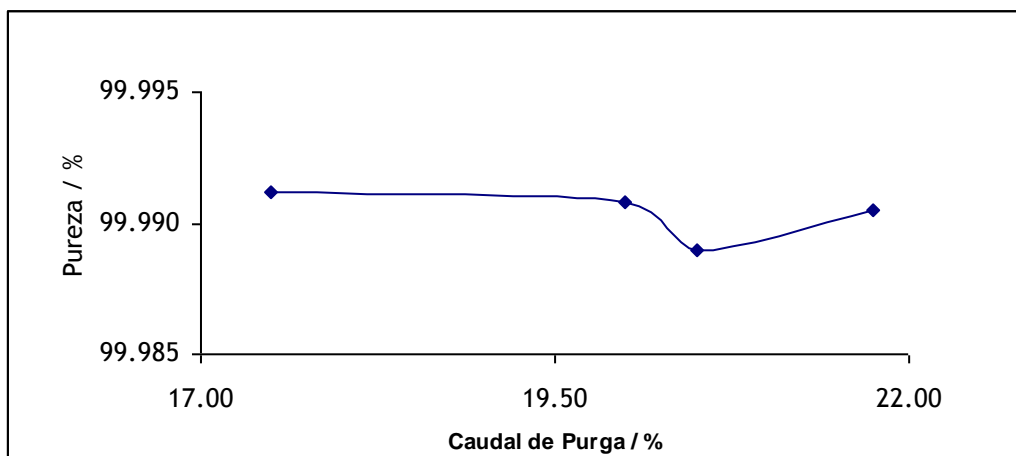


Figura 10. Representação gráfica da pureza do produto obtido em função do caudal de purga

Por análise da figura 10 pode-se concluir que, de entre os valores de caudal de purga utilizados, o valor de 17,50 % é aquele que permite obter uma pureza mais elevada. Por um lado, o caudal de purga deve ser suficientemente elevado para que a regeneração do adsorvente seja eficaz. Por outro, este caudal não poderá ser demasiado elevado pois a partir do momento em que a coluna se encontra totalmente regenerada, prosseguir com a purga apenas irá desperdiçar caudal de produto. Deste modo, 17,50 % é o valor óptimo de caudal de purga que permite obter a maior pureza.

8 Conclusões

A produção de azoto por PSA é conseguida devido às diferentes difusividades de adsorção dos componentes do ar atmosférico no CMS. O oxigénio difunde-se mais rapidamente no adsorvente, sendo produzida uma corrente essencialmente constituída por azoto.

O azoto produzido poderá ser utilizado em aplicações em diversas indústrias, substituindo o ar atmosférico que contém oxigénio e vapor de água. A especificidade de cada uma das aplicações determina a pureza requerida e a quantidade de azoto necessária. A unidade de elevado débito desenvolvida está vocacionada para as situações em que a quantidade de azoto exigida é elevada.

Antes da montagem da unidade de PSA realizou-se um estudo comparativo entre vários adsorventes numa unidade laboratorial de modo a determinar qual o adsorvente a utilizar na unidade industrial. O adsorventes CMS-a e CMS-b apresentam os resultados mais satisfatórios, tendo sido escolhida a primeira opção para a utilização na unidade de elevado débito baseado em argumentos comerciais.

Na optimização da unidade PSA o objectivo foi conseguir produzir o maior caudal de azoto e recuperação para purezas pré-definidas, variando as condições operatórias e de projecto; tempo de igualização e produção, caudal de purga e retro-enchimento. Existe um valor óptimo de cada uma destas condições que permite maximizar a produtividade da unidade desenvolvida.

Foram obtidos os seguintes resultados na optimização da unidade de PSA de elevado débito à pressão de alimentação de 6,5 bar:

- Pureza: 99,95 %; caudal de saída: 87,50 %; recuperação: 36,18 %;
- Pureza: 99,99 %; caudal de saída: 55,00 %; recuperação: 28,12 %;
- Pureza: 99,999 %; caudal de saída: 27,50 %; recuperação: 17,21 %;

Os resultados relativos à margem de segurança, para a pressão de entrada de 6,5 bar foram os seguintes:

- Pureza: 99,95 %; caudal de saída: 70,00%; recuperação: 31,08 %;
- Pureza: 99,99 %; caudal de saída: 45,00 %; recuperação: 24,75 %;
- Pureza: 99,999 %; caudal de saída: 22,50 %; recuperação: 15,71 %;

Não foi realizada a optimização completa da unidade à pressão de entrada de 7,5 bar, pois as necessidades de ar comprimido excediam a capacidade do compressor. Assim, foram obtidos os seguintes resultados:

- Pureza: 99,99 %; caudal de saída: 65,00 %; recuperação: 31,48 %;
- Pureza: 99,999 %; caudal de saída: 40,00 %; recuperação: 22,71 %;
- Margem de segurança para a pureza: 99,999 %; caudal de saída: 35,75 %;

recuperação: 21,57 %;

Para as purezas mais baixas foram utilizados tempos de produção mais curtos e caudais de purga mais elevados, sendo obtidos caudais de saída mais elevados e recuperações mais elevadas. Os tempos de produção utilizados são menores pois a pureza requerida é menor, logo os caudais de purga utilizados são maiores. Isto acontece porque a quantidade de gás necessária para regenerar uma coluna continua a ser a mesma, mas o tempo de ciclo é menor. Os tempos de igualização e retro-enchimento utilizados são iguais para as várias optimizações, pois todas as purezas testadas são consideradas altas purezas e portanto as condições utilizadas deverão ser as indicadas.

Finalmente, pode-se concluir que a unidade do Projecto supera as unidades fornecidas pelas empresas concorrentes ao nível das produtividades e das recuperações obtidas.

Referências

- [1] Ruthven, D.M. *Pressure Swing Adsorption*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [2] Santos, J., Study of New Adsorbents and Operation Cycles for Medical PSA units, Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2005
- [3] www.grasys.com/products/gas/nitrogen
- [4] Downie, N.A. *Industrial Gases*, Landmark Ltd. 1997.
- [5] Yang Ralph, T. *Adsorbents Fundamentals and Applications*, New Jersey. 2003

Anexo 1

Na tabela 11 podem ser observados todos os ensaios relativos ao adsorvente CMS-a efectuados no estudo comparativo entre os vários adsorventes.

Tabela 11. Ensaio relativos ao adsorvente CMS-a

	Pureza (% N ₂)	Q _{saída} (%)	Recup. (%)	P _{entrada} (bar)	Tempos de ciclo (%)			Q _{purga} (%)	P _{retro-ench.} (bar)	
					t _{igual.}	t _{retro-ench.}	t _{prod.}		P _{alta}	P _{baixa}
1	99,8890	0.30	-	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,49	5,96
2	99,9125	0.28	-	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,45	5,95
3	99,9051	0.29	-	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,47	5,96
4	99,9084	0.29	27,07	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,43	5,90
5	99,2300	0.70	47,67	6,5	3,33	4,17	83,33	0,20	6,45	5,92
6	98,8400	0.80	50,44	6,5	1,67	0,00	66,67	0,25	6,24	5,97
7	98,4700	0.88	51,60	6,5	1,67	0,00	66,67	0,25	6,21	5,94
8	98,1400	0.93	51,18	6,5	1,67	0,00	66,67	0,30	6,18	5,90
9	98,1800	0.96	53,49	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,18	5,90
10	97,8500	1.01	54,61	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,15	5,87
11	98,0600	0.99	54,15	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,18	5,90
12	99,9743	0.18	-	6,5	3,33	4,17	116,67	0,07	6,46	5,95
13	99,9816	0.15	-	6,5	3,33	4,17	116,67	0,07	6,46	5,95
14	99,9848	0.16	-	6,5	3,33	4,17	100,00	0,07	6,44	5,94
15	99,9812	0.15	-	6,5	3,33	4,17	100,00	0,9	6,43	5,92
16	99,9828	0.15	-	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,43	5,94
17	99,9883	0.13	-	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,45	5,94
18	99,9897	0.12	20,74	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,46	5,95
19	99,9895	0.12	18,82	6,5	3,33	4,17	100,00	0,06	6,44	5,94
20	99,9902	0.12	18,99	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,44	5,95
21	99,9896	0.12	19,55	6,5	3,33	4,17	100,00	0,04	6,44	5,94

Anexo 2

Na tabela 12 podem ser observados todos os ensaios relativos ao adsorvente CMS-b efectuados no estudo comparativo entre os vários adsorventes.

Tabela 12. Ensaio relativos ao adsorvente CMS-b

	Pureza (% N ₂)	Q _{saída} (%)	Recup. (%)	P _{entrada} (bar)	Tempos de ciclo (%)			Q _{purga} (%)	P _{retro-ench.} (bar)	
					t _{igual.}	t _{retro-ench.}	t _{prod.}		P _{alta}	P _{baixa}
1	99,9885	0,12	21,91	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,44	5,97
2	99,9894	0,12	20,59	6,5	3,33	4,17	100,00	0,06	6,43	5,94
3	99,9907	0,12	20,20	6,5	3,33	4,17	100,00	0,07	6,43	5,92
4	99,9900	0,12	21,31	6,5	3,33	4,17	116,67	0,07	6,43	5,94
5	99,9903	0,12	19,32	6,5	3,33	4,17	100,00	0,08	6,41	5,91
6	99,9076	0,29	37,18	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,33	5,83
7	99,8980	0,30	36,47	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,32	5,81
8	99,9051	0,30	36,30	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,32	5,82
9	97,8500	0,99	54,74	6,5	1,67	0,00	66,67	0,30	6,23	5,95
10	97,9500	0,98	55,35	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,21	5,94
11	97,9800	0,97	55,05	6,5	1,67	0,00	66,67	0,30	6,24	5,94
12	97,9000	0,97	53,53	6,5	1,67	0,00	66,67	0,34	6,21	5,95
13	98,0500	0,94	53,02	6,5	1,67	0,00	66,67	0,31	6,22	5,94
14	98,1100	0,93	53,07	6,5	1,67	0,00	66,67	0,30	6,24	5,94
15	98,1400	0,94	53,61	6,5	1,67	0,00	66,67	0,27	6,25	5,96
16	98,1000	0,95	54,72	6,5	1,67	0,00	66,67	0,27	6,25	5,95

Anexo 3

Na tabela 13 podem ser observados todos os ensaios relativos ao adsorvente CMS-c efectuados no estudo comparativo entre os vários adsorventes.

Tabela 13. Ensaio relativos ao adsorvente CMS-c

	<i>Pureza</i> (% N ₂)	<i>Q_{saida}</i> (%)	<i>Recup.</i> (%)	<i>P_{entrada}</i> (bar)	<i>Tempos de ciclo (%)</i>			<i>Q_{purga}</i> (%)	<i>P_{retro-ench.}</i> (bar)	
					<i>t_{igual.}</i>	<i>t_{retro-ench.}</i>	<i>t_{prod.}</i>		<i>P_{alta}</i>	<i>P_{baixa}</i>
1	99,8310	0,12	23,90	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,48	6,00
2	99,9223	0,07	16,67	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,48	5,99
3	99,9419	0,05	12,47	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,48	6,02
4	99,4920	0,29	37,17	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,38	5,87
5	99,6160	0,24	37,70	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,38	5,87
6	99,8110	0,16	25,30	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,42	5,92
7	99,8530	0,14	21,58	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,46	5,97
8	99,9031	0,09	15,19	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,47	5,97
9	96,1200	0,99	57,56	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,30	6,02
10	98,1000	0,68	47,92	6,5	1,67	0,00	66,67	0,28	6,26	6,00
11	97,9400	0,71	43,31	6,5	1,67	0,00	66,67	0,32	6,32	6,03
12	98,0100	0,70	43,56	6,5	1,67	0,00	66,67	0,32	6,34	6,05
13	97,8500	0,72	42,50	6,5	1,67	0,00	66,67	0,34	6,32	6,03

Anexo 4

Na tabela 14 podem ser observados todos os ensaios relativos ao adsorvente CMS-d efectuados no estudo comparativo entre os vários adsorventes.

Tabela 14. Ensaio relativos ao adsorvente CMS-d

	Pureza (% N ₂)	Q _{saída} (%)	Recup. (%)	P _{entrada} (bar)	Tempos de ciclo (%)			Q _{purga} (%)	P _{retro-ench.} (bar)	
					t _{igual.}	t _{retro-ench.}	t _{prod.}		P _{alta}	P _{baixa}
1	97,3100	1,00	50,50	6,5	1,67	0,00	66,67	0,27	6,24	5,97
2	97,2900	0,99	49,54	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,27	5,97
3	97,4000	0,95	48,34	6,5	1,67	0,00	66,67	0,29	6,28	5,97
4	97,5000	0,90	46,79	6,5	1,67	0,00	66,67	0,30	6,30	5,99
5	98,3900	0,84	46,69	6,5	1,67	0,00	66,67	0,28	6,32	6,07
6	97,8300	0,87	45,91	6,5	1,67	0,00	66,67	0,28	6,30	6,01
7	97,7800	0,86	46,03	6,5	2,17	0,00	66,67	0,28	6,32	5,99
8	97,9500	0,85	46,24	6,5	1,67	0,00	66,67	0,27	6,33	6,01
9	97,9000	0,85	45,91	6,5	1,67	0,00	66,67	0,30	6,27	5,99
10	99,7210	0,29	26,99	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,44	5,94
11	99,7030	0,29	26,59	6,5	3,33	4,17	83,33	0,14	6,44	5,88
12	99,7710	0,26	24,27	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,43	5,86
13	99,8460	0,23	22,85	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,43	5,88
14	99,8710	0,21	21,51	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,43	5,89
15	99,9026	0,18	18,57	6,5	3,33	4,17	83,33	0,10	6,44	5,89
16	99,9323	0,12	15,56	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,47	5,92
17	99,9651	0,07	9,52	6,5	3,33	4,17	100,00	0,04	6,50	5,95
18	99,9672	0,06	8,06	6,5	3,33	4,17	100,00	0,05	6,52	5,98

Anexo 5

Na figura seguinte podemos observar o compressor, secador frigorífico e diversos filtros utilizados no processo.



Figura 15. Representação do compressor, secador frigorífico e filtros utilizados no processo.

Anexo 6

Na tabela seguinte estão descritas as características de todos os componentes pneumáticos apresentados no Capítulo 5 - Diagrama Processual.

Tabela 15. Descrição de todos estes componentes pneumáticos da unidade de PSA de elevado débito de produção de azoto

B 01	Reservatório de alimentação	G 3"	Volume de 200 % Pressão máxima de 10 bar
B 02	Reservatório de backfill	G 3"	Volume de 200 % Pressão máxima de 10 bar
B 03	Coluna de adsorção 1	-	Volume de 114 %
B 04	Coluna de adsorção 2	-	Volume de 114 %
D 01	Regulador de pressão	G 1 1/2"	Pressão máxima de 16 bar
D 02	Regulador de pressão	G 1 1/2"	Pressão máxima de 10 bar
F 01	Filtro de partículas	G 1 1/2"	Pressão máxima de 16 bar
F 02	Filtro de partículas	G 1 1/2"	Pressão máxima de 10 bar
K 01	Válvula pneumática	G 1 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
K 02	Válvula pneumática	G 1 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
K 03	Válvula pneumática	G 1 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
K 04	Válvula pneumática	G 1 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
K 05	Válvula pneumática	G 1 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
K 06	Válvula pneumática	G 1 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
K 07	Válvula pneumática	G 1"	Pressão máxima de 9 bar
K 08	Válvula pneumática	G 1"	Pressão máxima de 9 bar
K 09	Válvula pneumática	G 1/2"	Pressão máxima de 9 bar
O 01	Válvula de agulha	G 1/2"	Pressão máxima de 8 bar

O 02	Válvula de agulha	G 3/4"	Pressão máxima de 10 bar
O 03	Válvula de agulha	G 1/2"	Pressão máxima de 8 bar
P 01	Medidor de pressão	G 1/8"	Pressão máxima de 10 bar
P 02	Medidor de pressão	G 1/8"	Pressão máxima de 10 bar
PI 01	Barómetro	G 1/8"	Pressão máxima de 16 bar
PI 02	Barómetro	G 1/8"	Pressão máxima de 10 bar
PS 01	Pressostato		Pressão máxima de 8 bar
PS 02	Pressostato		Pressão máxima de 8 bar
Q 01	Caudalímetro	G 2"	Pressão máxima de 8,5 bar Caudal máximo de 12000 l min ⁻¹
Q 02	Caudalímetro	G 1"	Pressão máxima de 8,5 bar Caudal máximo de 3000 l min ⁻¹
Q 03	Caudalímetro	G 1"	Pressão máxima de 8,5 bar Caudal máximo de 3000 l min ⁻¹
R 01	Válvula anti-retorno	G 2"	Pressão máxima de 8 bar
R 02	Válvula anti-retorno	G 2"	Pressão máxima de 8 bar
R 03	Válvula anti-retorno	G 1/2"	Pressão máxima de 15 bar
X 01	Silenciador	G 3"	-
Y 01	Válvula de segurança	G 1/2"	Pressão máxima de 10 bar
Y 02	Válvula de segurança	G 1/2"	Pressão máxima de 10 bar
Y 01	Válvula de segurança	G 1/2"	Pressão máxima de 10 bar