



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL JESUS DE ALMEIDA HENRIQUE

AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO A PARTIR DO AR POR
PRESSURE/VACUUM SWING ADSORPTION

FORTALEZA – CEARÁ

2022

GABRIEL JESUS DE ALMEIDA HENRIQUE

AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO A PARTIR DO AR POR
PRESSURE/VACUUM SWING ADSORPTION

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios

Fortaleza-CE

2022

GABRIEL JESUS DE ALMEIDA HENRIQUE

AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO OXIGÊNIO A PARTIR DO AR POR
PRESSURE/VACUUM SWING ADSORPTION

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 18/11/2022.

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr^a. Rafaelle Gomes Santiado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hugo Rocha Peixoto
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Dr. Rafael Augusto Morales Ospino
Institut Jean Lamour (IJL)

RESUMO

O coronavírus (COVID-19), que ocasionou um cenário de pandemia, elevou a demanda por oxigênio de elevada pureza em todo o sistema de saúde mundial. Esse gás pode ser obtido a partir do ar por processos de separação baseados na adsorção. Para produção em pequena escala, normalmente são utilizadas unidades *Pressure Swing Adsorption* (PSA) ou *Vacuum Swing Adsorption* (VSA), devido ao seu menor tempo de ciclo, operação simplificada e possibilidade de operação em temperatura ambiente. Este trabalho objetivou a implementação de um modelo matemático para simulação de unidades PSA/VSA para obtenção de O₂ de elevada pureza (90 – 95%) e o estudo da influência de diferentes parâmetros operacionais na performance do processo. Para obtenção de dados experimentais de *breakthrough*, operação PSA/VSA e validação do modelo, foi utilizada uma unidade PSA/VSA, em escala de laboratório, empacotada com a zeólita comercial (Z10-05-03), cedida pela ZEOCHEM©. Isotermas de equilíbrio de O₂ e N₂ puros foram obtidas a 288, 298 e 313 K para a faixa de pressão de 0 a 3 bar. Curvas de *breakthrough* mono e multicomponente foram obtidas a 298 K. Um modelo matemático-fenomenológico foi implementado e resolvido através do *software gPROMS*. Os dados simulados de *breakthrough* e de variação de pressão, temperatura e pureza ao longo dos processos PSA/VSA apresentaram uma boa concordância com os dados obtidos experimentalmente. A partir do modelo validado foram avaliadas diferentes condições operacionais para o processo VSA, sendo as seguintes condições implementadas na unidade: tempo de adsorção de 7,5 s; pressão de adsorção e dessorção de 1,5 e 0,1 bar, respectivamente; vazão de 1 *Standard Liters per Minute* (SLPM). Tais condições resultaram em uma pureza de O₂ de aproximadamente 94%. Além disto, através das simulações, foi possível observar que o aumento da duração da etapa de adsorção tem influência negativa sobre a pureza de O₂ obtida. Entretanto, tem efeito positivo sobre a recuperação e produtividade do processo. A incorporação da etapa de equalização ao ciclo operacional representou ganhos de 18,9 e 14,5% na recuperação do processo para as operações PSA e VSA, respectivamente. Já o aumento do volume morto na unidade influenciou negativamente a pureza, a produtividade e a recuperação, sendo esse efeito observado em ambas as operações.

Palavras-chave: Oxigênio de elevada pureza; Zeólita; Simulação PSA/VSA.

ABSTRACT

The coronavirus (COVID-19), which caused a pandemic scenario, has increased the demand for high purity oxygen throughout the world health system. This gas can be obtained from air by adsorption-based separation processes. For small-scale production, Pressure Swing Adsorption (PSA) or Vacuum Swing Adsorption (VSA) units are normally used, due to their shorter cycle time, simplified operation and possibility of operation in ambient temperature. This work aimed to implement a mathematical model to simulate PSA/VSA units to obtain high purity O₂ (90 – 95%) and to study the influence of different operational parameters on the process performance. To obtain breakthrough experimental data, PSA/VSA operation and model validation, a laboratory-scale PSA/VSA unit packed with commercial zeolite (Z10-05-03) provided by ZEOCHEM© was used. Equilibrium isotherms of pure O₂ and N₂ were obtained at 288, 298 and 313 K for the pressure range of 0 to 3 bar. Single and multicomponent breakthrough curves were obtained at 298 K. A mathematical-phenomenological model combining mass, energy and momentum balances was implemented and solved using gPROMS software. The simulated data of breakthrough and variation of pressure, temperature and purity along the PSA/VSA processes showed a good agreement with the data obtained experimentally. From the validated model, different operational conditions were evaluated for the VSA process, with the following conditions being implemented in the unit: adsorption time of 7.5 s; adsorption and desorption pressure of 1.5 and 0.1 bar, respectively; flow rate of 1 Standard Liters per Minute (SLPM), achieving a purity of approximately 94%. Furthermore, through the simulations, it was possible to observe that increasing the duration of the adsorption step has a negative influence on the O₂ purity obtained. However, it has a positive effect on process recovery and productivity. The incorporation of the equalization stage into the operating cycle represented gains of 18.9 and 14.5% in process recovery for PSA and VSA operations, respectively. The increase in dead volume at the unit had a negative influence on purity, productivity and recovery, and this effect was observed in both operations.

Keywords: High purity oxygen; Zeolite; PSA/VSA simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de isotermas de fisissorção.	18
Figura 2 - Diagrama pureza / produção de diferentes tecnologias para produção de O ₂ .	23
Figura 3 - Representação esquemática dos processos PSA/TSA.	24
Figura 4 - Sequência de etapas do ciclo de Skarstrom com a inclusão da etapa de equalização.	26
Figura 5 - Representação esquemática da balança de suspensão magnética.....	34
Figura 6 - Representação esquemática da unidade de leito fixo.....	38
Figura 7 - Representação da divisão da coluna utilizada na simulação.....	46
Figura 8 - Representação esquemática da unidade PSA.....	48
Figura 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para a amostra Z10-05-03. ...	55
Figura 10 - Isotermas de adsorção de N ₂ e O ₂ em Z10-03-05 nas temperaturas de 288, 298 e 313 K.....	57
Figura 11 - Isotermas de adsorção de N ₂ e O ₂ em Z10-03-05 na temperatura de 298 K.	58
Figura 12 - Isotermas de adsorção de N ₂ e O ₂ em Z10-03-05 nas temperaturas de 288, 298 e 313 K (símbolos) e ajustes da equação de Langmuir (linhas).	59
Figura 13 - Comparação entre as quantidades adsorvidas obtidas através dos dados de <i>breakthrough</i> e as isotermas de equilíbrio de adsorção para O ₂ (a) e N ₂ (b).	61
Figura 14 - Curvas de <i>breakthrough</i> obtidas experimentalmente para O ₂ (a) e N ₂ (b)..	62
Figura 15 - Comparação entre as curvas de <i>breakthrough</i> obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo para O ₂ (a) e N ₂ (b).	64
Figura 16 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento de O ₂ registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.....	66
Figura 17 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento de N ₂ registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.....	68
Figura 18 - Comparação entre as curvas de <i>breakthrough</i> multicomponente obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo para a mistura N ₂ /O ₂ diluída em He.	71

Figura 19 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento multicomponente registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.	72
Figura 20 - Variação de pressão registrada ao longo do experimento PSA e dados obtidos através da simulação.	77
Figura 21 - Variação de pressão registrada ao longo do experimento PSA e dados obtidos através da simulação com o modelo modificado.	78
Figura 22 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento PSA registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.	79
Figura 23 - Comparação entre os dados de pureza de O ₂ obtidos experimentalmente e através da simulação.	83
Figura 24 - Fração de N ₂ ao longo da coluna para diferentes tempos de adsorção.	85
Figura 25 - Fração de N ₂ na fase gás ao longo da coluna para diferentes tempos.	87
Figura 26 - Influência do volume morto no processo PSA: a) produtividade; b) recuperação e c) pureza.	92
Figura 27 - Influência do volume morto no processo VSA: a) produtividade; b) recuperação e c) pureza.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações dos gases utilizados	33
Tabela 2 - Propriedades da unidade de leito fixo.	39
Tabela 3 - Condições operacionais para as curvas de <i>breakthrough</i>	39
Tabela 4 - Condições iniciais e de contorno utilizadas na simulação.	45
Tabela 5 - Representação das etapas do ciclo utilizado.....	48
Tabela 6 - Condições de contorno para a simulação dos experimentos PSA/VSA.....	50
Tabela 7 - Parâmetros da partícula e do leito.	52
Tabela 8 - Parâmetros de transferência de massa.	53
Tabela 9 - Parâmetros de transferência de energia.	54
Tabela 10 - Propriedades texturais do adsorvente.	56
Tabela 11 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir para isotermas de adsorção de N ₂ e O ₂ em Z10-05-03 nas temperaturas de 288, 298 e 313 K em pressões de até 3 bar.	59
Tabela 12 - Parâmetro de afinidade do ajuste de Langmuir calculado para cada temperatura.	60
Tabela 13 - Valores obtidos para o calor isostérico de adsorção.....	60
Tabela 14 - Quantidades adsorvidas obtidas através das curvas de <i>breakthrough</i> experimentais e do modelo.	65
Tabela 15 - Parâmetros implementados no modelo.....	74
Tabela 16 - Temperaturas máximas e mínimas obtidas experimentalmente e através do modelo PSA.....	81
Tabela 17 - Pureza e recuperação de O ₂ para diferentes tempos de adsorção para a operação PSA.	86
Tabela 18 - Pureza e Recuperação de O ₂ para diferentes tempos de adsorção para a operação VSA.....	88
Tabela 19 - Influência da etapa de equalização na recuperação de produto.....	90
Tabela 20 - Influência da pressão de dessorção no tempo de pressurização, recuperação, produtividade e pureza do produto obtido no processo VSA.	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Contextualização	12
1.2	Objetivo	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Adsorção	16
2.1.1	<i>Fundamentos da adsorção</i>	16
2.1.2	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	17
2.1.3	<i>Classificação de isothermas</i>	17
2.1.4	<i>Modelos de equilíbrio de adsorção</i>	18
2.1.5	<i>Cinética de adsorção</i>	19
2.1.6	<i>Dinâmica de adsorção em leito fixo</i>	19
2.2	Problemática do O₂	20
2.2.1	<i>Tecnologias para separação de ar</i>	22
2.2.2	<i>Processos de separação por adsorção</i>	23
2.2.3	<i>Adsorventes utilizados na produção de O₂</i>	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Adsorvente	31
3.1.1	<i>Caracterização textural</i>	31
3.1.1.1	<i>Área superficial específica</i>	31
3.1.1.2	<i>Volume total de poros específico</i>	32
3.1.1.3	<i>Volume de microporos específico</i>	32
3.2	Adsorbatos	32
3.3	Medidas de equilíbrio de adsorção	33
3.3.1	<i>Isothermas de equilíbrio de adsorção</i>	33
3.3.2	<i>Modelos de equilíbrio</i>	35
3.4	Leito Fixo	37

3.4.1	<i>Procedimento experimental</i>	39
3.4.2	<i>Modelagem matemática – Leito fixo</i>	40
3.4.3	<i>Volume morto</i>	46
3.5	Processo PSA/VSA	47
3.5.1	<i>Modelagem matemática – PSA/VSA</i>	49
3.5.2	<i>Validação da modelagem PSA/VSA</i>	51
3.6	Parâmetros do Modelo	52
3.6.1	<i>Parâmetros da partícula e do leito</i>	52
3.6.2	<i>Parâmetros de transferência de massa</i>	53
3.6.3	<i>Parâmetros de transferência de energia</i>	53
3.6.4	<i>Parâmetros de transferência de momento</i>	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Propriedades Texturais	55
4.2	Isotermas de Adsorção	56
4.3	Leito Fixo	61
4.3.1	<i>Curvas monocomponente</i>	61
4.3.2	<i>Curva multicomponente</i>	70
4.4	Operação PSA	76
4.4.1	<i>Variação da pressão</i>	76
4.4.2	<i>Variação da temperatura</i>	79
4.4.3	<i>Pureza de O₂</i>	82
4.5	Performance da Unidade	84
4.5.1	<i>Tempo de adsorção PSA e VSA</i>	84
4.5.2	<i>Etapa da equalização</i>	89
4.5.3	<i>Pressão de dessorção no processo VSA</i>	91
4.5.4	<i>A influência do volume morto</i>	92
5	CONCLUSÃO	97

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	99
REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

O oxigênio é considerado um medicamento essencial, sendo necessário em todos os níveis dos sistemas de saúde do mundo. A utilização desse gás se faz necessária para o tratamento de uma série de doenças como: pneumonia, doenças pulmonares, malária, sepsis, traumas, diabetes, câncer, etc. Além disto, o oxigênio é considerado um componente fundamental para os procedimentos de ressuscitação respiratória (GIUBERGIA, 2013; ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS), 2020; STEIN *et al.*, 2020).

O grande aumento no número de casos de infecções por COVID-19 tem elevado a demanda mundial deste suplemento médico, uma vez que a oxigenoterapia, que consiste na administração de oxigênio em concentrações acima da encontrada no ar ambiente (~21%), se faz necessária para todos os infectados que apresentam sintomas graves, com dosagens que podem variar de 5 L min⁻¹ até 15 L min⁻¹ (QADIR *et al.*, 2021a). Além disso, também houve uma elevação na incidência de casos de pneumonia, sendo essa uma das principais complicações associadas aos casos de infecção por COVID-19, pressionando ainda mais os sistemas de saúde a aumentarem a demanda por oxigênio (GUAN *et al.*, 2020).

A obtenção de oxigênio com elevada pureza a partir do ar é possível através da aplicação de diferentes tecnologias, sendo as principais: destilação criogênica, separação por membrana e processos baseados na adsorção (DING *et al.*, 2018). Dentre essas tecnologias, a destilação criogênica é a mais utilizada para produção em larga escala, possibilitando a produção de até 3000 toneladas de oxigênio por dia com níveis elevados de pureza (+99%). Apesar disto, esta tecnologia apresenta uma elevada demanda energética. Desta maneira, os processos baseados na adsorção têm ganhado destaque para produções de menor escala. Esses processos são fundamentados na capacidade que alguns materiais têm de adsorver preferencialmente o N₂ em detrimento do O₂, possibilitando a produção de até 300 toneladas de oxigênio por dia, com purezas próximas de 95% (ACKLEY, 2019).

Os processos de separação por adsorção possuem duas etapas principais, adsorção e dessorção, operando em ciclos. Na etapa de adsorção, a corrente de gás é alimentada

através de um leito preenchido com o material adsorvente. Na etapa de dessorção, o adsorvente é regenerado e as moléculas retidas na fase anterior são liberadas. Quando a etapa de regeneração ocorre através da redução da pressão ou da aplicação de vácuo, o processo é denominado *Pressure Swing Adsorption* (PSA) ou *Vacuum Swing Adsorption* (VSA), respectivamente. Outra possibilidade é que a regeneração do adsorvente ocorra através da elevação da temperatura, sendo esse processo denominado *Temperature Swing Adsorption* (TSA). As unidades PSA/VSA geralmente são escolhidas para separação do ar devido ao seu menor tempo de ciclo e por apresentarem operação simplificada, além da possibilidade de serem operadas em condições de temperatura e pressão próximas das condições ambientes para produção em pequena escala (ACKLEY, 2019; QADIR *et al.*, 2021a; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; WU *et al.*, 2016).

Dentre os materiais adsorventes disponíveis, as zeólitas apresentam uma maior viabilidade de aplicação em processos de produção de O₂ a partir do ar, visto que possuem uma elevada capacidade de adsorver preferencialmente o N₂ frente ao O₂. Isso se deve à interação existente entre o momento quadrupolo do N₂ e os cátions presentes na estrutura das zeólitas. Em especial, as zeólitas do tipo X substituídas com lítio, conhecidas como LiX, têm ganhado destaque na aplicação para separação do ar por PSA, sendo consideradas como adsorventes preferidos para esse fim, visto que, além da alta seletividade para o N₂, zeólitas desse tipo também apresentam um calor de adsorção moderado, favorecendo sua aplicação em processos de separação do ar em condições ambientes (EPIEPANG *et al.*, 2019; GAFFNEY, 1996; KOH *et al.*, 2018; REGE; YANG, 1997).

No cenário de pandemia apresentado nos anos de 2019 e 2020, com o aumento de casos de infecções por COVID-19 e a alta demanda por oxigênio de elevada pureza, o Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará buscou o desenvolvimento e construção de uma unidade piloto VSA para a produção *in loco* de O₂ de elevada pureza (90 – 95%) em pequena escala, objetivando a produção de cerca de 40 NL de O₂ por min. Esta unidade de separação é composta por dois leitos associados e utiliza uma zeólita comercial (Z10-05-03), fornecida pela *ZeoChem L.L.C*, especialmente desenvolvida para a separação de ar. Entretanto, a obtenção dos dados operacionais de processos cíclicos de adsorção de maneira experimental, em geral, é dispendiosa, requerendo elevadas quantidades de gases e longos

tempos. Desta forma, a utilização de simulação e aplicação de modelos matemáticos é fundamental no estudo e determinação de parâmetros ideais de operação, como: tempo do ciclo, número de etapas, entre outros. Dessa maneira, esse trabalho teve como foco principal avaliar a separação do O₂ do ar a partir de dados experimentais e de simulação em unidade PSA/VSA para produção de O₂ de elevada pureza (>90%), além de estudar a influência de parâmetros operacionais como tempo de adsorção, pressão de dessorção, inclusão de etapas de equalização e volume morto no desempenho do processo.

1.2 Objetivo

Esse trabalho tem como objetivo principal obter dados experimentais em uma unidade PSA/VSA para produção de oxigênio de alta pureza (90 – 95%) a partir de uma mistura de nitrogênio e oxigênio (79% e 21%, respectivamente) e implementar um modelo matemático adequado para descrever esses resultados. Além disso, possibilitar a previsão da resposta do sistema frente a alterações nos parâmetros de entrada, bem como a determinação dos parâmetros ideais de operação, definidos de modo a maximizar a produtividade, recuperação e pureza do produto. Para isso, foi proposta uma série de objetivos específicos que estão listados abaixo:

1. Caracterizar, quanto às suas propriedades texturais, a amostra de zeólita comercial (Z10-05-03) utilizada como material adsorvente.
2. Obter dados de equilíbrio de adsorção dos componentes puros (O₂ e N₂) em três diferentes temperaturas (288, 298 e 313 K) e estimar o calor isostérico de adsorção desses componentes a partir da equação de Clausius-Clapeyron.
3. Determinar os parâmetros de modelo de equilíbrio de adsorção monocomponente para O₂ e N₂ a partir do ajuste de Langmuir, estimando ainda a dependência destes parâmetros em relação à temperatura.
4. Obter curvas de *breakthrough* para os componentes puros diluídos em hélio (O₂/He e N₂/He) e para mistura (O₂/N₂/He) a 298 K e pressões próximas de 2 bar.
5. Obter dados experimentais para a unidade de adsorção operando na configuração de PSA e VSA, para que estes dados sejam utilizados na validação do modelo matemático implementado no desenvolvimento do trabalho.
6. Implementar um modelo matemático capaz de descrever e prever a dinâmica de adsorção da mistura em leito fixo, bem como o comportamento do sistema quando

operando em PSA ou VSA, a partir da simulação, considerando as devidas mudanças nas condições de contorno.

7. Comparar os dados obtidos experimentalmente de curvas de *breakthrough* com os dados obtidos através da simulação, de modo a validar o modelo implementado e estimar parâmetros de transferência de massa.
8. Comparar os dados de pureza, histórico de pressão e de temperatura obtidos experimentalmente para a unidade operando em PSA/VSA com os dados obtidos através da simulação, de modo a validar o modelo implementado e possibilitar a obtenção e avaliação dos parâmetros de desempenho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Adsorção

O fenômeno de adsorção apresenta grande importância industrial, tendo em vista a sua ampla gama de utilização em diversas áreas, como catálise, purificação de água, separação de misturas, armazenamento de gases e caracterização das propriedades texturais de sólidos. Tratando-se da adsorção de gases, esta técnica tornou-se uma das principais metodologias aplicadas para a determinação da área de superfície e distribuição de tamanho de poros de uma vasta variedade de materiais porosos (KELLER; STAUDT, 2005; RIOS *et al.*, 2014; ROUQUEROL *et al.*, 2014)

2.1.1 Fundamentos da adsorção

A adsorção é um fenômeno termodinâmico, espontâneo e exotérmico, pelo qual as moléculas de um fluido aderem-se à superfície de um sólido sem necessariamente passar por uma reação química. Este fenômeno é resultado do desbalanceamento eletrostático causado pelas irregularidades, a nível molecular, na superfície do sólido, que acaba gerando um campo de força nas proximidades da superfície capaz de atrair as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (KELLER; STAUDT, 2005; ROUQUEROL *et al.*, 2014). As moléculas adsorvidas na superfície podem retornar para a fase gasosa, este fenômeno é chamado dessorção. Pode-se estabelecer um equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas e dessorvidas em um determinado intervalo de tempo, este estado é chamado de equilíbrio de adsorção.

O sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção é denominado adsorvente, o fluido em contato com o sólido é denominado adsortivo e, por fim, a(s) espécie(s) químicas retida(s) na superfície adsorvente que se encontram numa fase termodinâmica diferente da fase apresentada pelo adsortivo são denominadas adsorbato (ROUQUEROL *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015). A principal função do material adsorvente é fornecer a área superficial necessária para a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o material tenha elevada seletividade pelo componente a ser separado e uma grande capacidade de adsorção. A maioria dos adsorventes utilizados em processos industriais são materiais porosos, assim, seguindo a recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), pode-se classificar os poros em três tipos: microporo, diâmetro interno de poro inferior a 2 nm;

mesoporo, diâmetro interno de poro entre 2 e 50 nm; macroporo, diâmetro interno de poro superior a 50 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

2.1.2 Equilíbrio de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção são uma parte fundamental para o entendimento do processo de adsorção. Em posse destes dados, é possível determinar a quantidade adsorvida, isto é, a quantidade (massa ou mols) de um fluido retido na superfície do sólido (DO, 1998). A forma mais comum de se apresentar dados de equilíbrio de adsorção é através de isotermas relacionando a concentração do adsorbato na fase fluida com a sua concentração na fase adsorvida. Portanto, a determinação experimental das isotermas é o primeiro e fundamental passo para o estudo de um sistema adsorbato/adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

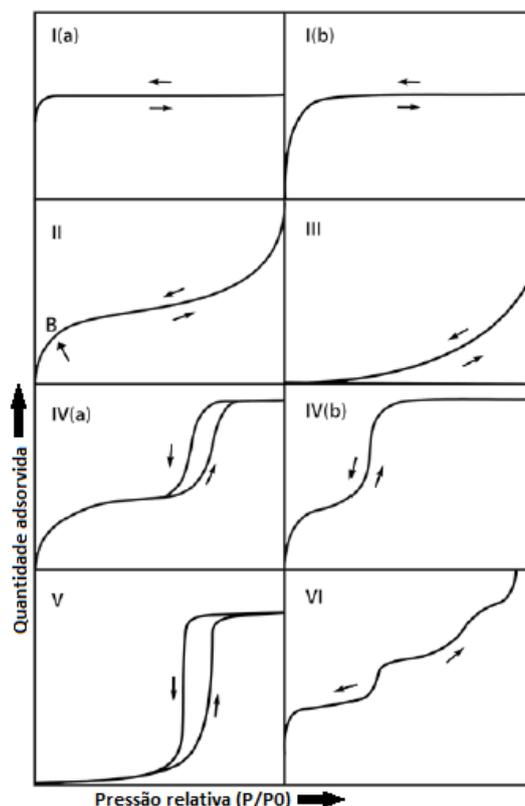
2.1.3 Classificação de isotermas

Em 1985, a IUPAC publicou um conjunto de recomendações nas quais os tipos de isotermas de fisissorção foram divididos em seis grupos. Porém, com o passar de 30 anos, novos tipos característicos de isotermas foram sendo obtidos e mostrando uma forte relação com a estrutura dos poros. Diante disto, Thommes *et al.* (2015) propuseram uma atualização na classificação inicial da IUPAC. A classificação proposta está representada na Figura 1 (THOMMES *et al.*, 2015), estando as isotermas classificadas como:

- Tipo I (a): Característica de sólidos microporosos contendo principalmente microporos estreitos;
- Tipo I (b): Característica de sólidos microporosos com uma faixa mais ampla de distribuição de poros, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos;
- Tipo II: Característica de sólidos macroporosos ou não-porosos;
- Tipo III: Característica de sólidos macroporosos ou não porosos, onde as interações adsorvente-adsorbatos são fracas;
- Tipo IV (a): Característica de sólidos mesoporosos, com presença de histerese;
- Tipo IV (b): Característica de sólidos mesoporosos, porém são isotermas completamente reversíveis;
- Tipo V: Característica de adsorção de água em materiais hidrofóbicos microporosos ou mesoporosos;

- Tipo VI: Representam a adsorção camada por camada em superfícies não porosas uniformes;

Figura 1 - Classificação de isotermas de fisissorção.



Fonte: Modificado de Thommes *et al.* (2015).

2.1.4 Modelos de equilíbrio de adsorção

Há uma grande variedade de modelos capazes de representar o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase fluida disponível na literatura. A acurácia destes modelos de isotermas geralmente é função do número de parâmetros independentes presentes, enquanto a sua popularidade de aplicação está mais interligada a simplicidade matemática do modelo (RUTHVEN; FAROOQ, 1990).

Dentre os diversos modelos para a representação da adsorção em monocamada o modelo mais simples é o modelo clássico de Langmuir. Por este motivo, este é o modelo mais utilizado para o ajuste de dados de equilíbrio. O modelo de Langmuir pode ser estendido para a representação de adsorção em sistemas multicomponentes, mantendo-se as mesmas pressuposições feitas para a aplicação em sistemas monocomponente (DO, 1998; MARKHAM; BENTON, 1931).

2.1.5 Cinética de adsorção

A rápida cinética de adsorção é um dos fatores mais importantes para o desenvolvimento de um processo de separação em leito fixo eficiente. Em nível microscópico, a difusão das moléculas de adsorbato para o interior das partículas do material adsorvente, antes do fenômeno da adsorção, envolve, em geral, três diferentes resistências. Num primeiro momento, as moléculas atravessam um filme externo que envolve a partícula de adsorvente e, a partir daí, difundem-se ao longo da estrutura porosa do adsorvente. As três resistências são denominadas: resistência do filme de fluido externo, resistência a difusão nos macroporos e resistência a difusão nos microporos (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

2.1.6 Dinâmica de adsorção em leito fixo

A dinâmica de adsorção em leito fixo é baseada na zona de transferência de massa (ZTM), que é a porção do leito na qual o adsorbato é transferido para o adsorvente. A partir do momento em que se inicia a passagem de fluido pelo leito, começa a ocorrer a transferência de massa do fluido para o sólido adsorvente na entrada do leito. Uma vez que esta região estiver saturada, a ZTM move-se progressivamente e o fluido vai entrando em contato com o sólido regenerado até a saída do leito. Uma vez que a disponibilidade de adsorvente vai diminuindo, o adsorbato começa a ser detectado na saída do leito. A partir desse momento, cada vez mais adsorbato deixa a coluna, até o momento em que o leito esteja totalmente saturado e a concentração de adsorbato detectado na saída da coluna seja equivalente à concentração presente na alimentação. Esse movimento é denominado de curva de *breakthrough* e representa o comportamento de adsorção de um determinado adsorbato sobre um adsorvente numa coluna de leito fixo ao longo do tempo.

A partir das curvas de *breakthrough*, é possível investigar a influência de determinados parâmetros de processo, como a vazão e composição de alimentação e dimensões da coluna no tempo de duração das etapas de adsorção e dessorção, além de possibilitarem a determinação da seletividade a partir das quantidades adsorvidas de cada componente, calculadas a partir das curvas de *breakthrough*. Estas curvas também podem ser obtidas através da solução de equações de balanço de massa, energia e momento, para o leito e para as partículas do adsorvente. Sendo a forma da curva de *breakthrough*

determinada pela natureza da isoterma de adsorção e pelos fenômenos de transporte de massa e calor, que tendem a afetar a forma da frente de concentração da curva, tornando-a mais concentrada ou dispersando-a, à medida que essa frente passa através da coluna (BEEYANI *et al.*, 2010; RIOS *et al.*, 2014; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014; SIQUEIRA, 2020)

A modelagem e simulação utilizadas para a obtenção das curvas de *breakthrough* também podem ser aplicadas para unidades industriais do tipo PSA, uma vez que as equações de balanço de massa, energia, momento e parâmetros de entrada são iguais, sendo necessário, entretanto, atribuir o tempo de cada ciclo, condições de contorno e iniciais para cada etapa da operação, haja vista a natureza cíclica do processo. Tendo em mente que mesmo a operação do mais básico processo cíclico ainda é onerosa, devido ao grande volume de gás requerido e ao tempo necessário, a utilização desses modelos para descrição da dinâmica de adsorção e compreensão dos efeitos de vários parâmetros de processo sobre o desempenho de um ciclo PSA/VSA se torna praticamente indispensável. Através desses modelos é possível ainda prever a eficiência de separação, obtendo valores para o grau de pureza e recuperação, bem como determinar as melhores condições de operação e a otimização do projeto (RIOS *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2007; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

Em sua maioria, os modelos utilizados para a simulação de unidades PSA, assumem que a fase gás apresenta comportamento que pode ser bem representado pela lei dos gases ideais, fluxo pistonado ou em pistão axialmente disperso e que as variações radiais na concentração, temperatura e pressão são desprezíveis. Outro ponto de unanimidade entre a maioria dos autores é a escolha do modelo de aproximação da Força Motriz Linear (LDF) para descrever o mecanismo de transferência de massa gás-sólido. Entretanto, pontos de divergência são encontrados quanto a descrição dos efeitos térmicos, queda de pressão e escolha da equação utilizada para representar o equilíbrio de adsorção (DING *et al.*, 2018; QADIR *et al.*, 2021b; RIOS *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2007; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014; SIQUEIRA, 2020).

2.2 Problemática do O₂

O oxigênio é um gás que possui uma vasta gama de aplicação, sendo utilizado em diversos processos químicos, na criação de peixes, aprimoramento da combustão,

processos de corte e fabricação de ligas metálicas, branqueamento na indústria do papel, tratamento de água, na área médica, etc. (ACKLEY, 2019; DING *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2007).

Do ponto de vista biológico, a manutenção da oferta de oxigênio às células é fundamental à sobrevivência. A importância desse gás para a manutenção da vida pode ser observada através das mudanças históricas nas concentrações de CO₂, N₂ e O₂ na atmosfera. Há cerca de 4 bilhões de anos essas concentrações eram, respectivamente, 98:1,9:0. Atualmente, essas concentrações são: 0,03:79:21. Sendo o desenvolvimento na complexidade dos organismos vivos intimamente relacionado ao aumento da disponibilidade de oxigênio na atmosfera (BRAHIMI-HORN; POUYSSÉGUR, 2007).

Nos seres humanos o transporte sistêmico de oxigênio (TO₂) tem início no momento em que o oxigênio é captado da atmosfera, difundindo-se do espaço alveolar para o sangue capilar, onde é transportado ligado à hemoglobina (Saturação arterial de oxigênio da hemoglobina – SaO₂) e, numa pequena parcela, dissolvido no plasma (Pressão parcial de oxigênio no plasma arterial – PaO₂) (GIUBERGIA, 2013). Então, através da contração cardíaca, o fluxo sanguíneo é distribuído na circulação sistêmica e, posteriormente, na microcirculação. Finalmente, o oxigênio é então liberado da hemoglobina e se difunde para a realização de funções vitais (SILVA; NEVES; FORGIARINI JUNIOR, 2020).

Uma série de condições e doenças, inclusive as não relacionadas diretamente ao sistema respiratório ou cardiovascular, como: pneumonia, doenças pulmonares, malária, sepsis, traumas, diabetes, câncer, etc. Podem interferir no TO₂ levando a um nível de oxigênio abaixo do ideal, ocasionando um quadro conhecido como hipoxemia e, conseqüentemente, gerando a necessidade de oxigenoterapia (BRAHIMI-HORN; POUYSSÉGUR, 2007; SILVA; NEVES; FORGIARINI JUNIOR, 2020; STEIN *et al.*, 2020). A oxigenoterapia consiste na administração de oxigênio acima da concentração do ar ambiente (~21%) e tem por objetivo garantir a oxigenação adequada dos tecidos, através da elevação dos níveis de oxigênio no sangue (SILVA; NEVES; FORGIARINI JUNIOR, 2020).

Dentre estas doenças, a pneumonia tem ganhado recente destaque por ser uma das principais complicações associadas aos casos de infecção por COVID-19, que vem

umentando em todo o planeta, elevando a necessidade de oxigênio em todos os centros de saúde do mundo. Neste cenário, um estudo realizado na China com 1099 pacientes hospitalizados com COVID-19, demonstrou que 41,3% deles necessitou da oxigenoterapia (GUAN *et al.*, 2020). Além disto, a provisão de oxigênio é considerada um componente crítico para procedimentos de ressuscitação respiratória de emergência em todo mundo. Estando o O₂ presente na lista de medicamentos essenciais da *World Health Organization* (WHO) (ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS), 2019; SILVA; NEVES; FORGIARINI JUNIOR, 2020; STEIN *et al.*, 2020).

2.2.1 Tecnologias para separação de ar

Diferentes tecnologias têm sido propostas para separação do O₂ a partir do ar atmosférico, dentre as quais se pode destacar: destilação criogênica, separação por membrana e processos baseados na adsorção (DING *et al.*, 2018; SMITH; KLOSEK, 2001). Historicamente, a escolha do método de separação vem sendo baseada no tamanho da operação e no grau de pureza de O₂ requerido (BURDYNY; STRUCHTRUP, 2010).

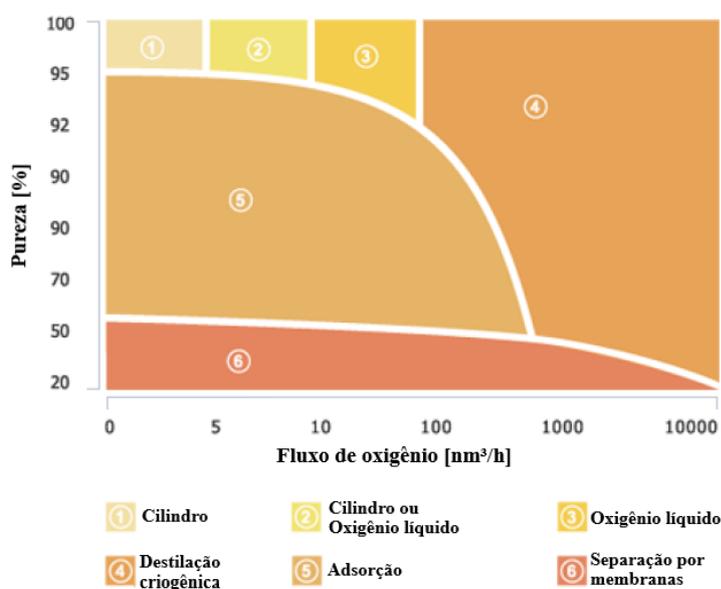
A destilação criogênica é uma tecnologia já estabelecida industrialmente, sendo adequada para a produção de grandes quantidades de oxigênio, até 3000 toneladas de O₂ por dia (TPDO), além de permitir a obtenção de níveis elevados de pureza (ACKLEY, 2019; FU *et al.*, 2014; SMITH; KLOSEK, 2001). Apesar da alta pureza obtida, é sabido que plantas baseadas na destilação criogênica demandam de uma elevada quantidade de energia associada ao processo de refrigeração (FU *et al.*, 2014; KANSHA *et al.*, 2011; SMITH; KLOSEK, 2001).

Processos de separação baseados na utilização de membranas poliméricas são baseados na diferença entre as taxas de permeação dos diferentes componentes da mistura gasosa através da membrana. Devido ao menor tamanho das moléculas de O₂, quando comparadas as de N₂, a maioria das membranas é mais permeável para este gás, tornando possível a obtenção de uma corrente de O₂ com pureza entre 60 e 80% (BURDYNY; STRUCHTRUP, 2010; DING *et al.*, 2018; MURALI; SANKARSHANA; SRIDHAR, 2013; SMITH; KLOSEK, 2001).

Os processos de separação baseados na adsorção são fundamentados na capacidade que alguns materiais, naturais ou sintéticos, possuem de adsorver preferencialmente o N₂ em detrimento do O₂, possibilitando a obtenção de purzas de até

95% e uma produção de até 300 toneladas de O₂ por dia (ACKLEY, 2019; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SANTOS *et al.*, 2007; SMITH; KLOSEK, 2001). Dentre estes processos baseados na adsorção para obtenção de oxigênio com elevada pureza, destinado a aplicações médicas, os ditos *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) possuem um maior destaque graças a sua elevada eficiência, grau de pureza, além da possibilidade de serem operados em condições ambientes para produção em pequena escala (ACKLEY, 2019; QADIR *et al.*, 2021a; WU *et al.*, 2016). A Figura 2 apresenta a relação entre a pureza alcançada e os níveis de produção de diária de O₂ para as diferentes tecnologias de separação.

Figura 2 - Diagrama pureza / produção de diferentes tecnologias para produção de O₂.



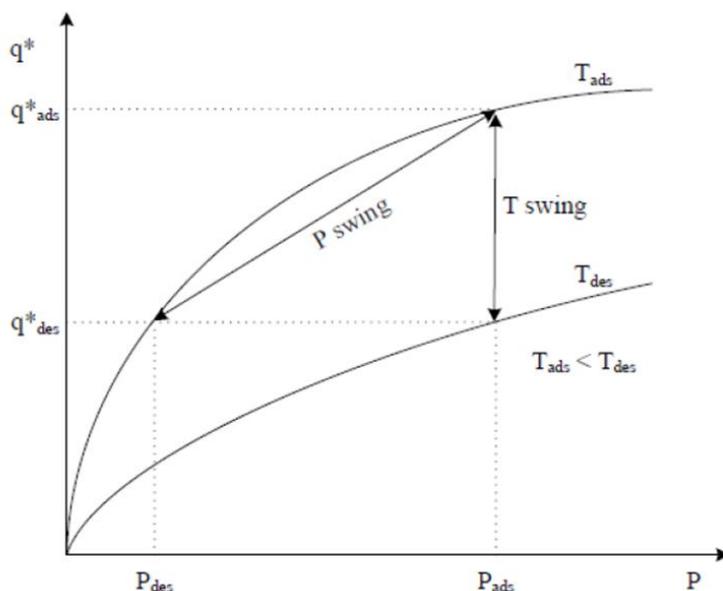
Fonte: Modificado de Ferreira (2016).

2.2.2 Processos de separação por adsorção

Os processos de separação por adsorção possuem duas etapas principais, adsorção e dessorção, operando em ciclos. Na etapa de adsorção a corrente de gás é alimentada através do leito preenchido com o material adsorvente. Já na etapa de dessorção o adsorvente é regenerado e as moléculas retidas na fase de adsorção são liberadas. A regeneração do adsorvente pode ser realizada através do aquecimento do leito ou através da redução da pressão, liberando as moléculas do nitrogênio. Quando a regeneração é realizada através da adição de calor o processo é denominado de *Temperature Swing Adsorption* (TSA), e quando é realizada através da redução da pressão ou aplicação de vácuo é denominado *Pressure Swing Adsorption* (PSA) ou *Vacuum Swing Adsorption*

(VSA), respectivamente. As unidades PSA/VSA são geralmente escolhidas para separação do ar devido ao seu menor tempo de ciclo e operação simplificada (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SMITH; KLOSEK, 2001). A Figura 3 traz uma representação esquemática dos processos de PSA e TSA.

Figura 3 - Representação esquemática dos processos PSA/TSA.



Fonte: Ruthven (1984).

No caso do processo PSA, a dependência existente entre a quantidade adsorvida (q^*) e a pressão (P) é a responsável pelo mecanismo que promove a remoção de parte do componente mais fortemente adsorvido, durante a etapa de dessorção (regeneração do leito). Já no processo TSA, a variação entre as temperaturas de adsorção (T_{AD}) e de dessorção (T_{DES}) é a responsável por promover essa remoção. Em um processo PSA, a alimentação da mistura gasosa no leito adsorvente ocorre a uma pressão P_{AD} e a quantidade adsorvida do componente mais fortemente adsorvido será q_{ads}^* . Na etapa seguinte, após a despressurização do leito para a pressão P_{DES} , a quantidade adsorvida será q_{des}^* . A partir dessa variação na pressão de operação, é possível que haja a adsorção preferencial de um determinado componente da mistura gasosa e depois a sua dessorção, garantindo a separação do componente mais fortemente adsorvido.

Apesar das primeiras patentes a tratar dos processos de PSA terem sido publicadas já na década de 30 por Hasche e Dargan (1931), Finlayson e Sharp (1932) e Perley (1933), os créditos associados a introdução desta tecnologia geralmente são atribuídos as patentes

publicadas por Guerin de Montgareuil e Domine (1957) e Skarstrom (1960), provavelmente devido a simplicidade e a eficiência dos processos descritos nestas patentes (P.M. ESPITALIER-NOEL, 1988; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

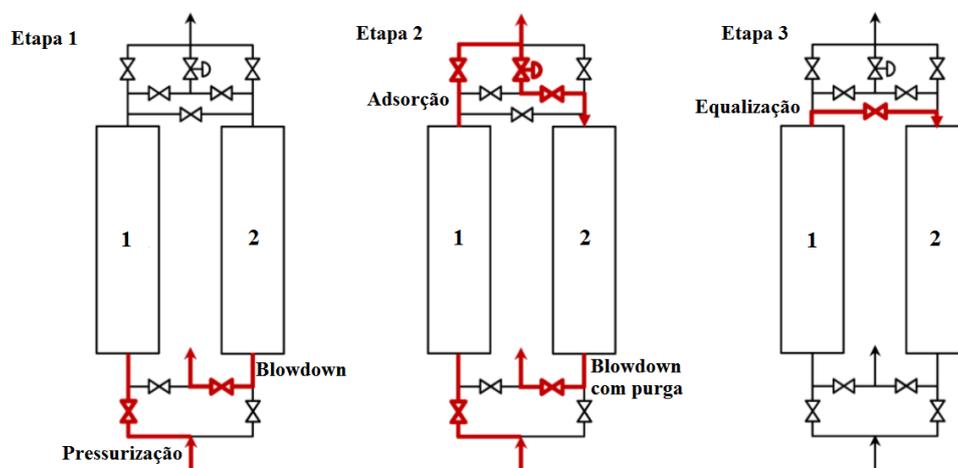
A unidade proposta na patente de Skarstrom (1960) consiste de dois leitos empacotados com material adsorvente (Figura 4), operando num ciclo composto por 4 etapas, detalhadas abaixo. A unidade é operada de modo que estas etapas ocorram em seqüência, de forma sincronizada, de modo que enquanto um dos leitos está na etapa de adsorção, o outro está sendo regenerado. Apesar do ciclo original proposto por Skarstrom ter sido utilizado para o enriquecimento de oxigênio a partir do ar e ter obtido uma pureza de 85%, a recuperação obtida foi muito baixa (FERREIRA, 2016; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SKARSTROM, 1960). As etapas do ciclo de Skarstrom estão descritas abaixo:

1. *Pressurização*: Nesta etapa a saída da coluna é fechada e o leito é então pressurizado, geralmente com a mistura gasosa a ser separada. A pressurização é feita até que seja alcançada a pressão de adsorção (P_{AD}).
2. *Adsorção ou Alimentação*: Nesta etapa a saída da coluna é aberta, sendo mantida a alimentação com a mistura gasosa. Nesta etapa a pressão é mantida constante através do fluxo constante, sendo que os fluxos da etapa de pressurização e adsorção não precisam ser necessariamente os mesmos. Esta é a etapa mais importante do ciclo e é nela que a separação da mistura gasosa de fato ocorre. A duração desta etapa é definida com base na afinidade entre o adsorvente e o componente mais fortemente adsorvido.
3. *Blowdown*: Nesta etapa a saída da coluna é fechada novamente, enquanto a entrada é mantida aberta e o leito é despressurizado até a pressão de dessorção (P_{DES}). Para a operação sincronizada, a duração desta etapa deve ser a mesma da etapa de pressurização. Esta etapa tem como objetivo a remoção dos componentes adsorvidos. No entanto, a mistura que deixa a coluna é rica no componente mais preferencialmente adsorvido.
4. *Purga*: Nesta etapa a coluna é alimentada com uma fração do componente menos adsorvido, produzido na etapa de adsorção. Isso faz com que a pressão parcial do componente mais fortemente adsorvido diminua, promovendo

ainda mais a sua dessorção. Com isso, o leito é preparado para um novo ciclo que se inicia com a etapa de pressurização.

Em 1966, visando a separação de oxigênio a partir do ar, Berlin e Matawan publicaram uma patente introduzindo a etapa de equalização ao ciclo de Skarstrom original. Esta etapa consiste em conectar duas ou mais colunas durante o ciclo PSA de modo que as suas pressões sejam equalizadas. De maneira geral, a equalização é realizada após a etapa de adsorção, para equalizar a depressurização, e após a regeneração para equalizar a pressurização. A Figura 4 demonstra este novo ciclo (BERLIN; MATAWAN, 1966).

Figura 4 - Sequência de etapas do ciclo de Skarstrom com a inclusão da etapa de equalização.



Fonte: Modificado de Ferreira (2016).

A adição de etapas de equalização eleva a recuperação do produto, uma vez que parte do gás que normalmente seria perdido na etapa de *blowdown* é utilizado na pressurização da coluna. Além disso, também há uma redução no gasto energético, uma vez que a energia mecânica gasta para pressurizar o leito é reduzida. Apesar de não ser uma etapa fundamental, a equalização é uma etapa bastante difundida e aplicada em processos baseados na regeneração por modulação de pressão (FERREIRA, 2016; QADIR *et al.*, 2021b).

Ainda em 1958, Montgareuil e Dominé também propuseram uma unidade para separação de oxigênio a partir do ar. A unidade consistia em dois leitos preenchidos com zeólitas dos tipos 5A, 10X ou 13X, sendo capazes de obter uma performance superior a

de Skarstrom, obtendo oxigênio com 85% de pureza, porém com uma recuperação de 51%. Apesar das similaridades com a patente de Skarstrom, os autores Montgareuil e Dominé propuseram a utilização de vácuo durante a etapa de regeneração, dando origem ao conceito de *Vacuum Swin Adsorption* (VSA). Neste tipo de ciclo, a etapa de *blowdown* é substituída pela dessorção a vácuo: Ao final da etapa de adsorção, a coluna é fechada enquanto é aplicado vácuo. Apesar do ganho obtido na recuperação, estas unidades entregam o produto em baixas pressões, além de um maior gasto de energia mecânica durante a etapa de dessorção (FERREIRA, 2016; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

Durante a década de 80, uma nova geração de zeólitas foi desenvolvida, apresentando como características a alta capacidade de adsorção e seletividade, mesmo em baixas pressões. Alguns exemplos de materiais desenvolvidos nessa época são: as zeólitas do tipo X substituídas com Li (LiX); as com baixo teor de sílica (LSX) e as substituídas com Li e com baixo teor de sílica (LiLSX). O desenvolvimento desses materiais pode ser considerado um dos principais avanços para a aplicação e comercialização da tecnologia VSA (GAFFNEY, 1996; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Já em 1988, Sicar publicou uma patente na qual tratava sobre um novo processo denominado *Vacuum Pressure Swing Adsorption* (VPSA), para a produção de oxigênio com pureza de 95% a partir do ar (SIRCAR, 1988). Ainda no ano de 1996 a produção de O₂ através de unidades do tipo PSA/VSA era estimada em cerca de 3,500 toneladas por dia nos EUA e mais de 10,000 no mundo, correspondendo a um valor de mercado de mais de 75 milhões de dólares por ano (SHERMAN, 1999).

Em 2003 a *Air Products and Chemicals, Inc.* reportou em patente uma unidade VPSA operando em quatro etapas e utilizando uma zeólita substituída com prata (AgLiLSX) desenvolvida pela empresa que, segundo resultados obtidos em simulação, seria capaz de produzir oxigênio com 99% de pureza a partir do ar, operando entre 1,4 e 0,34 bar, a 38 °C e com uma recuperação de 11% (DEE *et al.*, 2003). Em 2007, Santos *et al.* construíram uma unidade PSA de bancada com duas colunas empacotadas com o mesmo adsorvente e sendo obtida uma pureza de 98,7% de oxigênio, porém com uma recuperação de cerca de 5,6% (SANTOS *et al.*, 2007).

Já em 2016, Ferreira estudou uma unidade VPSA composta por duas colunas empacotadas com o mesmo adsorvente utilizado por Santos *et al.* (2007), operando entre 0,2 e 1,6 bar, em temperatura ambiente e com a incorporação da etapa de equalização, obtendo pureza de 99,12%, recuperação de 6,4% e produtividade de $6,6 \text{ m}^3 \text{ hr}^{-1} \text{ ton}^{-1}$ para as condições ótimas: $t_{PR} = 5 \text{ s}$, $t_{AD} = 6 \text{ s}$, $t_{EQ} = 4 \text{ s}$, $t_{BLW} = 1,2 \text{ s}$, $P_H = 1,6 \text{ bar}$, $P_L = 0,25 \text{ bar}$ e vazão de saída de $0,1 \text{ L}_{STP} \cdot \text{min}^{-1}$ (FERREIRA, 2016).

Em 2017, Koh *et al.*, buscando implementar a capacidade de troca e a seletividade do material durante a operação, realizaram estudos comparativos com uma unidade VPSA com duas colunas empacotadas com uma zeólita do tipo LiX, operando em temperaturas subambientais (240 K). Os autores então compararam com os resultados desse sistema com os obtidos para a mesma unidade operando em temperatura ambiente (298 K). Koh *et al.* obtiveram purezas de 99% e 94%, enquanto as recuperações foram de 56% e 46%, para a operação a 240 K e a 298 K, respectivamente. Sugerindo que essa pode ser uma tecnologia implementada em conjunto com unidades de destilação criogênica, de modo a diminuir o consumo de energia geral das unidades de separação, através do suprimento de O_2 para os sistemas de destilação (KOH *et al.*, 2018).

Já em 2018, Ding *et al.* estudaram uma unidade VPSA, operando em ciclos rápidos, com dois leitos, empacotada com uma zeólita do tipo LiLSX, objetivando a produção em escala industrial de oxigênio com no mínimo 80% de pureza. A unidade foi otimizada, através da utilização de simulação, de modo a serem obtidas as condições de menor consumo energético e produtividade máxima. Neste cenário, os autores conseguiram reduzir o consumo energético da unidade de $0,313$ para $0,289 \text{ kWh Nm}^{-3} \text{ O}_2$, o que implicou numa queda de produtividade de $106,42$ para $85,05 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ ton}^{-1}$. Por outro lado, a unidade apresentou uma produtividade de $106,93 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ ton}^{-1}$, para um consumo energético de $0,324 \text{ kWh Nm}^{-3} \text{ O}_2$ (DING *et al.*, 2018).

Como forma de avaliar e comparar a performance de sistemas PSA, podem ser utilizados três parâmetros: Pureza; Recuperação e Produtividade do adsorvente. Esses parâmetros estão inter-relacionados, o que acaba por tornar a otimização e obtenção de resultados desejáveis como, alta pureza, recuperação e produtividade, uma vez que a implementação de um desses parâmetros pode afetar negativamente os outros. A definição de cada um dos parâmetros é dada abaixo:

- Pureza: O componente menos adsorvido é recuperado numa forma pura, enquanto o extrato (componente mais adsorvido) é geralmente dispensado numa forma impura. Sendo o processo geralmente utilizado quando o componente menos adsorvido com uma alta pureza é o produto desejado.
- Recuperação: Este parâmetro consiste na fração do componente menos adsorvido presente na alimentação que é recuperado como produto na sua forma mais pura.
- Produtividade do adsorvente: Este parâmetro representa a quantidade de produto ou mistura de alimentação processada por unidade de massa do adsorvente por unidade de tempo.

2.2.3 Adsorventes utilizados na produção de O₂

A escolha do material adsorvente a ser utilizado no processo de separação de qualquer mistura gasosa é parte fundamental para o desenvolvimento e aprimoramento do processo baseado na adsorção. Alguns dos principais fatores a serem considerados para a escolha de um material adequado para a produção de oxigênio a partir do ar são elencados abaixo (RAO, 2011).

- A capacidade específica de adsorção do material para o N₂ deve ser muito maior do que a do O₂. Essa propriedade irá determinar a quantidade de material adsorvente a ser utilizada no processo, sendo esse um fator determinante no tamanho da coluna de adsorção.
- A seletividade para o N₂ sobre o O₂ deve ser elevada, de modo a tornar o processo mais eficiente energeticamente, sendo possível alcançar uma maior recuperação de O₂, sem necessitar de uma maior compressão da corrente de alimentação.
- A regeneração é uma etapa chave durante o processo de separação, sendo determinada pelo calor de adsorção. Desta forma, para que o adsorvente permita a operação cíclica mantendo uma performance uniforme, se faz necessário que os componentes sejam fracamente adsorvidos (fisissorção) no sólido, ou seja, possuam um baixo calor de adsorção.
- A cinética de adsorção e dessorção deve ser rápida, possibilitando a operação com uma frequência de ciclos elevada. Desta forma, a

produtividade do adsorvente será elevada, influenciando diretamente na quantidade de adsorvente necessária para atingir a taxa desejada de produção.

- Algumas propriedades mecânicas também devem ser observadas durante a escolha do material, sendo desejadas: alta resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito e uma alta estabilidade contra o envelhecimento.

As zeólitas possuem a capacidade de adsorver preferencialmente o N_2 frente ao O_2 por um fator de 2, ou mais, em termos de quantidades adsorvidas. Isto se deve principalmente à maior interação existente entre o momento quadrupolo do N_2 (aproximadamente 3 vezes mais forte que o do O_2) e os cátions presentes na estrutura das zeólitas (GAFFNEY, 1996; REGE; YANG, 1997). Existem diferentes tipos de zeólitas, a saber: Tipo X (cátions substituídos com Ca, Li, Na, Ba), Tipo A (cátions substituídos com Na, Ca, Na-Ca), as com baixo teor de sílica e as com baixo teor de sílica do tipo X (cátions substituídos com Li). Sendo estes adsorventes geralmente indicados para a aplicação em plantas industriais de separação do ar. Dentre os vários tipos de zeólitas, as do tipo X substituídas com Li, conhecidas como LiX, exibem uma grande atração para as moléculas de nitrogênio, apresentando alta seletividade para este componente frente ao O_2 . Além disso, também apresentam um calor de adsorção moderado, quando comparadas com as outras zeólitas, favorecendo a separação de ar através da adsorção em condições ambientes (KOH *et al.*, 2018). Estando a alta seletividade apresentada por esse tipo de material ligada ao maior momento quadrupolar do nitrogênio, que é cerca de 3 vezes maior do que o do oxigênio, levando à uma interação mais forte entre as moléculas desse gás e o lítio presente na estrutura das zeólitas, sendo o material adsorvente preferido para processos de separação do ar por PSA/VSA (EPIEPANG *et al.*, 2019; PAN; OMAR; ROHANI, 2017).

Por estes motivos, a utilização industrial das zeólitas LiX como material adsorvente em processos PSA/VSA para a produção de O_2 com purezas maiores que 90% já é bem estabelecida (KOH *et al.*, 2018). Desta forma, o material adsorvente escolhido para ser utilizado no desenvolvimento desse trabalho foi a zeólita comercial do tipo LiX, fornecida pela *ZeoChem L.L.C.*, Z10-05-03.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa sessão serão expostos os materiais utilizados e os métodos implementados no desenvolvimento desse trabalho.

3.1 Adsorvente

O material adsorvente utilizado na unidade PSA/VSA para a obtenção das curvas de *breakthrough* e dados experimentais de operação PSA/VSA foi uma zeólita comercial Z10-05-03 (*Zeochem*, Suíça) especialmente desenvolvida para a separação de ar e doada pelo fabricante.

3.1.1 Caracterização textural

O material adsorvente foi caracterizado através de isotermas de adsorção-desorção de N₂ a 77 K, obtidas através do equipamento Autosorb-1 MP (*Quantachrome*, EUA). Este equipamento tem seu funcionamento baseado no método volumétrico, sendo o volume adsorvido de N₂ medido através da diferença de pressão antes e após o equilíbrio de adsorção ser estabelecido. Antes da realização das análises, a amostra foi previamente pesada dentro de uma célula de vidro, que foi posteriormente inserida na estação de regeneração do Autosorb-1 MP.

A regeneração da amostra foi realizada sob vácuo (10⁻⁵ bar) e à temperatura de 573,15 K, durante 10 horas. Após a regeneração, a célula foi retirada da estação de regeneração e pesada novamente, de modo a ser obtida a massa de adsorvente regenerado. Logo após a pesagem, a célula foi rapidamente conectada à estação de análise, onde foi mantida em contato com um banho de N₂ líquido, possibilitando a manutenção da temperatura em 77 K. A partir de incrementos de gás (N₂) na amostra e da medição da pressão antes e após cada incremento de gás, utilizando equações de estado, foi obtida a isoterma de N₂ a 77 K. Em posse desses dados de equilíbrio, foi aplicada a metodologia descrita a seguir para determinação de algumas propriedades texturais do material adsorvente.

3.1.1.1 Área superficial específica

A área superficial específica do material adsorvente foi determinada através da utilização do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (ROUQUEROL *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015). Este método, embora não seja o mais preciso para determinação

da área superficial de sólidos porosos, é o método tradicionalmente aceito pela comunidade científica, de modo que permite a comparação de diferentes materiais adsorventes em relação a este parâmetro.

3.1.1.2 Volume total de poros específico

A partir dos dados da isoterma de adsorção de N₂ a 77 K, também é possível determinar o volume total de poros (\hat{V}_p), que expressa a quantidade de vazios por unidade de massa na estrutura do material adsorvente. Para isso, é necessário determinar o número de moles adsorvidos na maior pressão relativa atingida no experimento, antes que ocorra a saturação do N₂, e aplicar na Equação 1.

$$\hat{V}_{po} = n_{ads} \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2(l)}} \quad (1)$$

em que n_{ads} é o número de moles adsorvidos na máxima pressão relativa, M_{N_2} é a massa molar do N₂ (28,09 g mol⁻¹) e $\rho_{N_2(l)}$ é a densidade de nitrogênio líquido (0,809 g cm⁻³).

3.1.1.3 Volume de microporos específico

O volume de microporos foi determinado através da equação de Dubinin-Radushkevich (DR). Este modelo baseia-se na teoria do potencial de Polanyi, sendo os dados da isoterma expressos na forma de uma curva característica independente da temperatura (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

3.2 Adsorbatos

Para obtenção das isotermas de adsorção dos componentes puros e das curvas de *breakthrough* e para os experimentos de PSA/VSA foram utilizados quatro gases: hélio, nitrogênio, oxigênio e ar sintético. Sendo o nitrogênio utilizado também para determinação das propriedades texturais, obtidas a partir da isoterma de adsorção de N₂ a 77 K, enquanto o hélio foi utilizado na determinação do volume específico do sólido. As especificações dos gases utilizados estão sintetizadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações dos gases utilizados

Gás	Pureza (%)
Hélio	99,999
Nitrogênio	99,999
Oxigênio	99,995
Ar sintético	99,995

Fonte: Autoria Própria.

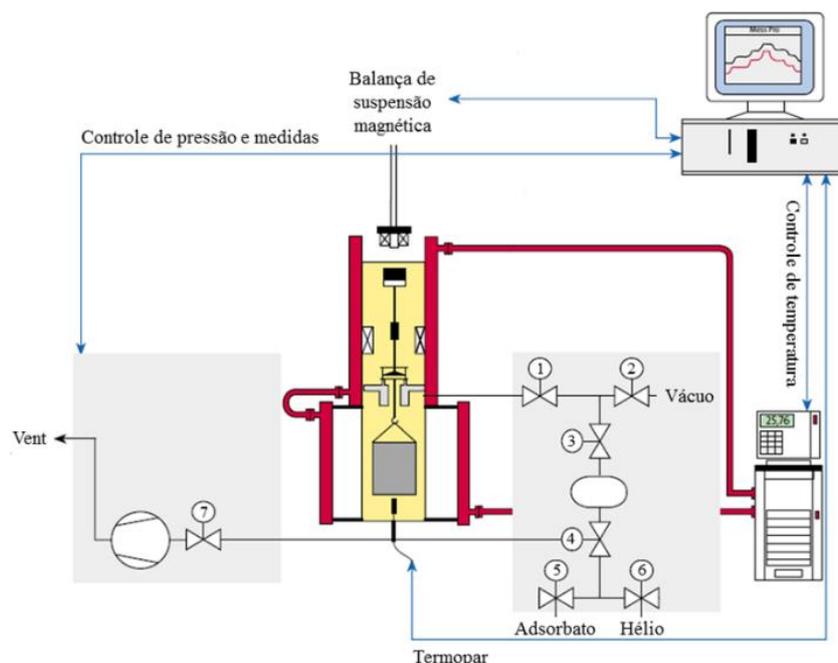
3.3 Medidas de equilíbrio de adsorção

O estudo acerca do equilíbrio de adsorção foi realizado através de testes experimentais e aplicação de modelos, sendo estes dados de fundamental importância para avaliação do material diante das condições operacionais propostas.

3.3.1 *Isotermas de equilíbrio de adsorção*

As isotermas de adsorção de N₂ e O₂ puros foram obtidas através da realização de ensaios numa balança de suspensão magnética (*Rubotherm*, Alemanha). Através da utilização deste equipamento, as medidas gravimétricas com alta resolução (cerca de 0,01 mg) podem ser obtidas numa ampla faixa de condições (SIQUEIRA, 2020). Isto é possível porque a microbalança propriamente dita fica separada da atmosfera de medição através de um acoplamento de suspensão magnética. O acoplamento constitui-se de um eletroímã localizado fora da célula de medição e um ímã permanente alocado dentro da célula de medição, ao qual o adsorvente é preso. A tensão no eletroímã é modulada por uma unidade de controle de tal modo que o ímã suspenso e a amostra alcançam uma posição fixa vertical na célula de medição. Nesta posição, o ímã e a amostra estão livremente suspensos e suas massas são então transmitidas à microbalança. Um esquema desse equipamento é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da balança de suspensão magnética.



Fonte: Modificado de Bastos-Neto (2005).

O sistema também possui uma camisa termostática em aço inoxidável, um forno de aquecimento elétrico, um banho termostático, indicadores de pressão, de temperatura e de massa com interface com computador e um sistema de gases.

Neste estudo foram realizados ensaios gravimétricos para a obtenção das isotermas de adsorção puras de O_2 e N_2 a temperaturas de 288, 298 e 313 K para o intervalo de pressão de 0 a 3 bar, sendo estas condições escolhidas com base nas possíveis condições de aplicação a serem utilizadas no sistema de purificação de O_2 . Antes da realização do ensaio gravimétrico, cada amostra a ser utilizada foi regenerada a temperatura constante de 623 K durante 12 h sob vácuo. Este procedimento é adotado para garantir a remoção completa de qualquer substância que tenha sido previamente adsorvida.

Após a regeneração a temperatura foi ajustada para o valor desejado (288, 298 ou 313 K). Ao ser atingida a temperatura do experimento, a célula de medida foi então pressurizada com o adsorbato (O_2 ou N_2). Após isto, aguardou-se que o equilíbrio fosse alcançado, sendo este momento observado através da não variação da massa registrada, momento no qual foram registradas a temperatura, a pressão e a variação de massa sofrida pela amostra. Esse procedimento foi então realizado sucessivamente até que fosse

atingida a pressão de 3 bar. A variação de massa registrada pela balança (Δm) é dada pela Equação 2.

$$\Delta m(P, T) = m_{ex}(P, T) - (\hat{V}_s + \hat{V}_b)\rho_g(P, T) \quad (2)$$

em que m_{ex} é a massa adsorvida em excesso (por massa de amostra), \hat{V}_s e \hat{V}_b são, respectivamente, o volume de sólido adsorvente (por massa de amostra) e o volume característico dos componentes suspensos dentro da balança (por massa de amostra). ρ_g é a densidade do gás e foi calculada através do software *Dynamic Link Libray for the Calculation of Thermodynamic and Transport Properties of Several Fluids* (MULTIFLUID PACKAGE).

Realizando um ensaio experimental na ausência de adsorvente e utilizando determinado gás (nesse estudo foi utilizado o He), não haverá massa adsorvida e nem volume de sólido adsorvente. Desta maneira, a Equação 2 é reduzida a $\Delta m = -\rho_g(\hat{V}_b)$. Assim, \hat{V}_b é obtido a partir da inclinação do gráfico $-\Delta m$ versus ρ_g .

Repetindo o experimento, porém com a presença do material adsorvente e utilizando novamente He (gás não adsorvido nas condições do experimento), a Equação 2 será reduzida a $\Delta m = -\rho_g(\hat{V}_s + \hat{V}_b)$. A partir do coeficiente angular da reta, $-\Delta m$ versus ρ_g , obtém-se $(\hat{V}_s + \hat{V}_b)$. Subtraindo esse valor de \hat{V}_b , encontra-se o volume específico de sólido, \hat{V}_s . Em posse desses parâmetros, a massa de excesso adsorvida foi então calculada, utilizando-se a Equação 3.

$$m_{ex}(P, T) = \Delta m(P, T) + (\hat{V}_s + \hat{V}_b)\rho_g(P, T) \quad (3)$$

As correções dos valores de concentração adsorvida em excesso para valores absolutos não foram realizadas, uma vez que na faixa de pressão em que foram realizados os ensaios gravimétricos, os desvios entre as quantidades absolutas e quantidades em excesso são negligenciáveis (DREISBACH; STAUDT; KELLER, 1999).

3.3.2 Modelos de equilíbrio

O modelo para representação da adsorção em monocamada mais simples é o modelo clássico de Langmuir, sendo, por este motivo, um dos mais utilizados na

literatura. As considerações tomadas nesse modelo são as seguintes: existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção; os sítios são energeticamente equivalentes; cada sítio é capaz de adsorver uma única molécula; não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (DO, 1998). O modelo clássico de Langmuir é apresentado na Equação 4.

$$q^* = \frac{q_{max}bP}{1 + bP} \quad (4)$$

em que q_{max} é a capacidade de adsorção máxima teórica, b é o coeficiente de afinidade adsorvente-adsorbato e P é a pressão de equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás.

Uma vez que os ensaios desenvolvidos neste estudo envolvem a adsorção multicomponente em leito fixo, o modelo de adsorção escolhido não deve somente apresentar uma boa precisão de ajuste para os dados de adsorção monocomponente, devendo também ser capaz de considerar a competição das espécies pelos sítios ativos do adsorvente. Isto posto, o modelo de Langmuir pode ser expandido (Langmuir Estendido), de modo a permitir que seja considerada a contribuição dos efeitos competitivos de outras espécies durante a adsorção. O modelo de Langmuir Estendido mantém as mesmas pressuposições feitas para sua aplicação em sistemas monocomponentes (DO, 1998). O modelo de Langmuir Estendido é apresentado na Equação 5.

$$q_i^* = \frac{q_{max,i}b_iP_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_jP_j} \quad (5)$$

Sendo a adsorção um processo exotérmico e o parâmetro de afinidade b uma medida do quão forte uma molécula de adsorbato é atraída para a superfície de um adsorvente, é conveniente que esse parâmetro seja escrito como dependente da temperatura. À medida que o calor é gerado dentro do leito durante a adsorção, maior é a dificuldade de atração das espécies de maior energia pela superfície do sólido. Dessa forma, deve ocorrer uma diminuição do parâmetro de afinidade b com o aumento da temperatura. Assim, b deve ser escrito de acordo com a Equação 6.

$$b = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT_g}\right) \quad (6)$$

em que b_{∞} é a constante de afinidade de Langmuir a temperatura de referência e Q é o calor de adsorção da equação de Langmuir.

Diante do exposto, a precisão do ajuste do modelo de Langmuir foi avaliada para cada isoterma obtida nesse estudo. Os resultados satisfatórios, isto é, um bom ajuste entre os dados experimentais e os obtidos através do modelo, permitiram que as Equações 5 e 6 fossem utilizadas, simultaneamente, no ajuste das três isotermas de adsorção (288, 298 e 313 K). Esse ajuste em conjunto com o método dos mínimos quadrados permitiu a determinação dos parâmetros q_{max} , b_{∞} , Q e b .

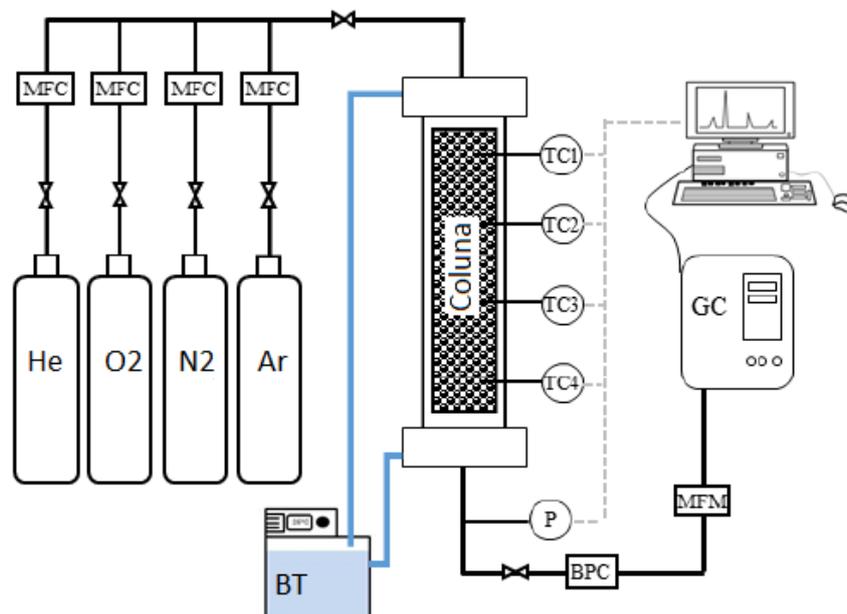
A constante de afinidade de Langmuir (b_{∞}), o calor de adsorção da equação de Langmuir (Q) e a capacidade de adsorção máxima teórica (q_{max}) foram considerados constantes para todas as temperaturas estudadas. As capacidades de adsorção máximas teóricas para o N_2 e para O_2 foram consideradas iguais, de modo a manter a consistência termodinâmica do modelo de Langmuir (WU; KOTHARE; SIRCAR, 2014). Essa consideração geralmente é ignorada na literatura, uma vez que alguns autores priorizam a qualidade do ajuste de Langmuir em detrimento de respeitar a consistência termodinâmica do modelo. Entretanto, os ajustes feitos considerando um q_{max} para cada gás não geraram ganhos significativos na precisão do ajuste. Dessa forma, foi mantida a condição de um q_{max} constante para ambos os gases.

3.4 Leito Fixo

Para a obtenção das curvas de *breakthrough* e dos dados de operação PSA/VSA foi utilizada uma *Dual Bed PSA UNIT – PSA-1000* adquirida da companhia *L&C Science and Technology* (EUA), representada na Figura 6. Para os experimentos PSA e VSA, foi utilizado todo o aparato de controle e as duas colunas disponíveis no equipamento, sendo estas operadas em conjunto, para a obtenção das curvas de *breakthrough*. A abertura/fechamento de válvulas foi feita de forma manual, com exceção da válvula *back-pressure*. A composição da mistura de gases na saída do leito foi medida através da utilização de um cromatógrafo gasoso (GC) *580 Series* (*Gow-Mac Instruments Co.*, EUA), sendo a área do pico cromatográfico obtida na análise de cada amostra proporcional à concentração de O_2 ou N_2 nos ensaios monocomponente. Nos ensaios multicomponentes, foram obtidos dois picos cromatográficos, sendo cada um correspondente a um dos gases. A relação entre a área obtida para cada amostra e a área

do pico cromatográfico obtido na última amostra colhida (após um tempo suficientemente longo) representa a relação entre a concentração da amostra coletada e da amostra preparada (C/C_0). Sendo as curvas de *breakthrough* representadas pelo gráfico C/C_0 versus t (tempo) para cada ensaio realizado.

Figura 6 - Representação esquemática da unidade de leito fixo.



Fonte: Modificado de Siqueira *et al.* (2017).

A pressão no interior da coluna foi mantida constante através da utilização de uma válvula reguladora do tipo *back-pressure*, a temperatura na coluna foi mantida constante com o auxílio do banho termostático acoplado na unidade. Uma vez que os ensaios foram realizados na temperatura de aproximadamente 298 K, água foi utilizada como fluido de refrigeração. Quatro termopares (TC1-TC4) foram distribuídos ao longo da coluna, em distâncias iguais (0,150 m, 0,275m, 0,400 m e 0,525 m), de modo a permitir o acompanhamento da distribuição de temperatura durante o experimento. As composições desejadas de cada gás foram ajustadas através da utilização de controladores de vazão volumétrica (*Parker*, EUA), com controle na faixa de operação de 0 a 10 SLPM. As propriedades da unidade de leito fixo estão reunidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades da unidade de leito fixo.

Comprimento da coluna	0,955 m
Diâmetro interno	0,028 m
Espessura da parede	$2,8 \times 10^{-3}$ m
Densidade da parede	7860 kg m ⁻³
Calor específico da parede	470 J kg ⁻¹ K ⁻¹

Fonte: Autoria própria.

3.4.1 Procedimento experimental

Primeiramente, antes de cada ensaio, a coluna foi aquecida até 623 K, sob vácuo, por 12 h, para a completa regeneração do material adsorvente. A coluna foi então submetida a um fluxo de He até que fossem atingidas as condições de pressão e temperatura previamente estabelecidas para cada experimento. A válvula que controla a entrada do gás a ser analisado foi então aberta e, simultaneamente, iniciou-se o sistema de coleta do GC, com tempos de captura previamente programados. A diluição em gás inerte (He) se fez necessária em todos os experimentos, tendo em vista que a pressão mínima que pode ser mantida constante através da válvula *back-pressure* é de cerca de 2 bar, devendo a coluna ser pressurizada antes da injeção do adsorbato a ser analisado. Desta maneira, as curvas de *breakthrough* foram obtidas em pressões próximas desse valor mínimo, de modo a se aproximar das condições aplicadas na operação PSA/VSA para produção de O₂ (baixa pressão). Para a obtenção dos dados de mistura, foi utilizada uma composição de 50% He e 50% de Ar sintético. Foi utilizado Ar sintético, com composição de 79% de N₂ e 21% de O₂, de modo a manter a razão de O₂/N₂ o mais próximo possível da razão do Ar atmosférico. A Tabela 3 resume as condições operacionais utilizadas nos ensaios e nas simulações das curvas de *breakthrough*.

Tabela 3 - Condições operacionais para as curvas de *breakthrough*.

Mistura Binária	Razão molar	Pressão (bar)	Vazão Volumétrica
N ₂ + O ₂ (em Hélio)	79:21	2,3	2,6 SLPM
Monocomponente	Composição molar	Pressão (bar)	Vazão Volumétrica
N ₂ (em Hélio)	14%	2,1	2,7 SLPM
O ₂ (em Hélio)	14%	2,7	2,6 SLPM

Fonte: Autoria própria.

O procedimento usual para obtenção da densidade do leito é realizar a pesagem do material carregado no leito antes da regeneração e aplicar um percentual de redução relativo à perda de massa estimada a partir de dados da regeneração realizada na balança de suspensão magnética. Entretanto, uma vez que o isolamento térmico utilizado nas colunas durante o aquecimento não demonstrou ter a mesma eficiência do utilizado na balança de suspensão magnética, não foi possível atingir e manter a temperatura ideal de regeneração de 623 K durante o período de 12 h. Desta maneira, também não foi possível a aplicação do percentual de perda de massa, obtida a partir dos dados de regeneração realizada na balança de suspensão magnética, à massa de adsorvente carregada na coluna, impossibilitando o cálculo da densidade do leito.

Desta forma, esse parâmetro foi obtido ajustando-se o valor da massa carregada na coluna de tal maneira que a quantidade total adsorvida na pressão e temperatura do ensaio esteja de acordo com a quantidade adsorvida na mesma temperatura e pressão medida pela balança. A quantidade adsorvida calculada a partir dos dados de *breakthrough* foi obtida através da Equação 7.

$$q^* = \frac{1}{\rho_{ads}} \left[\frac{C_0 \dot{V}_{entrada}^0 t_{est}}{(V - \varepsilon V)} - \frac{C_0 \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right] \quad (7)$$

em que C_0 é a concentração inicial de adsorbato e t_{est} é o tempo estequiométrico, sendo este último definido como o tempo ideal necessário para a adsorver a mesma quantidade de adsorbato se a curva fosse um degrau. O tempo estequiométrico é referente à capacidade de saturação da coluna e equivale ao tempo para que o degrau de concentração na entrada da coluna saia como um degrau na saída, sendo este valor obtido através da área acima da curva de adsorção (RUTHVEN, 1984).

3.4.2 Modelagem matemática – Leito fixo

A modelagem matemática usada para descrever curvas de *breakthrough* em leito fixo e unidades PSA são amplamente difundidas da literatura, havendo poucos pontos de divergências entre as hipóteses e considerações assumidas no desenvolvimento matemático, principalmente na descrição de efeitos térmicos, queda de pressão e modelos de equilíbrio de adsorção. Entretanto, alguns pontos são praticamente unânimes no desenvolvimento desses modelos, sendo eles: comportamento da fase gás pode ser bem representado pela lei dos gases ideais; fluxo empistonado e axialmente disperso;

variações radiais na temperatura, pressão e concentração podem ser negligenciadas; transferência de massa gás-sólido descrita pelo modelo de aproximação da Força Motriz Linear (LDF) (DING *et al.*, 2018; JEE; LEE; LEE, 2001; QADIR *et al.*, 2021b; RIOS *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2007; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

Para a implementação do modelo utilizado neste trabalho foram adotadas as seguintes considerações e simplificações:

1. Fase gás se comporta como um gás ideal ao longo da coluna.
2. São considerados gradientes de massa, energia e momento apenas na direção axial (z).
3. A difusão nos macroporos controla a resistência à transferência de massa e é descrita pelo modelo de aproximação da força motriz linear (LDF).
4. Coeficientes de transferência de massa (K_{LDF}) estimados a partir dos dados experimentais das curvas de *breakthrough*.
5. Equilíbrio térmico entre a fase gás e a fase sólida.
6. Calores de adsorção e coeficientes de transferência de calor são constantes em relação à temperatura.
7. A massa de adsorvente é bem distribuída no interior da coluna, resultando numa porosidade homogênea e constante ao longo da coluna.
8. A equação de Ergun é válida localmente, sendo considerados apenas os termos de queda de pressão e velocidade no balanço de momento.

Com base nas simplificações e considerações elencadas anteriormente, o balanço de massa para a fase fluida é escrito como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D_{ax} C_{g,T} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u C_{g,i}) - \varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} - (1 - \varepsilon) \left(\varepsilon_p \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (8)$$

em que ε é a porosidade do leito, D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial, $C_{g,T}$ é a concentração total da mistura na fase gás, y_i é a composição molar do componente i na mistura, u é a velocidade superficial, $C_{g,i}$ é a concentração da fase gás do componente i na mistura, ρ_p é a densidade da partícula e ε_p é a porosidade da partícula e \bar{q}_i é a quantidade adsorvida média por massa de adsorvente do componente i .

O modelo de aproximação da Força Motriz Linear (LDF), primeiramente proposto por Glueckauf e Coates em 1947, é um dos mais amplamente utilizados na literatura para descrever o mecanismo de transferência de massa gás-sólido (DING *et al.*, 2018; RIOS *et al.*, 2014; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014). Nesse modelo é assumido que o fluxo de massa de um componente na fase fluida para a partícula ($\partial \bar{q}_i / \partial t$) é proporcional à diferença entre a concentração média do componente na fase adsorvida (\bar{q}_i) e a concentração de equilíbrio do componente na superfície da partícula (q_i^*). Desta forma, o balanço de massa para partícula, deduzido com base no modelo LDF é escrito de acordo com a Equação 9.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{LDF,i}(q_i^* - \bar{q}_i) \quad (9)$$

em que K_{LDF} é o coeficiente de transferência de massa. Este parâmetro pode ser obtido através do ajuste dos dados experimentais de *breakthrough*, de modo a proporcionar uma maior precisão para o modelo implementado, sendo esta a abordagem utilizada no desenvolvimento deste trabalho. O modelo de equilíbrio de adsorção utilizado na modelagem matemática foi previamente discutido no tópico 3.3.2. O balanço de energia para a fase fluida com base nas simplificações e considerações adotadas pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C_{g,T} \tilde{c}_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon R T_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} - 4 \frac{h_w}{d_i} (T_g - T_w) \\ - \left[\varepsilon C_{g,T} \tilde{c}_{v,g} \right. \\ \left. + (1 - \varepsilon) \left(\varepsilon_p \sum_{i=1}^n C_{g,i} \tilde{c}_{v,g,i} + \rho_p \sum_{i=1}^n \bar{q}_i \tilde{c}_{v,ads,i} + \rho_p \hat{c}_{p,s} \right) \right] \frac{\partial T_g}{\partial t} \\ + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p R T_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} + \rho_b \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

em que λ é o coeficiente de dispersão axial de calor, T_g é a temperatura do gás, $\tilde{c}_{p,g}$ é o calor específico molar da mistura de gases a pressão constante, R é a constante dos gases ideais, h_w é o coeficiente de transferência de calor do filme entre a fase gás e a parede da

coluna, d_i é o diâmetro interno da coluna, T_w é a temperatura da parede da coluna, $\tilde{c}_{v,g}$ é o calor específico molar da mistura de gases a volume constante, $\tilde{c}_{v,g,i}$ é o calor específico molar do componente i a volume constante, $\tilde{c}_{v,ads,i}$ é o calor específico molar do componente i na fase adsorvida a volume constante, $\hat{c}_{p,s}$ é o calor específico da partícula a pressão constante (por unidade de massa), ρ_b é a densidade do leito e ΔH_i é o calor de adsorção do componente i .

O calor isostérico de adsorção é definido como sendo o calor que é liberado quando um adsorbato se liga à superfície de um adsorvente. Desta forma, quanto maior for sua magnitude, ou seja, quanto mais negativo for esse valor, mais moléculas do adsorbato serão adsorvidas a uma dada pressão e temperatura (NUHNEN; JANIÁK, 2020). O calor isostérico de adsorção foi obtido a partir das isotermas de adsorção obtidas em três diferentes temperaturas a partir da utilização da equação de Clausius-Clapeyron (ROUQUEROL *et al.*, 2014):

$$\Delta H^{iso} = R \left(\frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln(P) \right)_q \quad (11)$$

A partir do gráfico $\ln(P)$ versus $1/T$, construído a partir dos dados de P relacionados a uma dada quantidade adsorvida q (constante) de cada isoterma de adsorção para uma temperatura T , tem-se que o coeficiente angular da reta desse gráfico multiplicado por R representa o calor isotérico de adsorção.

O balanço de energia para a parede da coluna também foi considerado na simulação. Esse balanço representa a transferência de calor do gás para a parede e da parede para a vizinhança e é representado por:

$$\rho_w \hat{c}_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wL} U (T_w - T_\infty) \quad (12)$$

em que ρ_w é a densidade da parede da coluna, $\hat{c}_{p,w}$ é o calor específico da parede a pressão constante, α_w é a razão entre a área da superfície interna da coluna pelo volume da parede, α_{wL} é a razão entre a superfície média logarítmica pelo volume da parede, U é o coeficiente de transferência de calor global e T_∞ é a temperatura da vizinhança.

Para estimar a queda de pressão ao longo da coluna foi utilizada a equação de Ergun (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} |u|u \quad (13)$$

em que μ é a viscosidade da mistura de gases, d_p é o diâmetro médio das partículas de adsorvente e ρ_g é a densidade da mistura de gases.

Por se tratar de um sistema de equações parciais diferenciais, uma série de condições de contorno e iniciais é requerida para que seja possível a resolução do sistema. Essas condições variam de acordo com o procedimento experimental. No caso da obtenção das curvas de *breakthrough* as condições de contorno e iniciais assumidas estão resumidas na Tabela 4.

Para o balanço de massa apresentado na Equação 8, considerando uma coluna de comprimento L , no contorno de $z = 0$, ou seja, na entrada da coluna, o fluxo do componente i é composto pelas contribuições dos fluxos convectivos e difusivos, para o fluxo de gás total que entra no leito, pode-se considerar essencialmente a contribuição convectiva, uma vez que os termos difusivos de cada componente da mistura se anulam ao se representar o fluxo de gás total. Já para o contorno $z = L$, ou seja, saída da coluna, pode-se considerar que não há variação da concentração de cada componente. Já para as condições iniciais, em $t = 0$, sabe-se que o leito está regenerado, sob o fluxo de He e que ainda não entrou em contato com nenhum dos componentes da mistura N_2/O_2 . Isto posto, pode-se considerar que a composição de He é a mesma da alimentação, enquanto as dos demais componentes é nula, além de que a quantidade adsorvida de cada componente também é nula, já que o He é inerte e os demais componentes ainda não entraram em contato com o adsorvente.

Raciocínio similar ao aplicado para a definição dos fluxos de massa de cada componente no sistema pode ser adotado ao fluxo de energia. Desta maneira, na entrada da coluna ($z = 0$), o fluxo de energia do componente i que entra no leito é composto pelas contribuições dos fluxos de energia convectivos e difusivos. Outra consideração feita é de que não há variação na temperatura do gás (T_g) no contorno da saída da coluna ($z = L$). Em relação às condições iniciais para T_g e T_w , em $t = 0$, foi assumido que a temperatura

do gás no leito e a temperatura da parede são iguais a temperatura definida no banho termostático (298 K). Por fim, para a pressão, é conveniente considerar que no contorno de $z = L$ (saída da coluna), a pressão é igual à pressão definida para o experimento, medida na saída da coluna e controlada pela válvula *back-pressure*.

Tabela 4 - Condições iniciais e de contorno utilizadas na simulação.

$t = 0$	
$y_i = 0$	
$T_g = T_w = 298 K$	
$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0$	
$C_{g,T} = C_{g,T0}$	
$z = 0$	$z = L$
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} = (u C_{g,T}) _0$	$\left. \frac{\partial C_{g,T}}{\partial z} \right _L = 0$
Quantidade molar do componente i entrando e sua variação deixando a coluna	
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{y_{i,0}}{A} = (u C_{g,i}) _0 - D_{ax} \left. \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} \right _0$	$\left. \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} \right _L = 0$
Quantidade molar do componente i entrando e sua variação deixando a coluna	
Pressão do sistema na saída da coluna	
	$P _L = P_{exp}$
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} c_{p,g} T_0 = (u C_{g,T} c_{p,g} T_g) _0 - \lambda \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right _0$	$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right _L = 0$
Quantidade de energia do fluxo de gás que entra e deixa a coluna	

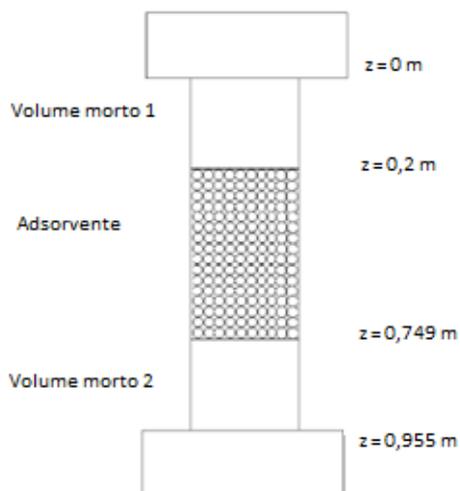
Fonte: Autoria própria.

O software escolhido para a resolução desse sistema de equações parciais diferenciais foi o gPROMS (*Process System Enterprise*, GB). O método numérico aplicado para discretizar o domínio axial foi o de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM) de terceira ordem, aplicado sobre 15 elementos finitos, sendo este o número mínimo de elementos finitos capaz de levar a uma solução satisfatória, não sendo observadas mudanças significativas na simulação quando utilizado um intervalo maior de elementos. Para a tolerância do erro absoluto foi utilizado um valor de 1×10^{-5} . Todas as simulações foram realizadas em um computador equipado com um processador Intel i3-10100f @ 4.30 GHz.

3.4.3 Volume morto

O comprimento do leito (0,955 m) apresentado na Tabela 2 representa o comprimento total do leito, levando-se em consideração o espaço preenchido pelo material adsorvente e o preenchido pelos aparatos da própria unidade. No interior de cada leito, além do material adsorvente, foram utilizados dois cilindros, no topo e na base do leito, de modo a dar sustentação ao material adsorvente. Além dos cilindros, foram alocados dois filtros, um no topo e um na base do leito, de modo a impedir a passagem de material adsorvente para fora da coluna. Por fim, também foi alocada uma mola no topo de cada leito, de modo a manter o empacotamento do leito. O espaço não preenchido por material adsorvente (volume morto) representa cerca de 43% do volume total da coluna, devendo ser considerado na modelagem. Como solução, a coluna foi dividida em três partes para a aplicação das equações do modelo, a representação da coluna pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Representação da divisão da coluna utilizada na simulação.



Fonte: Autoria própria.

Como na primeira (volume morto 1: $z = 0 \rightarrow z = L1$) e na terceira (volume morto 3: $z = L2 \rightarrow z = L$) parte não há material adsorvente, logo alguns termos das equações do modelo serão nulos. Desta forma, os balanços de massa, energia e momento para os volumes mortos são mostrados nas Equações 14, 15 e 16, respectivamente.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D_{ax} C_{g,T} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u C_{g,i}) - \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C_{g,T} \tilde{c}_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + R T_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} - 4 \frac{h_w}{d_i} (T_g - T_w) = 0 \quad (15)$$

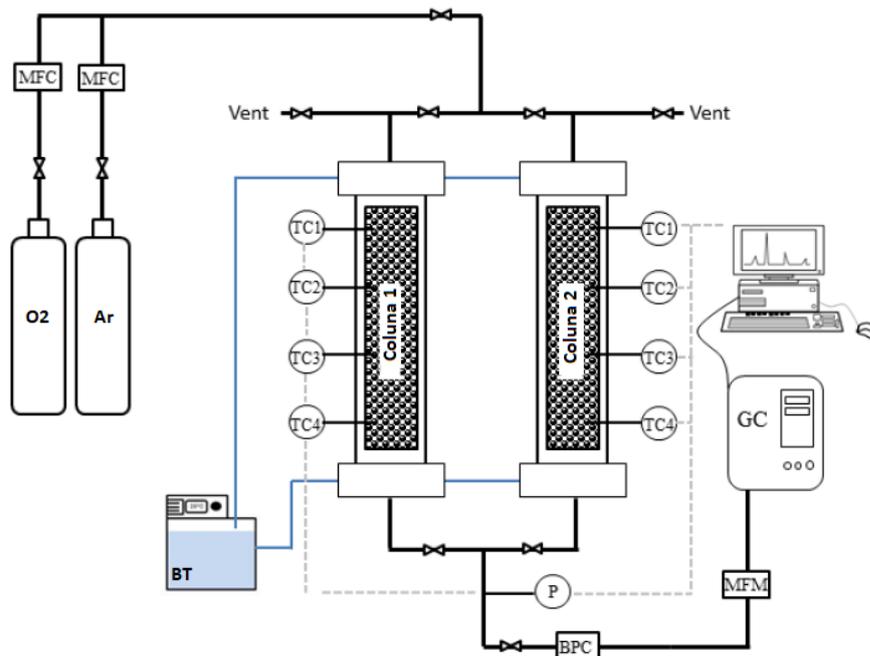
$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \delta u \quad (16)$$

A queda de pressão no volume morto foi considerada negligenciável, desta forma, o coeficiente δ foi escolhido de forma que a queda de pressão seja praticamente nula. Todos os outros parâmetros e condições de contorno continuam os mesmos apresentados na sessão anterior.

3.5 Processo PSA/VSA

O aparato experimental utilizado para realização dos experimentos de PSA/VSA foi o mesmo utilizado na obtenção das curvas de *breakthrough*, entretanto, como exposto na seção anterior, a unidade fornecida pela *L&C Science and Tecnology* (EUA) foi utilizada com as duas colunas em conjunto. Para o monitoramento e operação da unidade, foi utilizada uma interface desenvolvida pela *LabView software* (EUA). A composição de saída da mistura gasosa foi obtida de maneira similar à descrita na seção 3.4. Entretanto, devido à necessidade de esperar que a operação atingisse o estágio estacionário para que fossem coletadas as amostras a serem analisadas, a coleta ocorreu de forma manual. Uma representação da unidade PSA completa pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática da unidade PSA.



Fonte: Modificado de Siqueira *et al.* (2017).

Para o desenvolvimento desse estudo a configuração de operação do ciclo escolhida foi semelhante a proposta por Skarstrom (1960), com adição das etapas de equalização. O ciclo foi definido com seis etapas: pressurização, adsorção, equalização-despressurização, *blowdown*, purga e equalização-pressurização. As duas colunas da unidade operam de forma sincronizada: enquanto uma coluna está sendo pressurizada, a outra está em *blowdown*. Em outro momento, uma coluna está na etapa de adsorção enquanto a outra está sendo purgada. As etapas de equalização ocorrem simultaneamente, ou seja, enquanto uma das colunas está liberando parte do gás e sendo despressurizada, a outra coluna está recebendo esse gás e sendo pressurizada. O ciclo está ilustrado na tabela abaixo:

Tabela 5 - Representação das etapas do ciclo utilizado.

Duração:	t_{PR}	t_{AD}	t_{EQ}	t_{BL}	t_{PU}	t_{EQ}
Coluna 1	Pressurização	Adsorção	Eq-desp.	<i>Blowdown</i>	Purga	Eq-press.
Coluna 2	<i>Blowdown</i>	Purga	Eq-press.	Pressurização	Adsorção	Eq-desp.

Fonte: Autoria própria.

Antes de cada corrida experimental, ambos os leitos foram regenerados de acordo com o procedimento descrito na seção anterior. O processo tem início com a etapa de

pressurização (PR), na qual a unidade foi alimentada em contracorrente com vazão de 1 SLPM. O tempo de duração dessa etapa é definido pela pressão escolhida para a etapa de adsorção, uma vez que o fim da etapa de pressurização ocorre quando a pressão na coluna atinge a pressão definida para a adsorção, com uma tolerância de 0,1 bar. Na etapa de adsorção o tempo de duração foi escolhido com base em simulações preliminares, de modo a possibilitar a obtenção do grau de pureza de O₂ desejado, sendo este de aproximadamente 7,5 s em uma pressão de aproximadamente 1,5 bar. A seguir, ocorre então a etapa de equalização-despressurização da coluna, tendo duração de aproximadamente 2 s. A etapa de *blowdown* foi realizada sob vácuo, tendo duração igual à etapa de pressurização. Após o *blowdown*, a coluna foi purgada com uma vazão de O₂, por tempo igual ao tempo de duração da etapa de adsorção. Por fim, após a purga, a coluna passa pela equalização-pressurização com duração de aproximadamente 2 s e o ciclo é recomeçado. Estas foram as condições adotadas para operação VSA.

Para a realização do experimento com a unidade operando em PSA, as seguintes condições foram implementadas: tempo de adsorção de 15 s, pressão de adsorção de 2,5 bar e, ao invés de vácuo, uma pressão de dessorção de 1 bar. A vazão de 1 SLPM e as etapas de equalização foram mantidas para os dois experimentos.

3.5.1 Modelagem matemática – PSA/VSA

A modelagem matemática utilizada para simulação dos processos PSA/VSA foi a mesma apresentada na seção 3.4.2, mudando apenas as condições de contorno, que vão depender de cada etapa do ciclo. Já as condições iniciais dessas etapas são as condições finais da etapa de operação anterior. Para a etapa de equalização foi assumido que a pressão de equilíbrio é igual à média aritmética das pressões das duas colunas. As condições de contorno para a coluna que está na etapa de equalização-despressurização são semelhantes às da etapa de *blowdown*, com a pressão de descarga igual à pressão de equilíbrio. A vazão e a entalpia que saem da coluna nessa etapa são utilizadas na etapa de equalização-pressurização, com condições de contorno semelhantes à etapa de pressurização. As condições de contorno utilizadas nessas simulações estão descritas na Tabela 6. Já para a etapa de *blowdown*, foi necessária a adição de um termo exponencial para suavizar a queda de pressão, de modo a evitar inconsistências no modelo matemático.

Tabela 6 - Condições de contorno para a simulação dos experimentos PSA/VSA.

$z = 0$	$z = L$
Pressurização	
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{y_{i,0}}{A} = (uC_{g,i}) _0 - D_{ax} \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _0$	$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _L = 0$
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} = u _0$	$u _L = 0$
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} c_{p,g} T_0 = (uC_{g,T} c_{p,g} T_g) _0 - \lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} _0$	$\frac{\partial T_g}{\partial z} _L = 0$
$\frac{\partial T_w}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial T_w}{\partial z} _L = 0$
Adsorção	
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{y_{i,0}}{A} = (uC_{g,i}) _0 - D_{ax} \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _0$	$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _L = 0$
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} = u _0$	$\frac{\partial P}{\partial t} _L = 0$
$\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} c_{p,g} T_0 = (uC_{g,T} c_{p,g} T_g) _0 - \lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} _0$	$\frac{\partial T_g}{\partial z} _L = 0$
$\frac{\partial T_w}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial T_w}{\partial z} _L = 0$
Blowdown	
$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _L = 0$
$P _0 = (P_{AD} - P_{PU}) \exp(0.2t) + P_{PU}$	$u _L = 0$
$\frac{\partial T_g}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial z} _L = 0$
$\frac{\partial T_w}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial T_w}{\partial z} _L = 0$
Purga	
$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _0 = 0$	$-\dot{V}_{PU,entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{y_{PUi,0}}{A} = (uC_{g,i}) _0 - D_{ax} \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} _0$
$\frac{\partial P}{\partial t} _0 = 0$	$-\dot{V}_{entrada}^0 \left(\frac{P^0}{RT^0} \right) \frac{1}{A} = u _L$
$\frac{\partial T_g}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial T_g}{\partial z} _L = 0$
$\frac{\partial T_w}{\partial z} _0 = 0$	$\frac{\partial T_w}{\partial z} _L = 0$

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros utilizados para avaliar a performance do processo PSA/VSA foram: recuperação do produto, produtividade e pureza. Esses parâmetros foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$Pureza = \frac{\sum_{AD} \left(\int_0^{t_{AD}} F_{O_2,saída} dt \right)}{\sum_{AD} \left(\int_0^{t_{AD}} F_{O_2,saída} dt + \int_0^{t_{AD}} F_{N_2,saída} dt \right)} \quad (17)$$

$$Recuperação = \frac{\sum_{AD} \left(\int_0^{t_{AD}} F_{O_2,saída} dt \right) - \sum_{PU} \left(\int_0^{t_{PU}} F_{O_2,entrada} dt \right)}{\sum_{AD} \left(\int_0^{t_{AD}} F_{O_2,entrada} dt \right) + \sum_{PR} \left(\int_0^{t_{PR}} F_{O_2,entrada} dt \right)} \quad (18)$$

$$Produtividade = \frac{\sum_{AD} \left(\int_0^{t_{AD}} F_{O_2,saída} dt \right) - \sum_{PU} \left(\int_0^{t_{PU}} F_{O_2,saída} dt \right) - \sum_{PR} \left(\int_0^{t_{PR}} F_{O_2,entrada} dt \right)}{m_{ads} t_{ciclo}} n_{leitos} \quad (19)$$

em que: F é o fluxo molar do componente i , n_{leitos} representa o número de leitos e t representa o tempo de cada etapa (AD: adsorção; PU: purga; PR: pressurização).

3.5.2 Validação da modelagem PSA/VSA

Uma das intenções do presente trabalho é desenvolvimento de um modelo capaz de descrever com precisão a separação N_2/O_2 em uma unidade VSA, sendo a validação do modelo obtida através da comparação com dados obtidos experimentalmente. Entretanto, com base no aparato experimental disponível, não foi possível validar o modelo frente aos dados de pressão e temperatura registrados durante o experimento VSA. Desta forma, a validação do modelo foi realizada através da comparação com os dados experimentais obtidos para uma operação PSA.

Ainda assim, durante o experimento com a unidade operando em PSA, para as condições implementadas, não foi possível manter a pressão constante durante a etapa de adsorção. Desta maneira, o modelo matemático inicialmente proposto foi modificado de modo a representar de forma fidedigna os dados obtidos experimentalmente. A pressão, que antes era descrita como constante durante a etapa de adsorção, foi escrita como apresentado na Equação 20. Esta modificação foi proposta a partir da observação dos dados experimentais, onde foi possível concluir que durante a etapa de adsorção, a pressão continua a aumentar de forma linear. Desta forma, a condição de contorno implementada

no modelo para a saída do leito foi escrever a pressão como uma função linear, sendo o coeficiente angular obtido através dos dados experimentais e o coeficiente linear a pressão atingida ao final da etapa de adsorção.

$$P(L) = \alpha_{\text{pressão}}t + P_{pr} \quad (20)$$

Na Equação 20, $\alpha_{\text{pressão}}$ é o coeficiente angular obtido através dos dados experimentais e tem valor de aproximadamente $0,014 \text{ bar s}^{-1}$, já P_{pr} é a pressão atingida ao final da etapa de pressurização.

3.6 Parâmetros do Modelo

Para a completa resolução do modelo matemático foi necessário a determinação de diversos parâmetros. A obtenção desses parâmetros ocorreu de forma variada, sendo alguns obtidos a partir de dados experimentais, outros obtidos a partir da literatura e outros a partir de correlações.

3.6.1 Parâmetros da partícula e do leito

A densidade do leito foi obtida a partir do ajuste dos dados experimentais. A densidade da partícula e a densidade do sólido foram obtidas a partir da determinação experimental do volume específico de sólidos e do volume específico de poros, obtidos conforme procedimento explicitado nas sessões anteriores. A Tabela 7 sumariza os principais parâmetros da partícula e do leito utilizados na resolução do modelo.

Tabela 7 - Parâmetros da partícula e do leito.

Parâmetro	Símbolo	Equação	Referência
Densidade do leito	ρ_b	-	-
Densidade da partícula	ρ_p	$\rho_p = \frac{1}{\hat{V}_s + \hat{V}_p}$	(RUTHVEN, 1984)
Porosidade do leito	ε	$\varepsilon = 1 - (\hat{V}_s + \hat{V}_p)\rho_b$	(RUTHVEN, 1984)
Porosidade da partícula	ε_p	$\varepsilon_p = 1 - \left(\frac{\hat{V}}{\hat{V}_s + \hat{V}_p}\right)$	(RUTHVEN, 1984)
Densidade da parede	ρ_w	Valor obtido da literatura	(PERRY; GREEN; MALONEY, 1997)

Fonte: Autoria própria.

3.6.2 Parâmetros de transferência de massa

Os parâmetros de massa foram obtidos através das correlações apresentadas na Tabela 8. O coeficiente de dispersão de massa axial da mistura foi calculado a partir dos coeficientes dos componentes puros, das frações molares de alimentação e de uma série de números adimensionais, sendo considerado constante ao longo da operação e estimado para a pressão e temperatura da etapa de adsorção. A difusividade binária para cada par nas misturas O₂/He, N₂/He e O₂/N₂/He também foi obtida através de correlação. Mais detalhes acerca dos procedimentos empregados podem ser obtidos na literatura (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006; JONH M. PRAUSNITZ, RÜDIGER N. LICHTENTHALER, 1987; RUTHVEN, 1984).

Tabela 8 - Parâmetros de transferência de massa.

Parâmetro	Símbolo	Equação	Equação Auxiliar	Referência
Coeficiente de Dispersão mássica axial	D_{ax}	$D_{ax} = \sum_{i=1}^{Ndc} y_i D_{ax,i}$	$D_{ax,i} = \frac{D_{m,i}}{\varepsilon} (\gamma_1 \varepsilon + \gamma_2 ReSc)$	(LANGER <i>et al.</i> , 1978)
Difusividade molecular	$D_{m,i}$	$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ndc} \frac{y_j}{D_{ij}}}$	-	(RUTHVEN, 1984)
Número de Reynolds	Re	$Re = \frac{\rho_g u d_p}{\mu}$	-	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)
Número de Schmidt	Sc	$Sc = \frac{\mu}{\rho_g D}$	-	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)
Viscosidade	μ	$\mu = \sum_{i=1}^{Ndc} \frac{y_i \mu_j}{\sum_{j=1}^{Noc} y_j \phi_{ij}}$	$\phi_{ij} = \frac{1}{8} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)

Fonte: Autoria própria.

3.6.3 Parâmetros de transferência de energia

As correlações utilizadas para a obtenção dos parâmetros de transferência de energia podem ser observadas na Tabela 9. O coeficiente de dispersão axial de calor foi obtido através de números adimensionais da condutividade térmica da mistura de gases, sendo a condutividade térmica da mistura calculada a partir da condutividade térmica de cada gás nas condições de alimentação. O coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede da coluna também foi obtido através de uma correlação. A condutividade

térmica da parede foi obtida da literatura (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006; JONH M. PRAUSNITZ, RÜDIGER N. LICHTENTHALER, 1987; PERRY; GREEN; MALONEY, 1997; RUTHVEN, 1984).

Tabela 9 - Parâmetros de transferência de energia.

Parâmetro	Símbolo	Equação	Equação Auxiliar	Referência
Coeficiente de dispersão axial de calor	λ	$\lambda = [7 + 0,5PrRe]k_g$	-	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)
Condutividade térmica do gás	k_g	$k_g = \frac{\sum_{i=1}^{Ndc} y_i k_{g,i}}{\sum_{j=1}^{Ndc} y_j \phi_{ij}}$	$k_{g,i} = \left(\hat{C}_{pg,i} + \frac{5R}{4M_i} \right) \mu_i$	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)
Número de Prandt	Pr	$Pr = \frac{\hat{C}_{pg} \mu}{k_g}$	$\hat{C}_{pg} = \frac{C_{pg}}{\sum_{i=1}^{Ndc} y_i M_i}$ $C_{pg} = \sum_{i=1}^{Ndc} y_i C_{pg,i}$	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)
Coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede	h_w	$h_w = \frac{Nuk_g}{di}$	-	(BIRD <i>et al.</i> , 2006)
Coeficiente global de transferência de calor	U	$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{e d_{in}}{\lambda_w d_{in}}$	$d_{in} = \frac{d_{ext} - d_{in}}{\ln \frac{d_{ex}}{d_{in}}}$ $e = \frac{1}{2}(d_{ext} - d_{in})$	(INCROPERA <i>et al.</i> , 2011)

Fonte: Autoria própria.

3.6.4 Parâmetros de transferência de momento

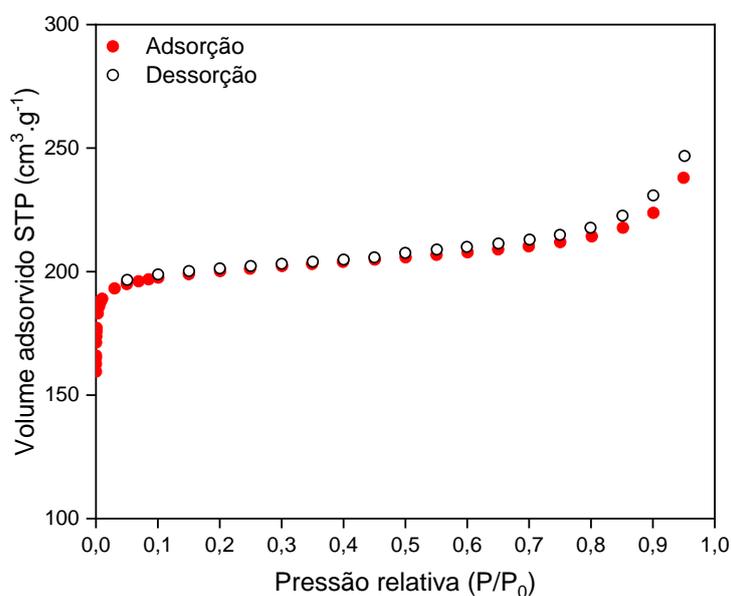
A viscosidade da mistura foi calculada pela equação de Wilke e a densidade da mistura gasosa foi calculada pela lei dos gases ideais (WILKE, 1950). Tanto a equação de Wilke quanto os parâmetros adimensionais utilizados estão presentes na Tabela 9.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades Texturais

As propriedades texturais do material adsorvente fornecido pela ZEOCHEM (Z10-05-03) foram determinadas a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. A partir da observação da Figura 9 é possível classificar a isoterma como sendo uma isoterma reversível do tipo I(a), de acordo com a classificação da IUPAC. Não foi observada a presença de histerese, como esperado para um material predominantemente microporoso. Também é possível observar um rápido aumento na quantidade adsorvida na região de pressões relativas próximas a zero, sendo este fenômeno devido ao preenchimento dos microporos.

Figura 9 - Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para a amostra Z10-05-03.



Fonte: Autoria própria.

A isoterma apresenta uma concavidade no sentido do aumento da pressão relativa, tendendo a um valor limite até pressões relativas próximas de 0,7, como é esperado para materiais microporosos e característico de isotermas do tipo I(a). Entretanto, a partir da Figura 9, é possível observar que para pressões relativas próximas de 0,9, a curva apresenta um aumento na quantidade adsorvida e uma rápida inclinação, diferenciando-se, assim, do comportamento esperado para isotermas do tipo I(a) e aproximando-se do formato de uma isoterma do tipo II. Este fenômeno pode ser atribuído, possivelmente, ao preenchimento de mesoporos presentes na estrutura do material. A presença de poros

deste tipo no material pode ser explicada pela utilização de um material ligante, geralmente inorgânico e inerte, que tem como função ligar os cristais de zeólitas, de modo a formar partículas de tamanho milimétrico, incrementar a resistência física e ao atrito do material, permitindo, assim, a utilização destes em processos de separação por adsorção (FERREIRA, 2016; GAFFNEY *et al.*, 1993; MEDEIROS-COSTA *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2007). Apesar do desvio do comportamento esperado em regiões de elevada pressão relativa, o comportamento inicial da curva e a elevada microporosidade apresentada pela zeólita permitem a classificação da isoterma como sendo do tipo I(a). A Tabela 10 sumariza os resultados obtidos para a caracterização da zeólita Z10-03-05.

Tabela 10 - Propriedades texturais do adsorvente.

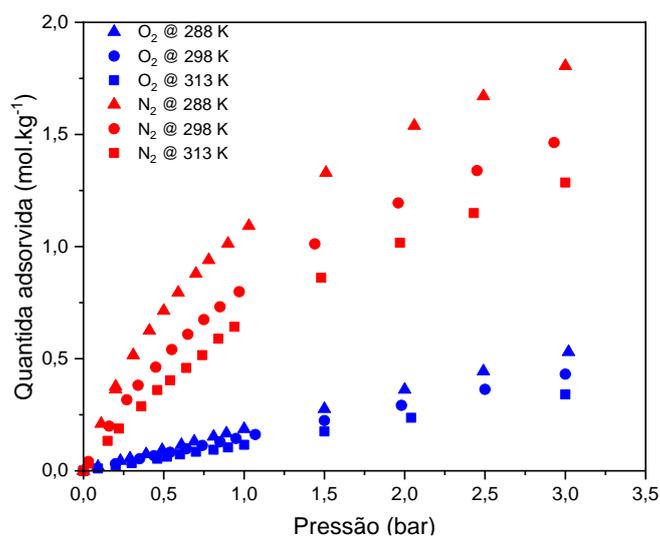
Propriedade	Zeólita Z10-03-05
Área superficial específica [m ² g ⁻¹]	824
Volume total de poros [cm ³ g ⁻¹]	0,368
Volume de microporos [cm ³ g ⁻¹]	0,295
Microporosidade [%]	80,2

Fonte: Autoria Própria.

4.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de N₂ e O₂ puros para amostra de zeólita Z10-03-05 foram obtidas a partir de medidas gravimétricas. Essas medidas foram realizadas em temperaturas de 288, 298 e 313 K, na faixa de pressões de 0 – 3 bar, sendo os resultados apresentados nas Figuras 10 e 11. Para todas as isotermas obtidas, como esperado, foi possível observar uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento na temperatura, o que evidencia a ocorrência de fisissorção.

Figura 10 - Isotermas de adsorção de N₂ e O₂ em Z10-03-05 nas temperaturas de 288, 298 e 313 K.



Fonte: Autoria Própria.

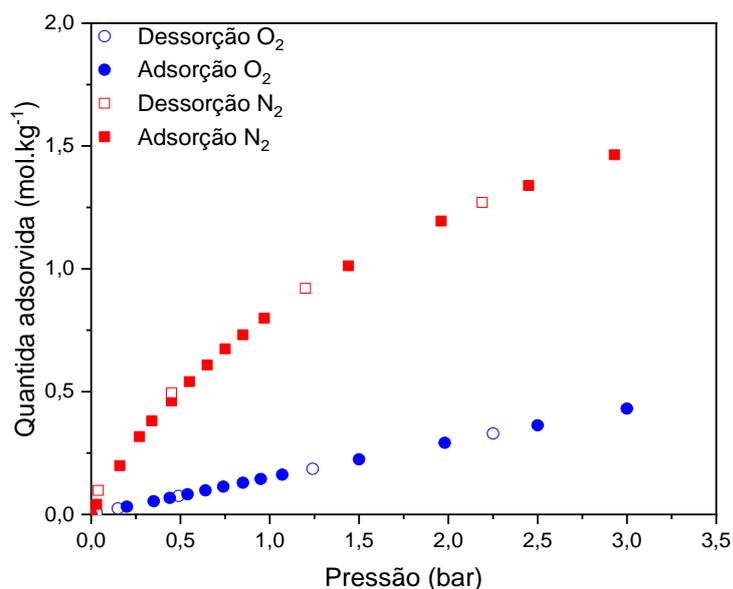
Como pode ser observado na Figura 10, o adsorvente apresentou uma capacidade de adsorção de N₂ maior do que a do O₂ para todo o intervalo de pressão estudado e para todas as temperaturas, o que é uma característica desejável para o fim proposto para o material. Para comparação, numa pressão de aproximadamente 1,5 bar, as quantidades adsorvidas para N₂ e O₂ são, respectivamente, 1,01 e 0,22 mol kg⁻¹. Esse comportamento está ligado à interação existente entre o campo eletrostático da zeólita catiônica e o momento quadrupolar das moléculas de N₂ e O₂, sendo o momento quadrupolar do N₂ cerca de três vezes maior que o do O₂ (EPIEPANG *et al.*, 2019; PAN; OMAR; ROHANI, 2017). Essa diferença leva à uma interação mais forte das moléculas de nitrogênio com o lítio presente na estrutura da zeólita, favorecendo uma adsorção seletiva das moléculas de N₂, em detrimento das moléculas de O₂, na superfície da zeólita (FERREIRA *et al.*, 2014; QADIR *et al.*, 2021b; SIRCAR; RAO; GOLDEN, 1999; WU; KOTHARE; SIRCAR, 2014).

A capacidade de trabalho de um adsorvente é a diferença entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio na maior e na menor pressão de operação de uma unidade de separação, ou seja, nas pressões de adsorção e de regeneração de um ciclo PSA/VSA. Considerando as condições propostas para a operação de uma VSA com pressões entre 1,5 e 0,3 bar, a capacidade de trabalho obtida para o N₂ foi de, aproximadamente, 0,63

mol kg⁻¹, sendo esse valor obtido através da isoterma a 298 K. A título de comparação, Ferreira *et al.* (2014) chegaram a um valor de capacidade de trabalho de 0,45 mol kg⁻¹ para uma zeólita AgLiLSX para um ciclo de VSA operando entre 1,4 e 0,2 bar e Santos *et al* (2006) obtiveram um valor de aproximadamente 0,48 mol kg⁻¹ em condições semelhantes. Também é possível observar que o N₂ é adsorvido em quantidades significativamente maiores que o O₂ já na região de baixa pressão, o que é uma característica positiva para o material, visando a aplicação proposta: operação de uma unidade VSA em condições de temperatura e pressão semelhantes às condições ambientes.

A Figura 11 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e O₂ em Z10-03-05 para a temperatura de 298 K. É possível observar que as curvas de adsorção e dessorção praticamente se sobrepõem, evidenciando a não ocorrência de histereses, o que indicando a reversibilidade do processo de adsorção nas condições estudadas, sendo esta uma característica desejável para a utilização do adsorvente em unidades PSA/VSA, onde a etapa de regeneração é realizada pela redução da pressão no interior da coluna.

Figura 11 - Isotermas de adsorção de N₂ e O₂ em Z10-03-05 na temperatura de 298 K.

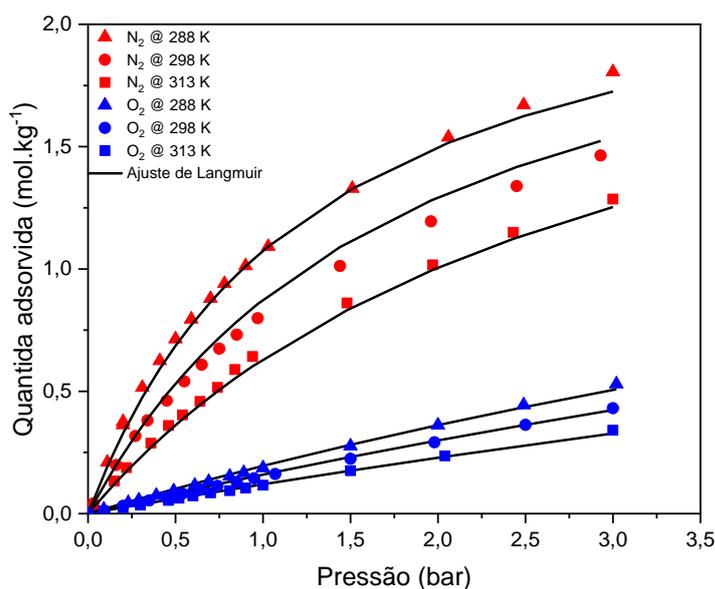


Fonte: Autoria Própria.

Como mencionado anteriormente na seção 3.3.2, o modelo de Langmuir foi escolhido para representar os dados de equilíbrio de adsorção de N₂ e O₂ obtidos no

desenvolvimento deste trabalho. A Figura 12 apresenta as isotermas de adsorção experimentais (símbolos) e o ajuste de Langmuir (linhas). Como é possível observar, o modelo de Langmuir representa de maneira satisfatória os dados experimentais, com pequenos desvios sendo observados apenas na zona de maior pressão na isoterma de N₂ obtida a 298 K

Figura 12 - Isotermas de adsorção de N₂ e O₂ em Z10-03-05 nas temperaturas de 288, 298 e 313 K (símbolos) e ajustes da equação de Langmuir (linhas).



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros da equação de Langmuir estão sumarizados na Tabela 11. O bom ajuste entre os dados experimentais e obtidos através do modelo de Langmuir é evidenciado pelos valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos.

Tabela 11 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir para isotermas de adsorção de N₂ e O₂ em Z10-05-03 nas temperaturas de 288, 298 e 313 K em pressões de até 3 bar.

Adsorbato	$q_{max,i}$ (mol kg ⁻¹)	b_{∞} (bar ⁻¹)	Q (J mol ⁻¹)	R^2 (-)
N ₂	2,48	$3,1 \times 10^{-5}$	24234	0,994
O ₂	2,48	$1,2 \times 10^{-4}$	15620	0,998

Fonte: Autoria própria.

O parâmetro q_{max} foi considerado igual para ambos os gases, de modo a manter a consistência termodinâmica do modelo de Langmuir. Como era esperado, o parâmetro Q ,

que indica o calor de adsorção da equação de Langmuir, apresentou um maior valor para o N₂ em comparação ao O₂, sendo esse um indicativo da adsorção preferencial do N₂. Outro ponto interessante é que apesar do parâmetro de afinidade, b_{∞} , apresentar um valor maior para o O₂, diferentemente de o que era esperado, ao compararmos os valores calculados de b para cada temperatura, estes valores são superiores para o N₂, como esperado. Isso é mais um indicativo de como a adsorção preferencial pelo N₂ se reflete nesses parâmetros. Os valores dos parâmetros de afinidade obtidos para cada temperatura podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetro de afinidade do ajuste de Langmuir calculado para cada temperatura.

Adsorbato	$b_{288\text{ K}}$	$b_{298\text{ K}}$	$b_{313\text{ K}}$
N₂	0,771	0,534	0,376
O₂	0,058	0,054	0,054

Fonte: Autoria própria.

No desenvolvimento desse trabalho, o calor isostérico de adsorção foi obtido através da equação de Clausius-Clayperon e, como esperado, o maior valor foi obtido para o N₂, adsorbato mais preferencialmente adsorvido. O procedimento descrito na seção 3.4.2 foi aplicado para três quantidades adsorvidas em cada temperatura estudada e o valor médio dos três resultados obtidos para o calor isostérico de adsorção foi utilizado nas simulações.

Tabela 13 - Valores obtidos para o calor isostérico de adsorção.

q^* (mol kg⁻¹)	$\Delta H_{N_2}^{iso}$ (J mol⁻¹)	q^* (mol kg⁻¹)	$\Delta H_{O_2}^{iso}$ (J mol⁻¹)
0,4	-23219,0	0,13	-14070,4
0,8	-23467,6	0,2	-14188,8
1,1	23736,3	0,3	-14258,3
Média	-23474,3	Média	-14172,5

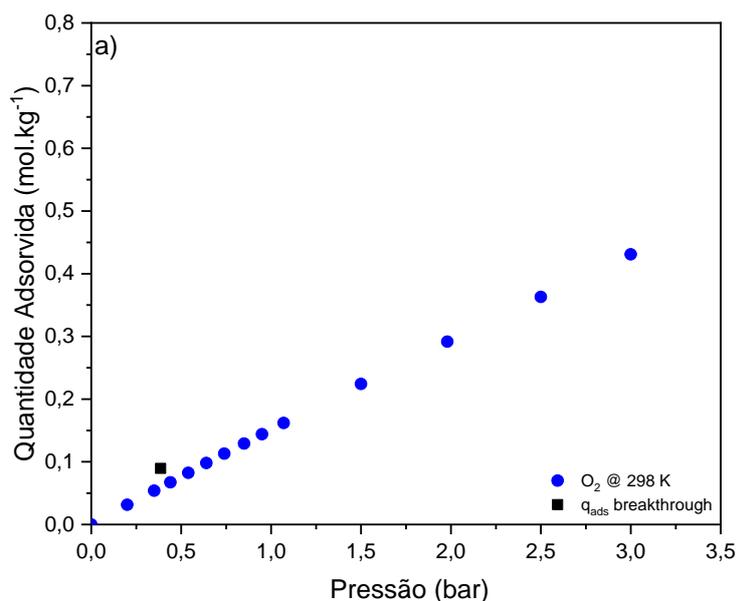
Fonte: Autoria própria.

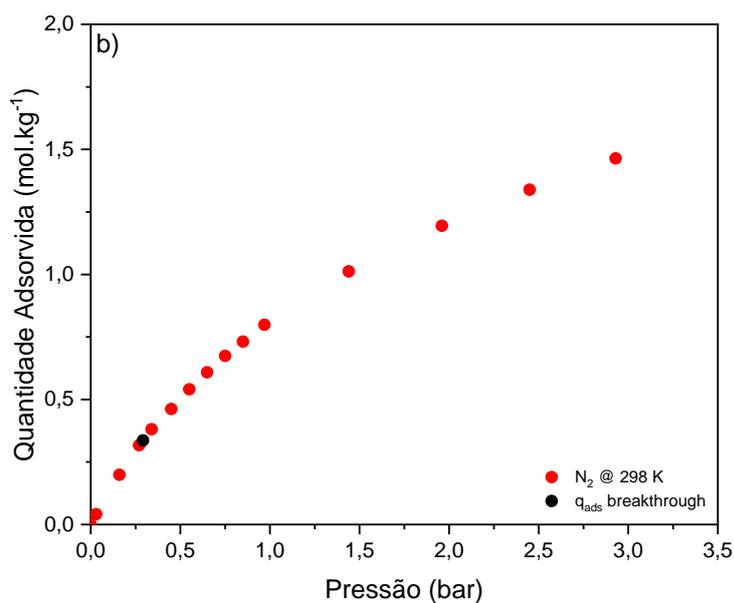
4.3 Leito Fixo

4.3.1 Curvas monocomponente

Como comentado em seções anteriores, uma série de limitações experimentais foi apresentada pela unidade utilizada para obtenção das curvas de *breakthrough* e dados da operação PSA/VSA, sendo necessário estimar a densidade do leito a partir da comparação entre a quantidade adsorvida obtidas a partir das curvas de *breakthrough*, como demonstrado na seção 3.4.1, e isothermas de adsorção. Esta comparação é apresentada na Figura 13, sendo possível observar a correspondência entre os dados obtidos a partir dos dois métodos, indicando que o valor estimado para a densidade do leito foi satisfatório. É possível observar um pequeno desvio na quantidade adsorvida obtida através dos dois métodos para o O₂, sendo este, possivelmente, associado a um controle de vazão não tão efetivo, além do fato de que a quantidade adsorvida desse gás, quando comparada à de N₂, é baixa, fazendo com que desvios se tornem mais evidentes.

Figura 13 - Comparação entre as quantidades adsorvidas obtidas através dos dados de *breakthrough* e as isothermas de equilíbrio de adsorção para O₂ (a) e N₂ (b).

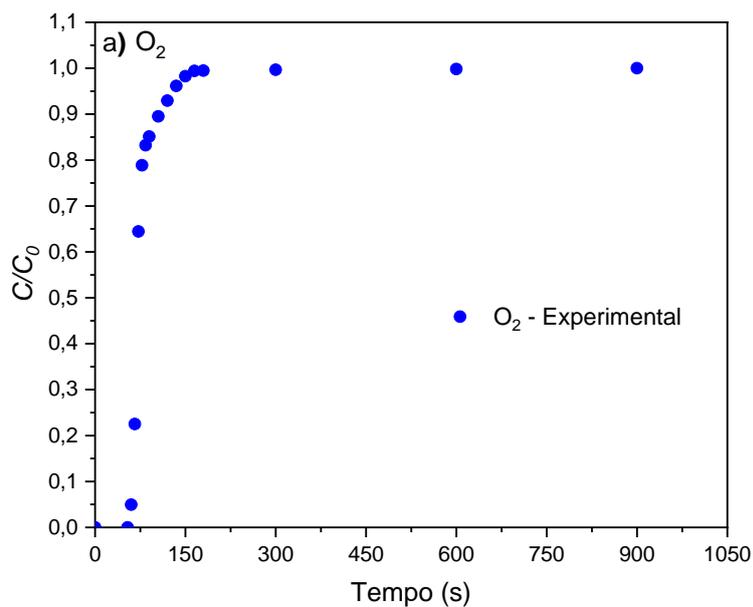


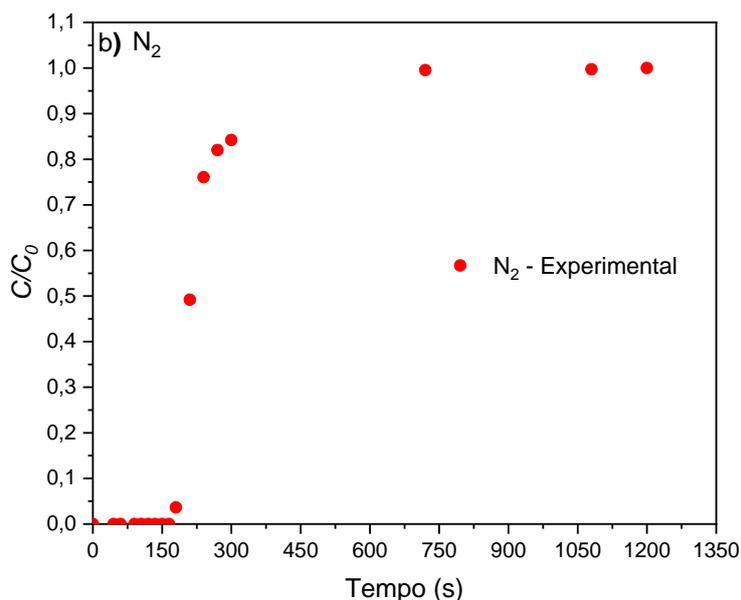


Fonte: Autoria própria.

As curvas de *breakthrough* obtidas podem ser observadas na Figura 14 e as condições implementadas nos experimentos de *breakthrough* estão presentes na Tabela 3.

Figura 14 - Curvas de *breakthrough* obtidas experimentalmente para O₂ (a) e N₂ (b).



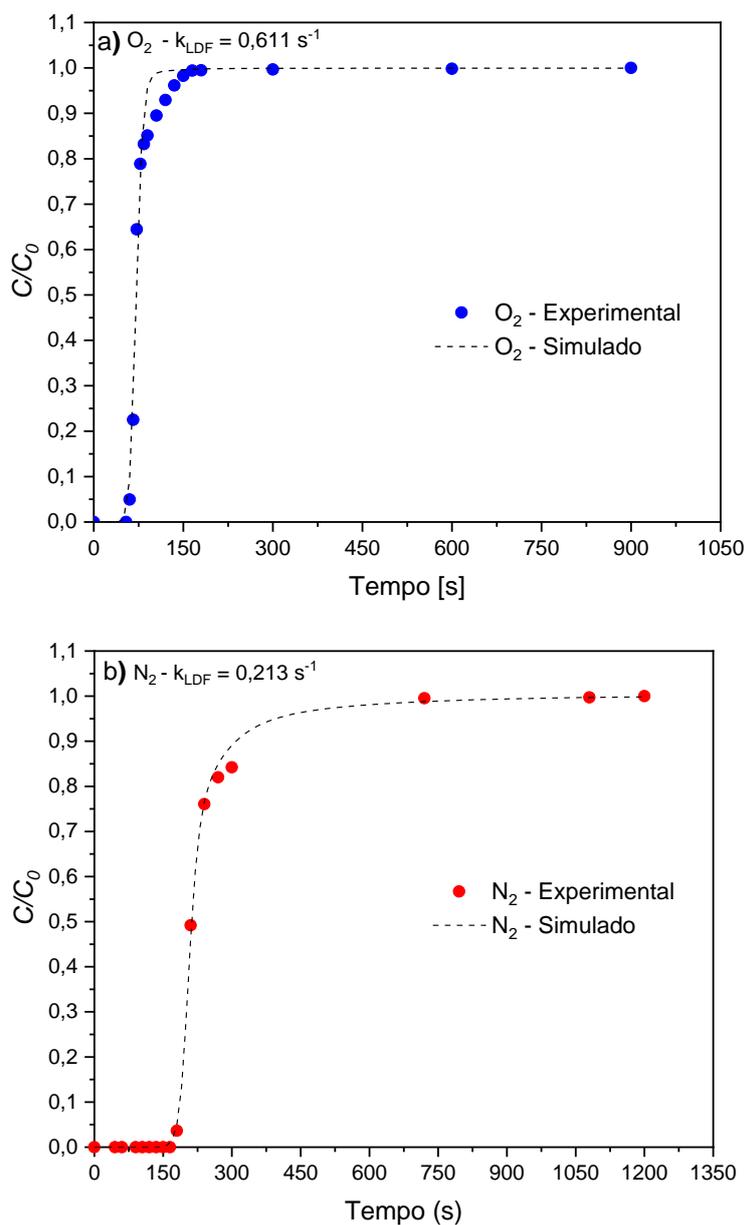


Fonte: Autoria própria.

Em posse desses dados de *breakthrough*, o coeficiente de transferência de massa k_{LDF} para cada gás foi ajustado, de modo a proporcionar a melhor correspondência entre os dados experimentais e a simulação. Os valores obtidos foram os seguintes: $0,611 \text{ s}^{-1}$ para o O_2 e $0,213 \text{ s}^{-1}$ para o N_2 . A estimativa correta desse parâmetro é de fundamental importância para a correspondência satisfatória entre os dados experimentais e os obtidos através do modelo, uma vez que o valor do k_{LDF} influencia no tamanho e na inclinação da zona de transferência de massa (ZTM). Um menor valor implica numa cinética mais lenta, ou seja, em uma maior ZTM e numa curva de *breakthrough* menos inclinada, tendendo a subestimar os dados experimentais. Por outro lado, um maior valor de k_{LDF} implica numa cinética mais rápida, o que torna a ZTM menor e a curva de *breakthrough* mais inclinada, com o formato se aproximando de um degrau (comportamento ideal), tendendo a superestimar os dados experimentais.

Vale ressaltar que apesar de influenciar diretamente no formato da curva de *breakthrough*, o coeficiente de transferência de massa não tem influência sobre o tempo estequiométrico, uma vez que esse parâmetro é relacionado à capacidade de adsorção do leito e não a dispersão da ZTM. Uma comparação entre os dados de *breakthrough* obtidos experimentalmente e os obtidos através da simulação pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 - Comparação entre as curvas de *breakthrough* obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo para O₂ (a) e N₂ (b).



Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 15 é possível perceber que os dados obtidos através do modelo reproduziram de maneira satisfatória os resultados experimentais, com pequenos desvios após o tempo de ruptura, na região próxima da saturação, onde as curvas simuladas apresentaram um maior desvio em relação aos valores experimentais. Esse comportamento é mais evidenciado nos resultados obtidos para o O₂. Uma vez mais, a maior visibilidade dos desvios associados ao O₂ pode ser atribuída à menor quantidade

adsorvida desse gás frente ao N₂, tornando os efeitos da dispersão de temperatura mais evidentes, estando esses desvios associados à dispersão de temperatura no interior do leito, como evidenciado nos históricos de temperatura. As quantidades adsorvidas para cada gás obtidas a partir das curvas de *breakthroughs* experimentais foram comparadas com os valores obtidos através da solução do modelo proposto, estando os resultados expostos na Tabela 14. É possível observar mais uma vez a boa concordância existente entre os dados obtidos experimentalmente e os obtidos através do modelo. Os desvios observados entre as quantidades adsorvidas através dos dados experimentais e do modelo foram de cerca de 8% para o N₂ e de 10% para o O₂.

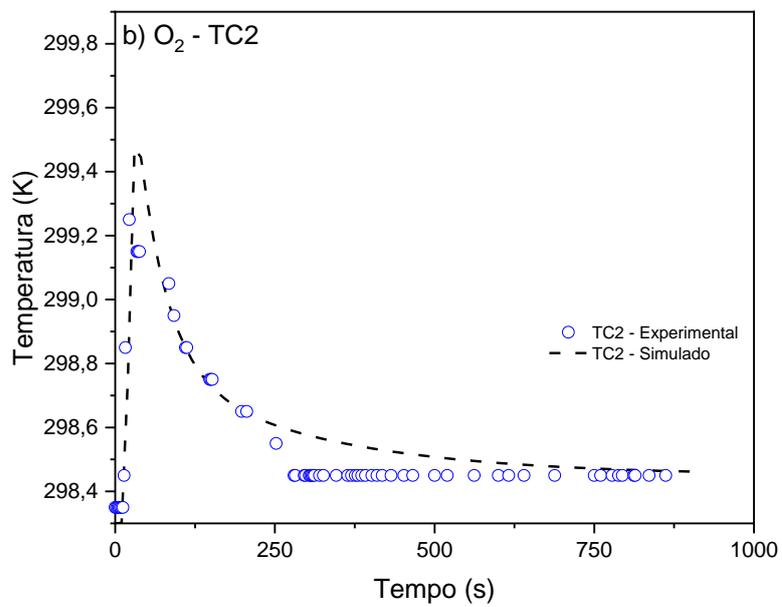
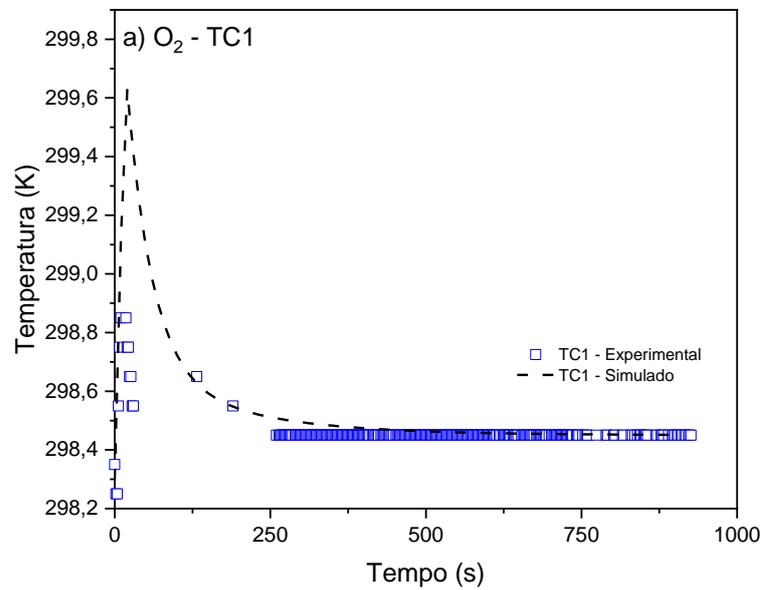
Tabela 14 - Quantidades adsorvidas obtidas através das curvas de *breakthrough* experimentais e do modelo.

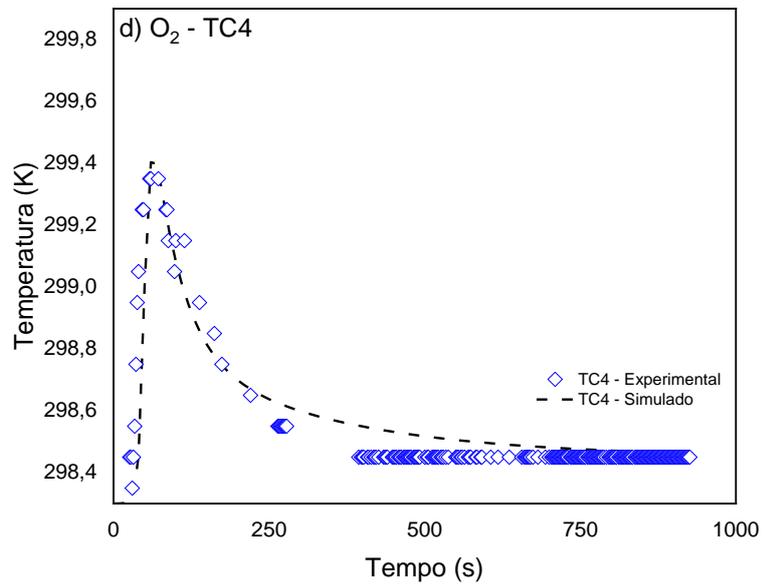
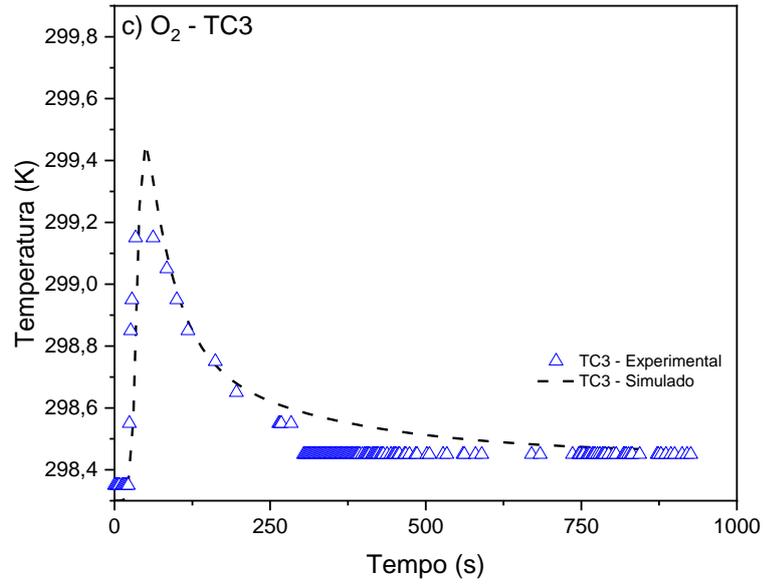
Adsorbato	q_{ads-BT} (mol kg ⁻¹)	$q_{ads-sim}$ (mol kg ⁻¹)
N ₂	0,364	0,336
O ₂	0,098	0,089

Fonte: Autoria própria.

A variação de temperatura observada durante os experimentos em leito fixo e sua comparação com as curvas obtidas experimentalmente pode ser observada nas Figuras 16 e 17.

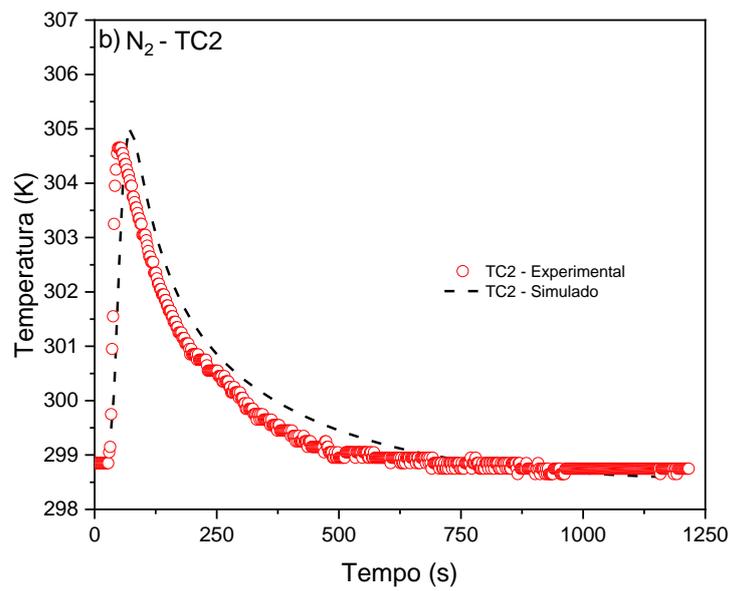
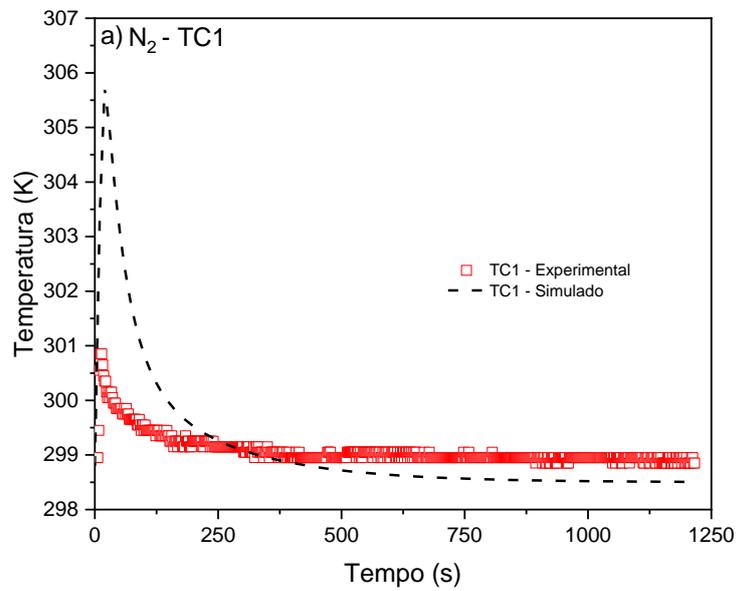
Figura 16 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento de O_2 registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.

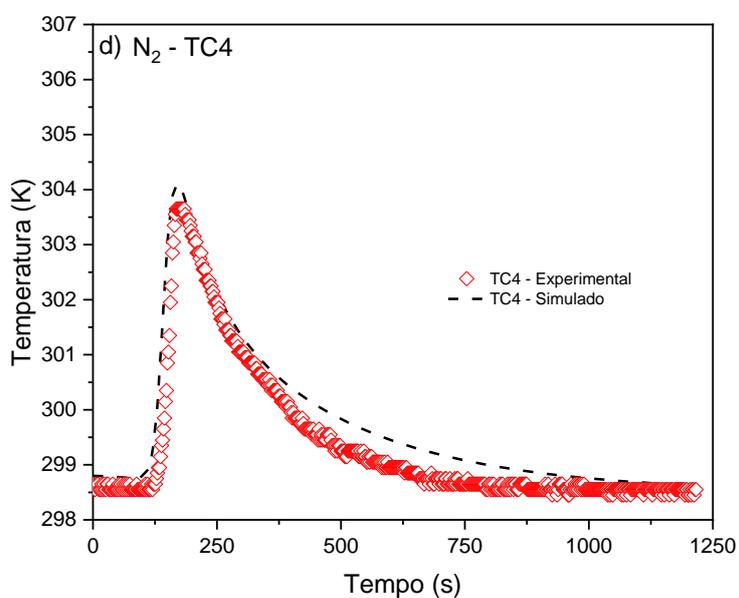
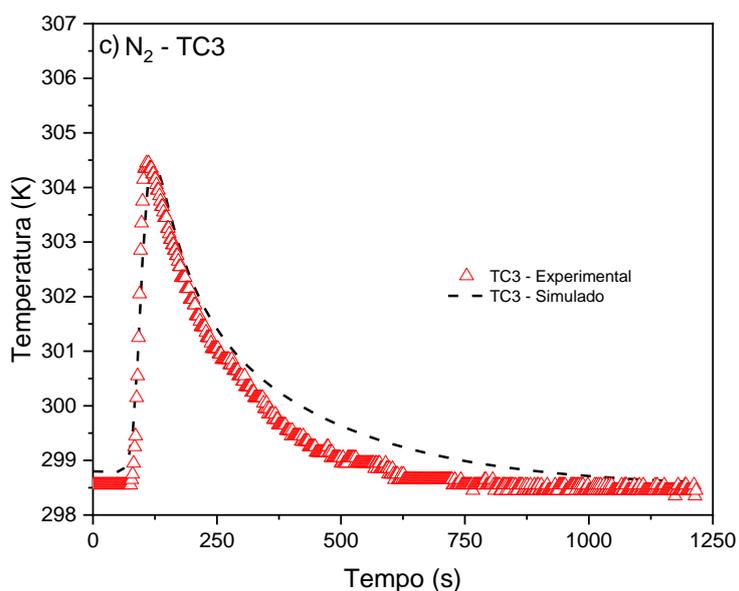




Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento de N_2 registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.





Fonte: Autoria própria.

A partir da observação das figuras acima, é possível perceber que houve uma concordância satisfatória entre os dados obtidos experimentalmente e os obtidos através do modelo, principalmente para os termopares 2, 3 e 4. Para o termopar mais próximo da entrada da coluna (termopar 1), o modelo superestimou o aumento de temperatura para o N_2 em cerca de 5 K e para o O_2 em aproximadamente 1 K. Essa maior discordância entre os dados obtidos no termopar 1 e o modelo pode ser explicada por conta do posicionamento da resistência utilizada no aquecimento da coluna antes da realização do experimento de *breakthrough*. Uma vez que a resistência está posicionada mais próxima

à parte central e final das colunas, a manutenção da temperatura nessas regiões durante o procedimento de regeneração é mais efetiva. Esse fato pode ter ocasionado uma regeneração incompleta do material adsorvente presente no início da coluna, prejudicando a capacidade de adsorção deste e fazendo com que o modelo apresente uma tendência de superestimar o aumento de temperatura apresentado na região inicial da coluna.

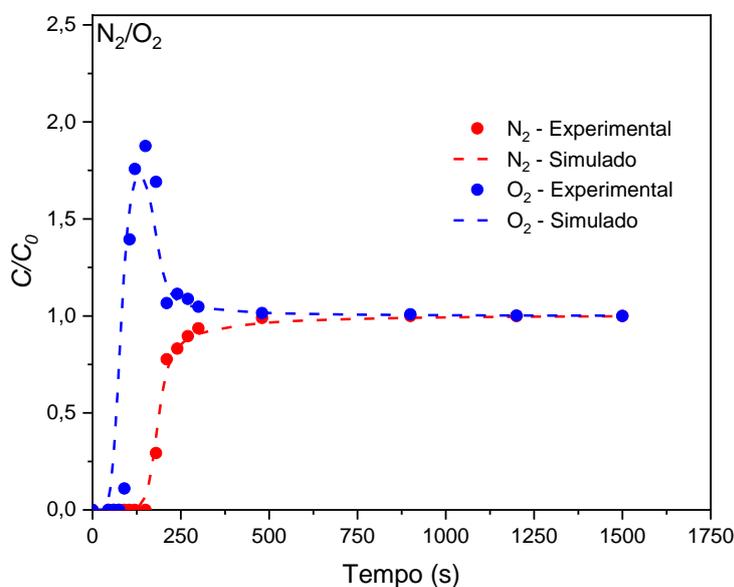
O aumento de temperatura do leito registrado em ambos os experimentos pode ser explicado através do próprio fenômeno da adsorção. Como mencionado em seções anteriores, a adsorção é um fenômeno exotérmico, estando a amplitude do aumento de temperatura diretamente ligada ao calor isostérico de adsorção. Durante o experimento com o N_2 foram registrados aumentos de temperaturas próximos de 7 K, enquanto para o experimento com O_2 foram registrados aumentos de temperatura próximos de 1 K. Uma vez que a amplitude do pico (aumento de temperatura) é diretamente relacionado ao calor liberado durante o processo de adsorção, a diferença existente entre as amplitudes dos picos apresentados nos experimentos com N_2 e O_2 pode ser explicada através da adsorção preferencial do N_2 e pelo fato desse adsorbato apresentar um calor isostérico de adsorção mais negativo (mais energia é liberada durante a adsorção). Outro indício da boa concordância entre os dados do modelo e os dados experimentais pode ser observado através do momento em que a frente de adsorção chega ao termopar (momento marcado pelo início da subida de cada pico), sendo esse momento praticamente coincidente em todas as curvas obtidas. Já a largura de cada pico representa a resposta aos fenômenos de dispersão e convecção de energia pela coluna, também sendo observada uma boa concordância entre os dados experimentais e os obtidos através do modelo.

4.3.2 Curva multicomponente

Após a obtenção das curvas de *breakthrough* para cada componente diluído em hélio, foi realizado um experimento com a mistura $N_2 + O_2$ diluída em He. As condições aplicadas para a realização dessa corrida de mistura foram as seguintes: vazão de 2,6 SLPM, pressão de 2,28 bar e temperatura de 298 K. A composição da mistura foi a seguinte: 59,4% de He, 32,1% de N_2 e 8,5% de O_2 . Essa composição foi escolhida de modo a reproduzir a razão N_2/O_2 de 79/21 do ar atmosférico.

A curva de *breakthrough* multicomponente experimental e a comparação com os dados obtidos a partir do modelo podem ser observadas na Figura 18. É possível notar que houve uma concordância satisfatória entre os dados experimentais e os obtidos através do modelo, principalmente para o nitrogênio. Uma pequena discrepância entre os dados experimentais e simulados pode ser observada para o O₂. Essa discrepância pode ser atribuída ao problema de manutenção adequada da temperatura na região inicial da coluna, como demonstrado pelos resultados, apresentados na sessão anterior, das variações de temperatura registradas pelos termopares alocados nessa região.

Figura 18 - Comparação entre as curvas de *breakthrough* multicomponente obtidas experimentalmente e as obtidas através do modelo para a mistura N₂/O₂ diluída em He.



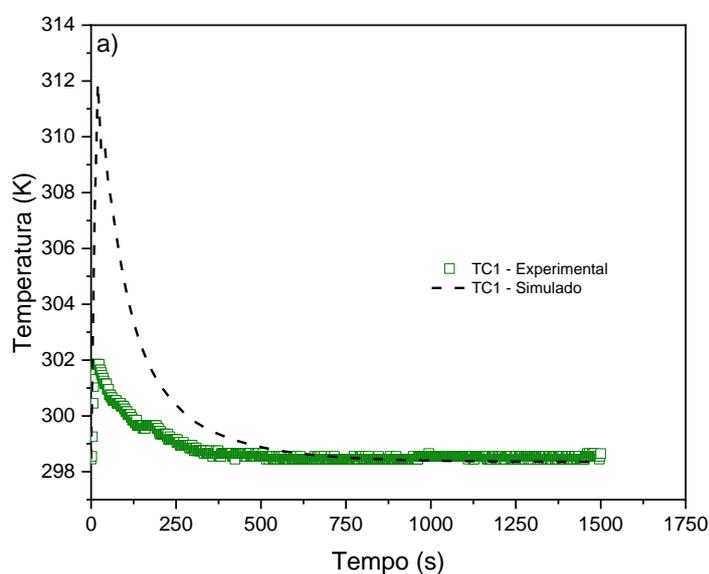
Fonte: Autoria própria.

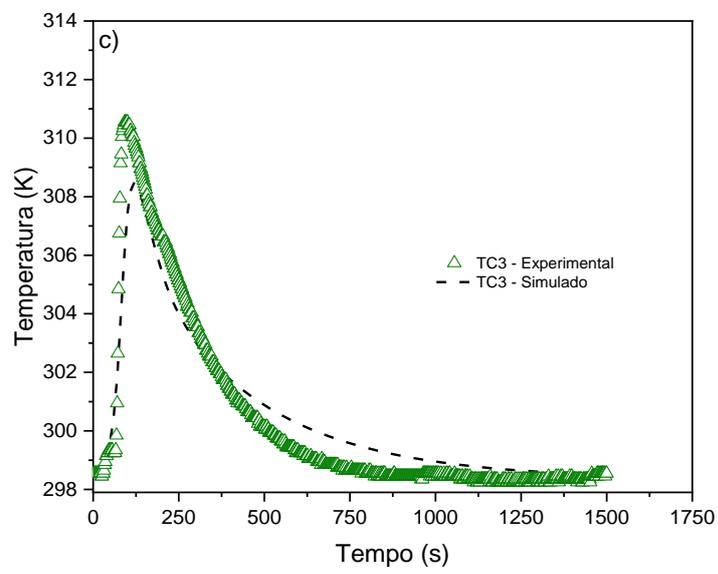
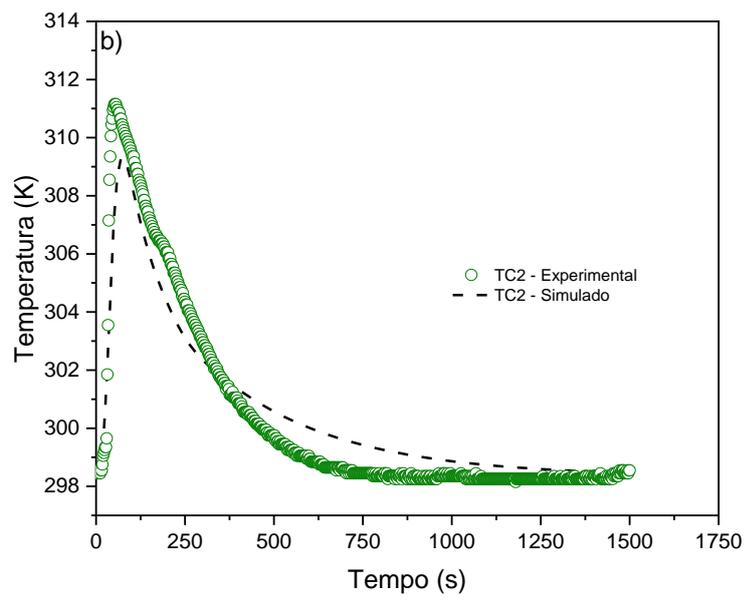
A partir da Figura 18 também é possível observar que a curva de *breakthrough* obtida apresentou a forma típica de uma curva *breakthrough* multicomponente com equilíbrio não-linear, indicando a existência de competição dos adsorbatos presentes na mistura pelos sítios ativos do adsorvente e a adsorção preferencial do N₂ em relação ao O₂. O componente mais fracamente adsorvido (O₂) apresentou valores de concentração relativa (C/C_0) superiores a unidade após a ruptura desse gás na saída do leito. Esse fenômeno é conhecido como *overshoot* e é explicado pelo movimento mais lento da frente de adsorção do gás preferencialmente adsorvido (N₂) em relação à frente de adsorção do

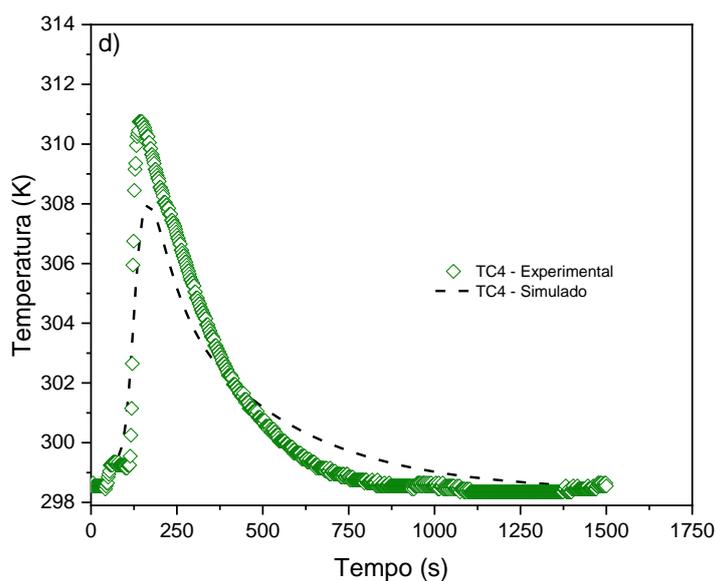
componente menos adsorvido (O_2). A partir do momento que o N_2 se aproxima dos sítios previamente preenchidos pela frente de adsorção do O_2 , esse gás começa a deslocar as moléculas de O_2 já adsorvidas, aumentando a quantidade de oxigênio na fase fluida. Esse fenômeno pode ser observado até o momento em que o componente mais fortemente adsorvido (N_2) atinja o seu ponto de ruptura através da saída do leito.

A variação de temperatura ao longo da coluna durante o experimento multicomponente também foi registrada, sendo esses resultados comparados posteriormente com os dados obtidos através da simulação. A Figura 19 apresenta os resultados experimentais de variação de temperatura ao longo do leito e a comparação com os dados simulados.

Figura 19 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento multicomponente registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.







Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos é possível perceber que cada um dos termopares mostrou a existência de dois aumentos de temperatura, sendo esse comportamento mais evidenciado nos dados para o TC4, onde cada um correspondente ao calor gerado pela adsorção de O_2 e N_2 . Uma vez que o N_2 tem um calor isostérico de adsorção maior do que o O_2 , a energia liberada durante a adsorção desse gás é maior, o que resulta na diferença de amplitude dos dois picos observados, como comentado anteriormente. Também foi possível perceber que existe uma correspondência satisfatória entre os dados simulados e os obtidos experimentalmente. Assim como ocorreu nos resultados monocomponente, ocorreu uma discrepância entre os dados para o TC1, sendo os dados simulados novamente superestimados. Os parâmetros implementados no modelo para as simulações de leito fixo realizadas nessa sessão estão sumarizados na tabela abaixo.

Tabela 15 - Parâmetros implementados no modelo.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Adsorvente / Leito		
Densidade da partícula	ρ_p	1246,1 [kg m ⁻³]
Densidade do leito	ρ_b	543,22 [kg m ⁻³]
Densidade da parede	ρ_w	7860 [kg m ⁻³]
Massa de adsorvente	m_{ads}	0,191 [kg]
Porosidade do leito	ε	0,564

Porosidade da partícula	ε_p	0,458
Diâmetro da partícula	d_p	0,0012 [m]
Volume específico de sólidos	\hat{V}_s	$43,4 \times 10^{-5}$ [m ³ kg ⁻¹]
Volume específico de poros	\hat{V}_p	$36,8 \times 10^{-5}$ [m ³ kg ⁻¹]
Calor específico do sólido	$\hat{c}_{p,s}$	820 [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico da parede	$\hat{c}_{p,w}$	470 [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
Transferência de Massa		
Coef. de dispersão mássica axial	D_{ax}	$3,99 \times 10^{-4}$ [m ² s ⁻¹]
Transferência de Energia		
Calor específico molar da mistura a pressão constante	$\tilde{c}_{p,g}$	29,2 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico molar do O ₂ a pressão constante	\tilde{c}_{p,g,O_2}	29,4 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico molar do N ₂ a pressão constante	\tilde{c}_{p,g,N_2}	29,1 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico molar do He a pressão constante	$\tilde{c}_{p,g,He}$	20,8 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico molar da mistura a volume	$\tilde{c}_{v,g}$	16,4 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico molar do N ₂ a volume constante	\tilde{c}_{v,g,N_2}	20,8 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Calor específico molar do He a volume constante	$\tilde{c}_{v,g,He}$	20,9 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Coef. de dispersão axial de calor	λ	0,22 [W m ⁻¹ K ⁻¹]
Coef. de transferência de calor entre a parede e o gás	h_w	68 [W m ⁻² K ⁻¹]
Transferência de Momento		
Viscosidade da mistura	μ	$1,80 \times 10^{-5}$ [Pa s]

Fonte: Autoria própria.

4.4 Operação PSA

Para a realização do experimento com operação PSA, as seguintes condições foram implementadas: 1 SLPM da mistura N_2/O_2 na razão de 79/21, de modo a simular a composição média do ar atmosférico; a etapa de adsorção foi realizada numa pressão de aproximadamente 2,5 bar e teve sua duração fixada em 15 segundos; a duração da etapa de purga foi definida de acordo com a etapa de adsorção, ou seja, 15 segundos; a pressão de *blowdown* foi de 1 bar. A etapa de equalização teve a duração fixada em 2 segundos. É importante ressaltar que a duração da etapa de pressurização é guiada pela vazão, tendo sua duração sido fixada de acordo com o tempo necessário para que a pressão de adsorção fosse atingida, com uma tolerância de 0,15 bar, sendo a duração média dessa etapa obtida para as condições implementadas de 40 segundos.

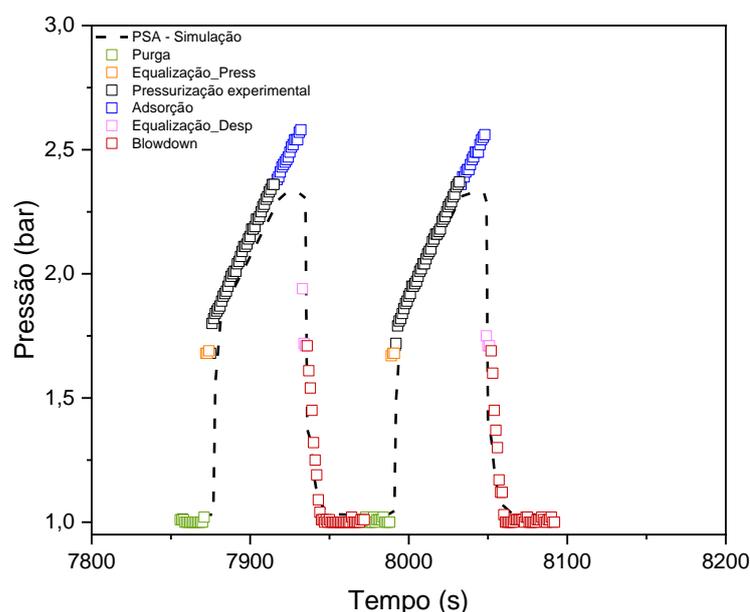
4.4.1 Variação da pressão

A comparação entre o histórico de pressão na coluna 1 obtido experimentalmente e os dados obtidos através do modelo está exposto na Figura 20. O histórico apresentado na figura segue a seguinte sequência: no início a coluna está na etapa de purga (símbolo verde). Nessa etapa a coluna é preenchida com o componente menos adsorvido (O_2), de forma a tentar remover o N_2 que ainda possa estar adsorvido após a etapa de *blowdown*. Uma vez que a coluna é preenchida com O_2 a 1 bar, a pressão parcial de N_2 atinge o seu mínimo. Após isto, as válvulas que conectam as colunas são abertas e as colunas são equalizadas. No caso da coluna 1, ocorre a etapa de equalização, objetivando a elevação da pressão (símbolo laranja). A etapa de equalização visa implementar a recuperação do O_2 , uma vez que parte desse gás que seria perdido na etapa de *blowdown* é utilizado na pressurização da coluna.

Após a equalização, a etapa de pressurização (símbolo preto – Figura 20) é iniciada e continua até que uma pressão de 2,35 bar seja atingida, estando esse valor dentro da tolerância de 0,15 bar estabelecida. Uma vez que essa pressão é atingida, é dado início a etapa de adsorção (símbolo azul – Figura 20), que dura o tempo determinado de 15 segundos. Ao fim da etapa de adsorção, ocorre uma nova equalização (símbolo rosa – Figura 20), mas dessa vez a coluna 1 é despressurizada. Ambas as etapas de equalização têm duração de 2 segundos. Por fim, é dado início a etapa de *blowdown* (símbolo vermelho – Figura 20), onde a pressão é reduzida até 1 bar. Essa etapa tem sua duração

determinada pela duração da etapa de pressurização, ou seja, 40 segundos. Para a comparação dos dados experimentais e simulados, foi estabelecido um intervalo entre o início do experimento e a coleta de dados de aproximadamente 2 horas. Esse procedimento foi adotado para garantir que o estado de ciclo estacionário foi alcançado.

Figura 20 - Variação de pressão registrada ao longo do experimento PSA e dados obtidos através da simulação.



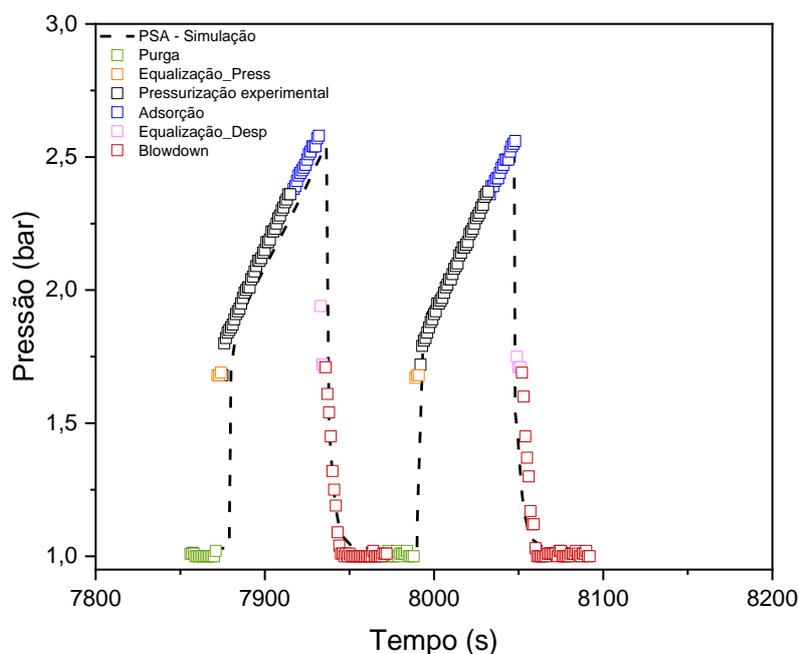
Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 20 é possível observar a concordância satisfatória existente entre os dados simulados e experimentais. Entretanto, pode-se perceber que na etapa de adsorção houve um comportamento diferente do esperado, onde a pressão continua a subir mesmo após o fim da etapa de pressurização. Essa discrepância, entre o comportamento observado e o esperado para uma operação PSA (pressão constante durante a etapa de adsorção), está possivelmente associada a uma limitação do aparato experimental. Uma vez que a pressão está muito próxima do limite inferior dos sensores de pressão utilizados e a etapa de adsorção não tem duração suficiente para que seja possível o controle adequado, isso impossibilita manter a pressão constante durante essa etapa. Esse comportamento foi observado durante todo o experimento. Apesar disso, a variação de pressão obtida através do modelo ao longo das outras etapas do ciclo correspondeu à observada experimentalmente. Além disso, é possível perceber que mesmo a despeito da

pressão, a duração de cada etapa e a progressão da pressão durante o ciclo está bem representada pelo modelo matemático.

A pressão no interior da coluna durante a etapa de pressurização foi escrita como dependente da vazão, com sua duração sendo definida a partir dos dados experimentais. Desta forma, a coincidência observada entre a pressão atingida ao final dessa etapa experimental e da obtida através do modelo é um indicativo da acurácia do modelo implementado e da coerência dos parâmetros utilizados. Caso contrário, mesmo sendo utilizado o tempo de pressurização obtido experimentalmente, a pressão atingida no interior da coluna, prevista no modelo, poderia ser errônea, podendo o tempo ser maior ou menor do que o necessário para atingir a pressão de adsorção. Apesar disso, como forma de representar de forma fidedigna o aparato experimental, foi realizada uma alteração na condição de contorno para a saída do leito na etapa de adsorção implementada no modelo, como descrito na seção 3.5.2. A partir dessa modificação, os dados experimentais e simulados foram novamente comparados, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Variação de pressão registrada ao longo do experimento PSA e dados obtidos através da simulação com o modelo modificado.



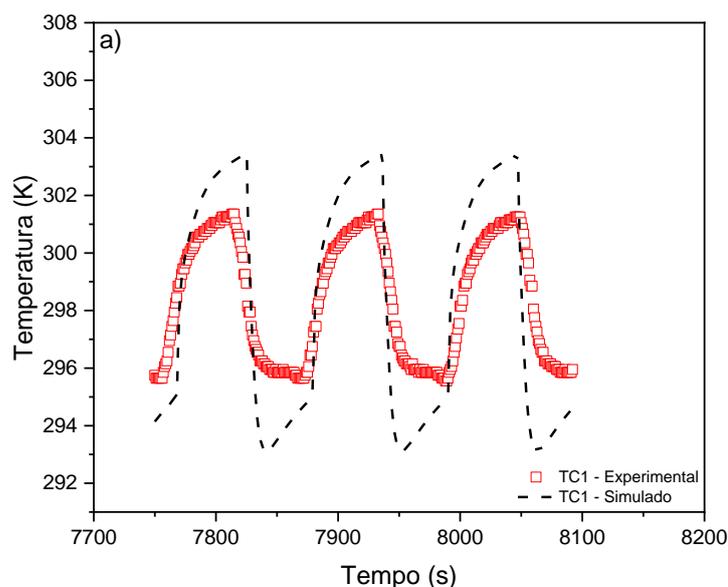
Fonte: Autoria própria.

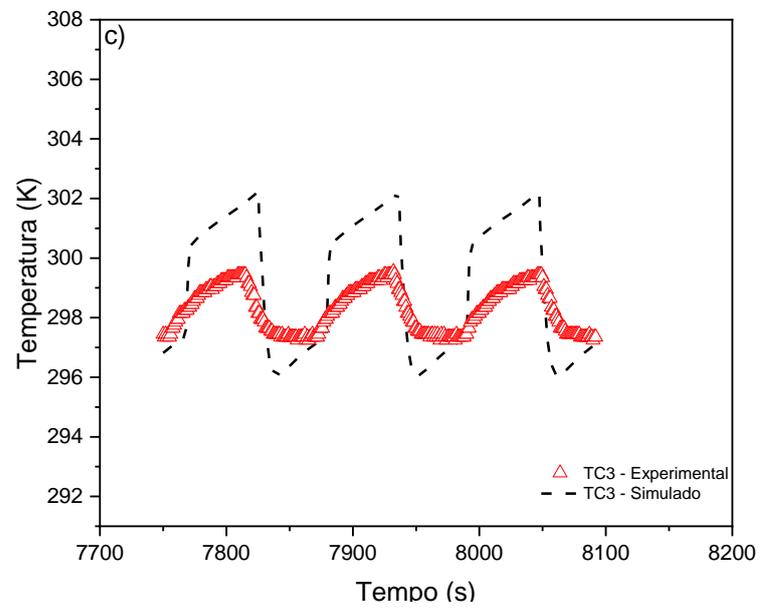
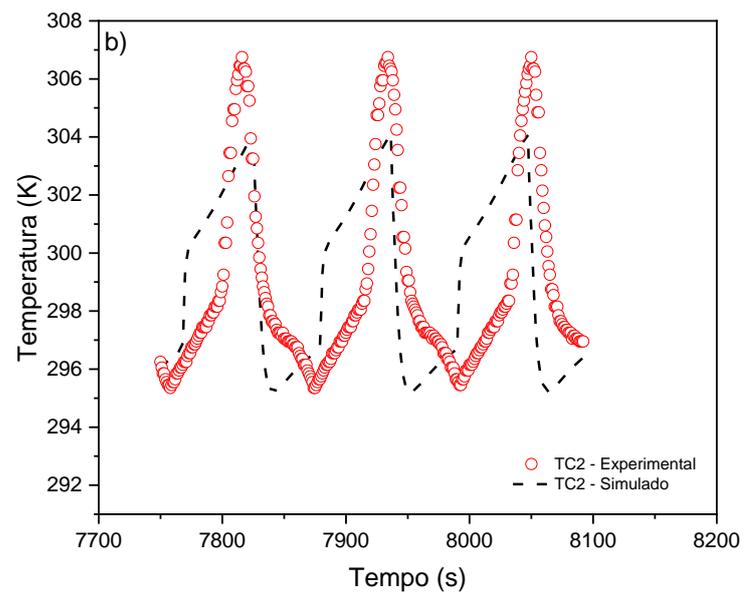
A partir da observação da Figura 21, é possível perceber uma melhora significativa na concordância entre os dados experimentais e os simulados para a variação de pressão na etapa de adsorção. Com isso, é possível inferir que o modelo matemático implementado consegue descrever de forma satisfatória o perfil de pressão de cada etapa de uma unidade PSA.

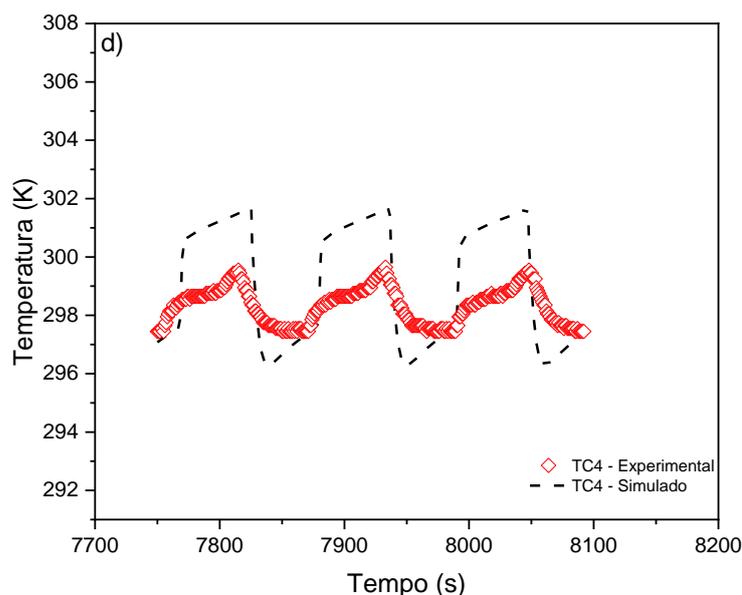
4.4.2 *Variação da temperatura*

A variação de temperatura registradas pelos termopares durante o experimento de PSA também foi comparada com os dados obtidos através do modelo modificado, sendo os dados apresentados na Figura 22. É possível perceber que houve uma certa divergência entre os dados obtidos em relação aos valores máximos e mínimos de temperatura alcançados durante cada ciclo. Apesar disso, o comportamento da variação de temperatura em relação aos tempos de elevação/diminuição apresentou uma boa concordância entre os dados experimentais e simulados.

Figura 22 - Variação da temperatura ao longo do comprimento da coluna para o experimento PSA registrados pelos diferentes termopares, sendo: a) TC1; b) TC2; c) TC3; d) TC4.







Fonte: Autoria própria.

Apesar de graficamente a divergência entre as temperaturas experimentais e simuladas aparente ser bastante elevada, em termos de valores, a diferença ficou em torno de 2 K. As faixas de temperatura observadas experimentalmente em cada termopar e a partir do modelo são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Temperaturas máximas e mínimas obtidas experimentalmente e através do modelo PSA.

Termopar	Temperaturas – Exp. (K)	Temperaturas – Sim. (K)
TC1	295,70 – 301,40	294,15 – 303,45
TC2	295,35 – 306,75	295,20 – 304,15
TC3	297,35 – 299,50	296,05 – 302,20
TC4	297,45 – 299,65	296,30 – 301,70

Fonte: Autoria própria.

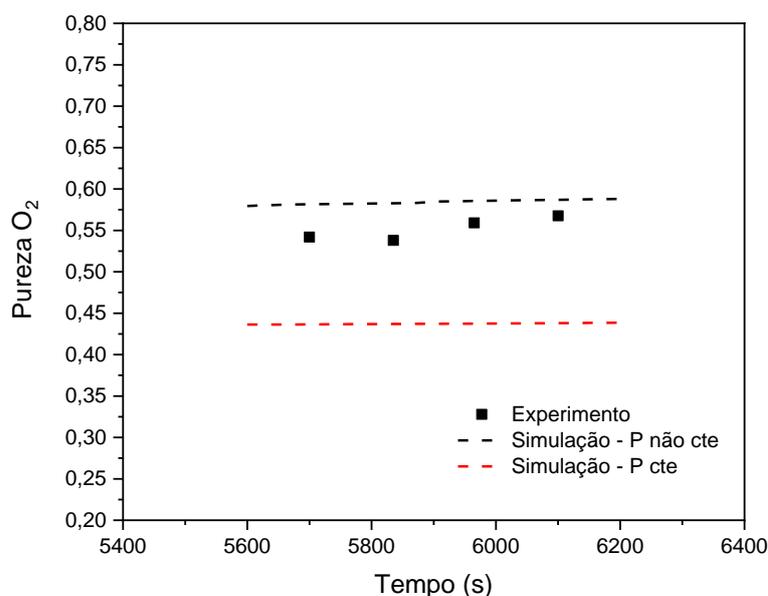
O comportamento da temperatura apresentado na Figura 22 pode ser explicado da seguinte maneira: uma vez que a adsorção é um processo exotérmico, as etapas de equalização-pressurização, pressurização e adsorção podem ser identificadas graficamente através do aumento da temperatura. Na etapa de equalização-pressurização, o leito 1, recém regenerado, tem um breve contato com a mistura gasosa aquecida oriunda da saída do leito 2, o que gera um aumento na temperatura do leito 1. Na etapa da

pressurização, o leito fixo é preenchido com a mistura gasosa de alimentação, sendo que nesta etapa a mistura entra em contato com o leito recém regenerado, tendo tido apenas um breve contato com a mistura de saída do leito 2, o que leva a uma rápida elevação na temperatura. Esse aumento de temperatura continua a ocorrer durante a etapa de adsorção, entretanto, ao passo que o leito vai sendo saturado, a temperatura do leito começa a diminuir, tendendo a um valor mínimo. Já nas etapas de equalização-despressurização e *blowdown* o leito apresenta um rápido decréscimo na temperatura, sendo este associado à diminuição abrupta na pressão, que ocasiona a dessorção das moléculas previamente adsorvidas. Sendo o fenômeno da dessorção um processo endotérmico, a diminuição da temperatura apresentada durante estas etapas é justificada. A partir dos resultados apresentados na Figura 22, foi possível perceber que o modelo tende a superestimar a variação de temperatura apresentada. Apesar disso, os resultados ainda apresentam uma concordância satisfatória, estando a diferença entre os valores estimados e experimentais em torno de 2 K.

4.4.3 Pureza de O₂

Através da utilização do cromatógrafo gasoso conectado a saída da unidade de leito fixo foi possível analisar a composição da mistura gasosa e realizar a comparação entre a pureza obtida experimentalmente e a pureza obtida através da simulação. As condições utilizadas nesses ensaios foram semelhantes às utilizadas anteriormente para validação da variação da pressão e da temperatura. Uma vez que o objetivo da comparação é a validação do modelo em termos de pureza de O₂ obtida através da operação PSA, os pontos foram coletados dentro da etapa de adsorção, sendo as coletas realizadas em aproximadamente 5, 10 e 15 s (final da etapa) e os valores médios utilizados. Para efeito de comparação, foram utilizados os dados de pureza obtidos através de simulações utilizando os dois modelos implementados (com e sem a modificação na condição de contorno na etapa da adsorção). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 23 abaixo.

Figura 23 - Comparação entre os dados de pureza de O₂ obtidos experimentalmente e através da simulação.



Fonte: Autoria própria.

Como é possível observar através da Figura 23, o modelo que demonstrou a melhor adequação aos dados experimentais foi o modelo com a modificação na condição de contorno. O modelo originalmente implementado demonstrou a tendência de subestimar a pureza de O₂ obtida. Esse é um comportamento esperado, partindo-se do fato de que no experimento a pressão atingida durante a etapa de adsorção ultrapassou o limite estabelecido. Esse aumento na pressão implica numa maior capacidade de adsorção de N₂, possibilitando a obtenção de purezas de O₂ maiores. O valor da pureza observado experimentalmente foi de 55,2%, enquanto os valores obtidos através dos modelos com e sem modificação foram de, respectivamente, 58,3% e 43,7%. Ao se observar o valor obtido através do modelo modificado (58,3%) e a pureza observada experimentalmente (55,2%), é possível observar que o desvio entre os valores foi de cerca de 5,3%, tendo sido obtida uma concordância satisfatória entre os dados. Novamente, o modelo apresentou a tendência de superestimar os dados.

Outro ponto importante é que os valores de pureza, tanto experimentais como simulados, são praticamente constantes ao longo dos ciclos, sendo este um indicativo de que o estado estacionário já havia sido alcançado. Durante o período inicial de operação de uma unidade PSA as purezas observadas tendem ser maiores e vão diminuindo até

estabilizarem quando é atingido o estado estacionário. Esse fenômeno ocorre em decorrência do fato de que no início da operação o leito está completamente regenerado, ficando a maior parte do N_2 disponível retido ao longo da coluna durante a etapa de adsorção. Uma vez que as etapas de *blowdown* e purga não são capazes de regenerar completamente o leito, parte das moléculas de N_2 adsorvidas durante os ciclos anteriores permanece retida, diminuindo gradativamente a pureza observada ao fim da etapa de adsorção até o estabelecimento do estado estacionário, onde esse valor tende a permanecer praticamente constante.

É importante ressaltar que nessa etapa de desenvolvimento do trabalho, o objetivo principal foi a validação do modelo implementado frente aos dados experimentais, sendo utilizadas as condições de pressão e duração de etapas definidas de acordo com as limitações do aparato experimental, como discutido em seções anteriores, necessárias para tal. Dessa forma, a pureza alcançada é prejudicada.

4.5 Performance da Unidade

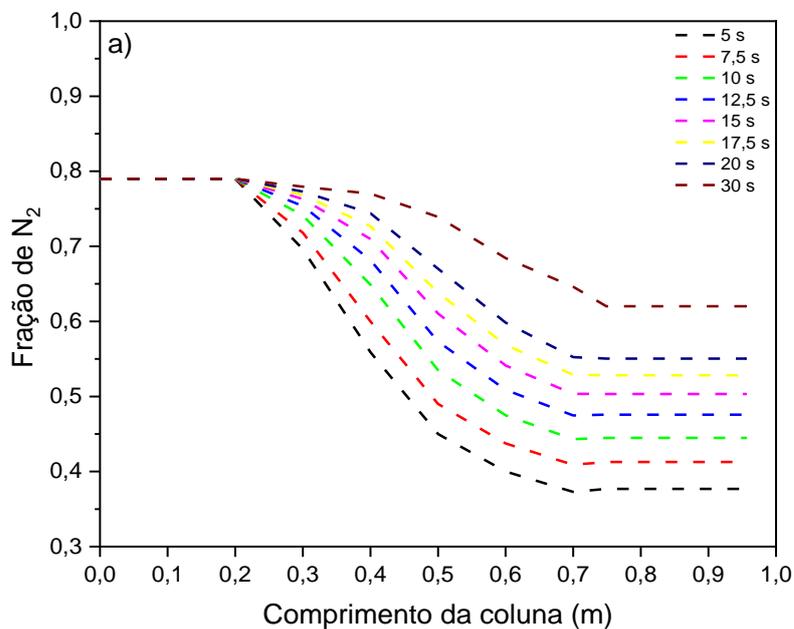
A partir das comparações apresentadas na seção anterior, foi possível concluir que o modelo matemático de PSA/VSA foi validado, sendo este capaz de reproduzir com precisão satisfatória os dados obtidos experimentalmente. Nessa seção, o modelo proposto inicialmente (PSA/VSA) será utilizado para analisar o impacto de diferentes parâmetros na performance da unidade. Apesar de ter sido necessário implementar uma modificação no modelo proposto inicialmente para que este fosse capaz de representar de forma fidedigna o comportamento observado na unidade PSA utilizada, o modelo utilizado nas simulações dessa seção foi o proposto inicialmente. Essa escolha é justificada pelo fato de que o modelo foi modificado apenas para ser capaz de representar uma limitação experimental apresentada pela unidade utilizada, não sendo esse o comportamento característico de unidades PSA, sendo esperado que estas sejam desenvolvidas para atender as demandas operacionais específicas, tendo um controle eficiente da pressão e do vácuo aplicado na etapa de *blowdown*.

4.5.1 Tempo de adsorção PSA e VSA

O primeiro parâmetro avaliado foi o tempo de adsorção, sendo que para isso, todos os outros parâmetros foram mantidos inalterados, sendo mantidos os mesmos tempos, para as demais etapas, adotados na seção anterior. Com isso, foi possível observar a

influência direta da duração da etapa de adsorção na concentração de N_2 na fase gás no interior da coluna, na pureza de O_2 e na recuperação de O_2 . Para essa análise, foram analisados tempos de adsorção variando na faixa de 5 – 30 segundos.

Figura 24 - Fração de N_2 ao longo da coluna para diferentes tempos de adsorção.



Fonte: Autoria própria.

É possível observar que a fração de N_2 se manteve constante entre os 0,2 m iniciais e finais da coluna. Isso se deve ao fato de essas distâncias corresponderem ao volume morto da coluna, não havendo material adsorvente presente nessa faixa de comprimento da coluna. A partir do momento em que a mistura gasosa entra em contato com o material adsorvente, é possível observar uma queda na fração de N_2 , sendo a menor fração no final da coluna obtida no tempo de adsorção de 5 segundos, enquanto o maior valor foi observado no tempo de adsorção de 30 segundos. É possível notar que a maior duração da etapa de adsorção ocasionou uma elevação na fração de N_2 na fase gás ao longo da coluna, sendo esse comportamento apresentado para toda faixa de tempos estudados. Esse comportamento é justificado pelo fato de que tempos de adsorção maiores permitem um avanço maior da frente de adsorção de N_2 ao longo da coluna, gerando o aumento percebido na fração desse gás ao longo do leito. Esse fenômeno tende a afetar negativamente o grau de pureza obtido ao fim do processo, uma vez que tempos de adsorção mais elevados levam a maiores concentrações de N_2 na parte final da coluna, levando à uma maior contaminação do produto obtido.

Os dados de pureza de O₂ obtidos para os diferentes tempos de adsorção analisados e a recuperação do produto (O₂) são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Pureza e recuperação de O₂ para diferentes tempos de adsorção para a operação PSA.

Tempo de Adsorção (s)	Pureza de O₂ (%)	Recuperação de O₂ (%)
5	52,8	14,9
7,5	50,5	21,8
10	48,2	27,5
12,5	46,1	32,4
15	44,1	36,5
17,5	42,3	39,9
20	40,64	42,3
30	35,6	51,5

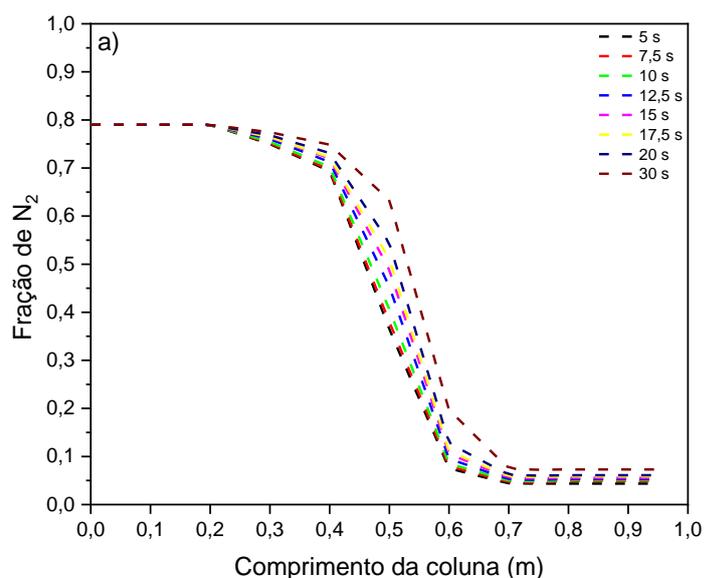
Fonte: Autoria própria.

Como esperado, as maiores purezas para o O₂ foram obtidas para os menores tempos de adsorção implementados ao modelo. Apesar disso, o tempo de adsorção não influencia somente na pureza obtida, devendo ser levadas em consideração, para a escolha do tempo adequado dessa etapa, também a recuperação e a produtividade atingidas. Ao se analisar a influência da duração da etapa de adsorção na produtividade e recuperação do processo, o comportamento observado tende a ser o inverso do apresentado pela pureza, onde os implementos na duração da etapa levam a níveis maiores de produtividade e recuperação. Esse comportamento pode ser explicado pelo maior avanço da frente de adsorção de N₂, já que esse avanço faz com que parte do O₂ adsorvido na parte final da coluna, que seria perdido durante a etapa de purga, seja desorvido e incorporado a corrente de produto antes do fim da etapa de adsorção. Esse efeito observado é semelhante ao efeito de *overshoot* observado na *breakthrough* multicomponente. A título de exemplificação, a produtividade obtida para o tempo de adsorção de 15 segundos foi 33,9 g h⁻¹ kg_{ads}⁻¹, já para 5 e 30 segundos, foi de, respectivamente, 13,74 e 48,34 g h⁻¹ kg_{ads}⁻¹.

Uma vez que o modelo foi previamente validado, foi possível implementar a mesma análise feita para a influência do tempo da etapa de adsorção no processo caso a

operação fosse VSA. A operação simulada teve as seguintes condições operacionais estabelecidas: pressão de adsorção e de *blowdown* definidas em 1,5 e 0,1 bar, respectivamente; etapas de equalização com duração de 2 segundos, pressurização com duração de 120 segundos e vazão de alimentação de 1 SLPM. Os tempos de adsorção analisados para a operação foram os mesmos analisados na operação PSA, variando entre 5 e 30 segundos. Esses parâmetros operacionais foram escolhidos de modo a possibilitar que uma pureza de O₂ de aproximadamente 90% fosse atingida. Os resultados obtidos através do modelo estão expostos na Figura 25 e na Tabela 18.

Figura 25 - Fração de N₂ na fase gás ao longo da coluna para diferentes tempos.



Fonte: Autoria própria.

A partir da observação da Figura 25, é possível concluir que o comportamento demonstrado pela fração de N₂ na fase gás ao longo da coluna foi semelhante ao apresentado na operação PSA, como esperado. É observado que, ao se aumentar o tempo de adsorção, também ocorre um aumento na fração de N₂ na fase gás, sendo esse comportamento explicado pela maior contaminação do produto, como discutido anteriormente. Apesar de o comportamento ter sido o mesmo, a sensibilidade apresentada foi menor, estando as frações de N₂ na fase gás para os diferentes tempos de adsorção analisados mais próximas. Esse fenômeno pode ser explicado pela regeneração mais efetiva do adsorvente, uma vez que ao se aplicar vácuo na etapa de dessorção, a fração de sítios ativos disponíveis para adsorção no ciclo posterior é maior, desta forma, os incrementos de tempos implementados de 2,5 segundos não são suficientes para afetar de

forma tão significativa a fração de N₂ na fase gás quanto o observado na operação PSA, permitindo um avanço menor da frente de adsorção de N₂. Além disso, sendo a fração de N₂ na fase gás uma medida indireta da pureza de O₂ obtida, é esperado que esse comportamento se replique aos dados de pureza.

Tabela 18 - Pureza e Recuperação de O₂ para diferentes tempos de adsorção para a operação VSA.

Tempo de Adsorção (s)	Pureza de O₂ (%)	Recuperação de O₂ (%)
5	92,23	6,62
7,5	91,97	10,25
10	91,72	13,76
12,5	91,48	17,13
15	91,23	20,39
17,5	90,99	23,52
20	90,74	26,55
30	89,66	37,6

Fonte: Autoria própria.

Como esperado, a pureza de O₂ obtida reproduziu o comportamento previamente observado através da fração de N₂ na fase gás, onde apesar de apresentar uma redução com o aumento dos tempos de adsorção, esse aumento não foi tão significativo quanto o observado na operação PSA, demonstrando uma menor influência desse parâmetro na pureza obtida. Apesar disso, ao se observar a recuperação de O₂ obtida fica clara a influência do tempo de adsorção, sendo a recuperação obtida para o tempo de adsorção de 30 segundos mais de 6 vezes maior do que a obtida para o tempo de adsorção de 5 segundos. Assim como demonstrado para a operação PSA, a implementação de tempos de adsorção mais curtos, visando à obtenção de maiores níveis de pureza de produto, afeta também a produtividade do processo. No caso da operação VSA, para um tempo de adsorção de 15 segundos, foi atingida uma produtividade de 19,4 g h⁻¹ kg_{ads}⁻¹, enquanto para os tempos de adsorção de 5 e 30 segundos a produtividade observada foi de 6,30 e 33,58 g h⁻¹ kg_{ads}⁻¹, respectivamente. Comportamentos semelhantes frente a influência da duração da etapa de adsorção nesses parâmetros foram observados por RAO (2011).

Apesar de as limitações do aparato experimental utilizado não permitirem validar o modelo através de dados de pressão e temperatura para operação VSA, uma vez tendo sido o modelo validado através dos dados PSA, uma corrida experimental utilizando as condições operacionais implementadas nas simulações de VSA foi realizada para avaliar a acurácia do modelo frente a pureza de O₂ obtida experimentalmente. As condições escolhidas foram as seguintes: Pressão de adsorção de aproximadamente 1,5 bar, dessorção realizada sob vácuo, etapa de equalização com duração de 2 segundos, tempo de adsorção de aproximadamente 7,5 segundos e vazão de 1 SLPM.

Para essas condições, o modelo previu uma pureza de O₂ de aproximadamente 92%, já a pureza observada experimentalmente foi de aproximadamente 94%. Essa diferença de aproximadamente 2% entre o valor observado experimentalmente e o obtido através da simulação pode ser atribuída a dois fatores principais, controle de pressão no interior da coluna e do nível de vácuo. Para efeito de comparação, Ferreira (2016) obteve uma pureza de O₂ de aproximadamente 99% operando com pressões de 1,6 bar e 0,2 bar. Entretanto, obteve uma recuperação de apenas 6,4% e a zeólita utilizada foi incorporada com prata (AgLiLSX), o que acaba elevando o custo operacional de um processo de escala industrial, em decorrência da quantidade de material adsorvente utilizado.

Durante a etapa de adsorção o controle da pressão no interior da coluna não é efetivo, como discutido anteriormente, o que faz com que a pressão atingida experimentalmente seja maior do que a prevista pelo modelo. O outro possível motivo é o controle do nível de vácuo. A abertura e o fechamento da linha de vácuo são definidos apenas pelo tempo da etapa de pressurização, sendo este de aproximadamente 120 s. Desta forma, é possível que o nível de vácuo atingido durante o experimento tenha sido maior do que o definido no modelo (0,1 bar), ocasionando uma regeneração mais efetiva. Ambos os fatores tendem a influenciar positivamente no grau de pureza obtido pelo processo. Isto posto, é possível afirmar que houve uma boa concordância entre a previsão da pureza obtida através da modelo e o resultado observado experimentalmente.

4.5.2 Etapa da equalização

Como já mencionado anteriormente neste trabalho, a etapa de equalização consiste em interligar duas ou mais colunas durante o ciclo operacional de modo a possibilitar que suas pressões sejam equalizadas. A implementação da equalização ao

ciclo normalmente tem como objetivo principal elevar o nível de recuperação de produto e economizar energia, já que parte do gás que seria liberado durante o *blowdown* é utilizado na pressurização da coluna.

Apesar de o aparato experimental utilizado não ter sido planejado para acompanhar a recuperação do produto durante a operação, após a concordância apresentada entre os dados obtidos através do modelo e os dados experimentais para temperatura, pressão e pureza de produto, foi assumido que os resultados apresentados pelo modelo para a recuperação e produtividade são coerentes. Isto posto, como forma de comparar o ganho na recuperação com a implementação da etapa de equalização, as condições operacionais utilizadas para a operação PSA e VSA no tópico anterior foram implementadas no modelo com o tempo de adsorção de 15 segundos. Após isto, foi simulada a operação com o ciclo básico de Skarstrom (sem a etapa de equalização) e a operação com o ciclo modificado com a inclusão da etapa de equalização. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 19.

Tabela 19 - Influência da etapa de equalização na recuperação de produto.

Operação PSA	
Etapa de Equalização	Recuperação de O₂ (%)
Não	30,7
Sim	36,5
Operação VSA	
Etapa de Equalização	Recuperação de O₂ (%)
Não	17,80
Sim	20,39

Fonte: Autoria própria.

Como esperado, a incorporação da etapa de equalização implicou num ganho na recuperação de produto para ambos os processos estudados, tendo esse ganho apresentado um valor de aproximadamente 18,9 % para o processo PSA e 14,5 % para a operação VSA.

4.5.3 Pressão de dessorção no processo VSA

Por fim, foi realizada uma série de simulações da operação VSA com diferentes pressões de vácuo, variando entre 0,1 e 0,5 bar, de modo a permitir que a influência desse parâmetro sobre a recuperação, produtividade e pureza de produto fosse analisada. Todos os outros parâmetros operacionais foram mantidos, sendo estes os mesmos empregados no tópico anterior: adição da etapa de equalização, vazão de 1 SLPM, duração da etapa de adsorção de 15 segundos e pressão de adsorção de 1,5 bar. Entretanto, os tempos de pressurização foram modificados de modo a permitir que a pressão de adsorção fosse mantida em 1,5 bar. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20. O primeiro efeito perceptível foi a diminuição da duração da etapa de pressurização com o aumento da pressão de dessorção, sendo esse um efeito esperado, já que, tendo sido mantidos inalterados os outros parâmetros operacionais como a vazão de alimentação e a pressão da etapa de adsorção, a faixa de variação de pressão entre Adsorção-Dessorção é diminuída com o aumento da pressão de dessorção, sendo necessário um menor tempo para que seja atingida a pressão de adsorção, já que a etapa de pressurização já inicia com a coluna sob uma pressão mais próxima de 1,5 bar.

Tabela 20 - Influência da pressão de dessorção no tempo de pressurização, recuperação, produtividade e pureza do produto obtido no processo VSA.

Pressão de Dessorção (bar)	Tempo de pressurização (s)	Pureza de O₂ (%)	Recuperação (%)	Produtividade (g h⁻¹ kg_{ads}⁻¹)
0,1	120	91,23	20,39	19,4
0,2	105	85,78	22,52	21,4
0,3	87	79,27	25,67	24,32
0,4	71	71,7	29,21	27,58
0,5	56	63,04	33,4	31,37

Fonte: Autoria própria.

Também foi possível observar que a elevação da pressão de dessorção ocasionou uma diminuição do nível de pureza obtido pelo processo. Esse fenômeno pode ser explicado pela dessorção menos eficiente, já que ocorre uma diminuição na faixa de variação entre pressão de Adsorção-Dessorção, fazendo que parte do N₂ adsorvido na etapa de adsorção continue retido na coluna durante a etapa de dessorção. Esse efeito

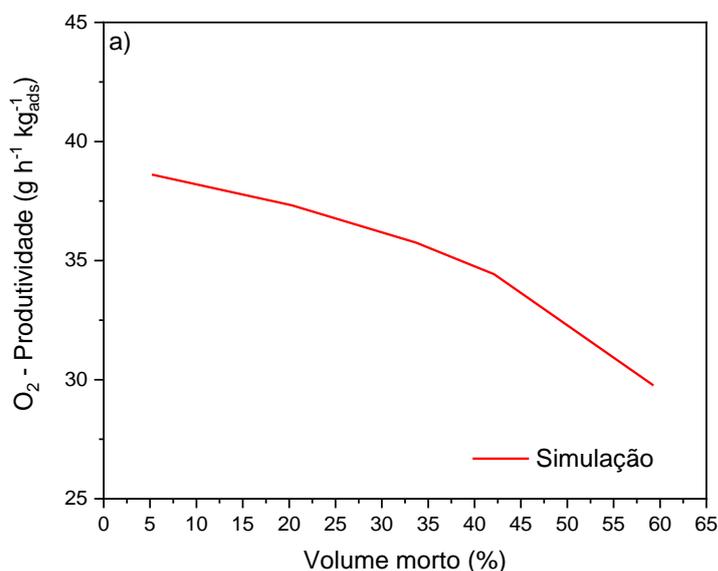
reduz a capacidade de trabalho do adsorvente, permitindo que a frente de adsorção de N_2 avance mais profundamente no leito, ocasionando a contaminação do produto e, conseqüentemente, levando à redução do nível de pureza obtido.

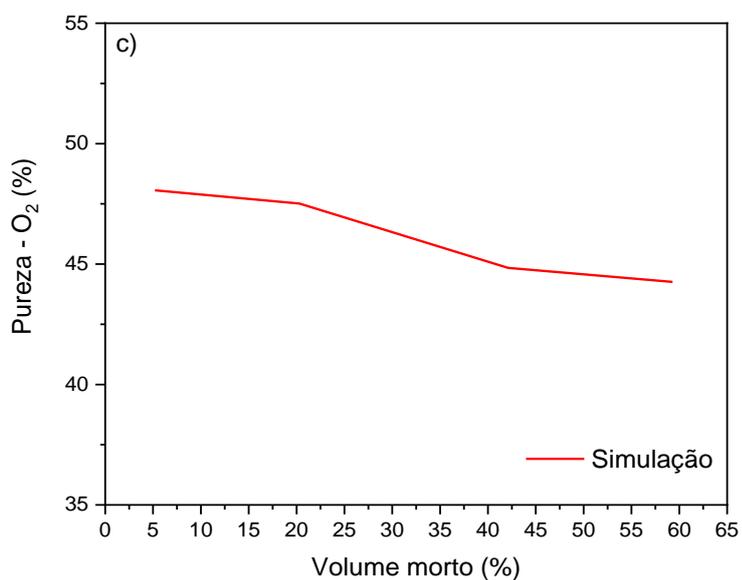
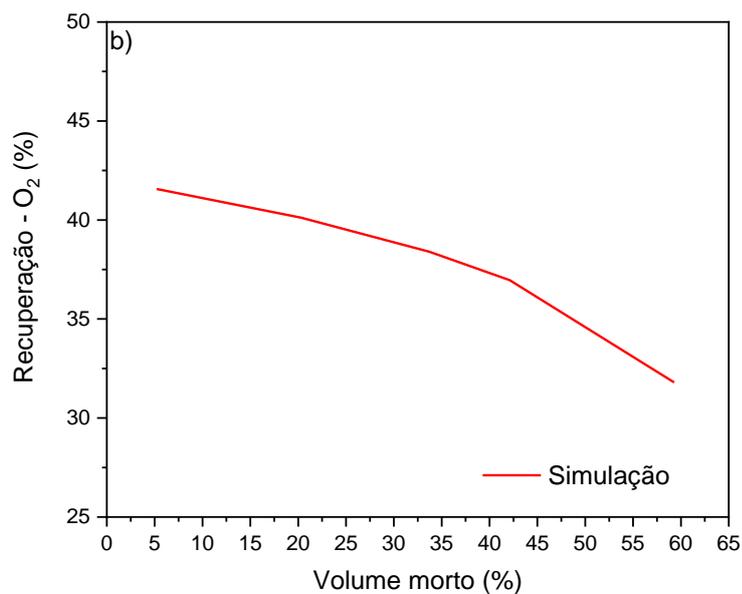
Por fim, o efeito observado para a produtividade e recuperação foi o oposto, tendo a elevação da pressão de adsorção ocasionado a obtenção de níveis maiores de produtividade e recuperação no processo. Esse efeito pode ser explicado pela menor quantidade de O_2 perdido durante a etapa de dessorção.

4.5.4 A influência do volume morto

Apesar de não ser um parâmetro significativo quando se trabalha em dimensões industriais, haja visto que o volume de leito preenchido é bem superior ao volume morto, esse parâmetro pode ser relevante quando se trabalha em unidade de bancada, onde a razão volume morto/volume preenchido tende a ser maior. Desta forma, o modelo foi utilizado para avaliar a influência do volume morto na performance dos processos PSA/VSA. As condições foram mantidas inalteradas, variando apenas a porcentagem de volume morto no interior da coluna. Para as operações VSA e PSA, os tempos de adsorção implementados foram de 7,5 e 15 s, respectivamente. Os resultados são mostrados nas Figuras 26 e 27 para PSA e VSA, respectivamente.

Figura 26 - Influência do volume morto no processo PSA: a) produtividade; b) recuperação e c) pureza.





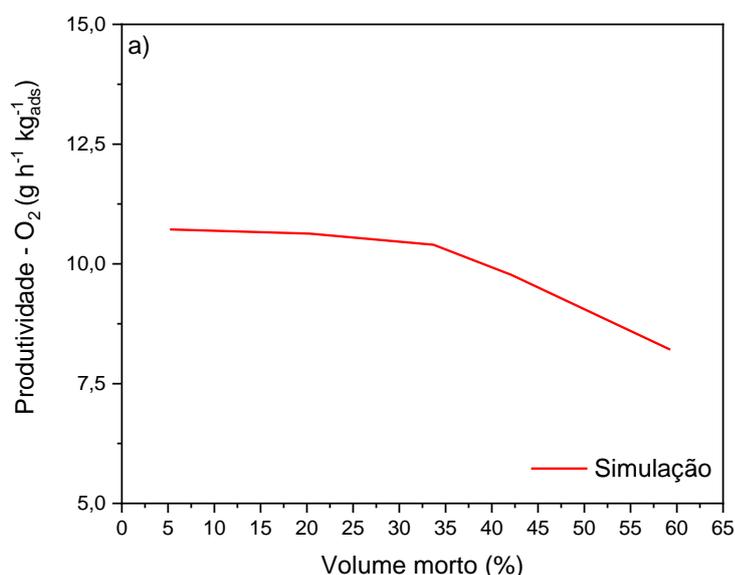
Fonte: Autoria própria.

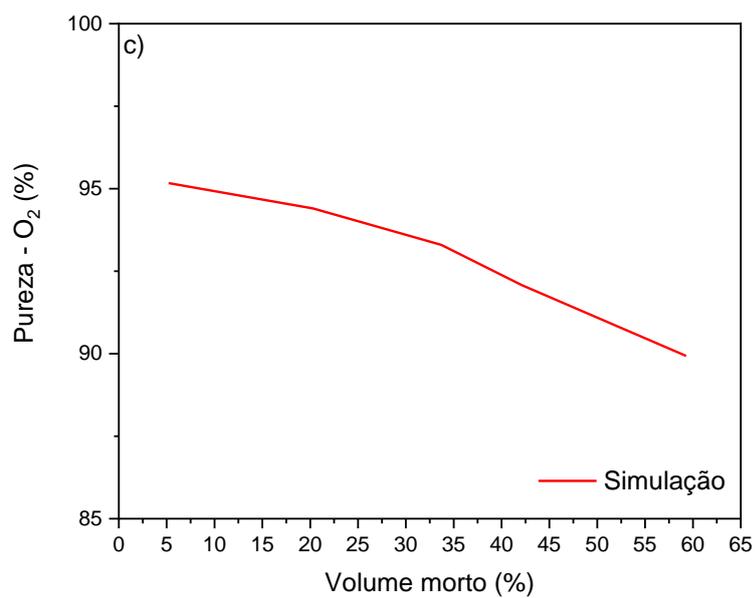
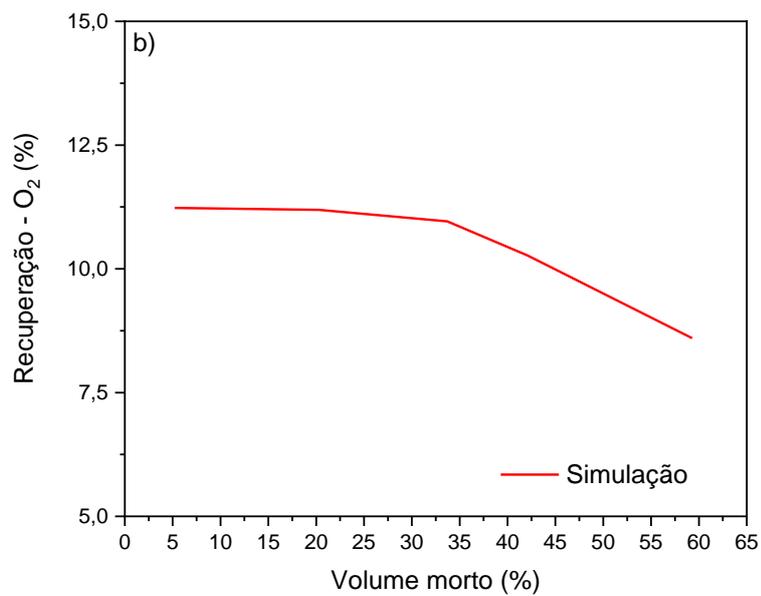
A partir da Figura 26, é possível observar o efeito negativo do aumento do percentual de volume morto na produtividade e na recuperação de O₂. Este efeito está associado ao fato de que é necessária uma maior quantidade de gás para preencher o espaço correspondente ao volume morto, fazendo com que o tempo de pressurização necessário para atingir a pressão de adsorção seja maior, se a vazão de alimentação for

mantida, resultando em um aumento no tempo total do ciclo (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994). Além disso, uma maior quantidade de gás também é alimentada na coluna durante a etapa de adsorção, com parte desse excesso de gás sendo removido durante as etapas de purga e *blowdown*. Esses efeitos tendem a afetar negativamente a recuperação e a produtividade do processo.

Também foi possível observar um declínio na pureza de O₂ obtida com o aumento do volume morto dentro da coluna. Esse fenômeno pode estar associado a dois fatores principais. Primeiramente, a duração da etapa de purga no processo adotado está associada à duração da etapa de adsorção e foi mantida inalterada para as simulações realizadas. Como há um aumento do volume morto, parte do gás alimentado durante a etapa de purga é utilizada para preencher o espaço sem adsorvente, fazendo com que ocorra uma purga menos eficiente. Assim, quanto maior o volume morto, menos eficiente será a etapa de purga, afetando negativamente a pureza do processo. Além disso, a duração das etapas de adsorção e purga foram mantidas constantes, porém, a duração da etapa de pressurização é aumentada com o aumento do volume morto, fazendo com que a frente de adsorção avance mais ao longo da coluna e a purga se torne menos eficiente, afetando também negativamente a pureza. Os resultados para o processo VSA são mostrados abaixo:

Figura 27 - Influência do volume morto no processo VSA: a) produtividade; b) recuperação e c) pureza.





Fonte: Autoria própria.

Como pode ser visto na Figura 27, as tendências observadas para a operação PSA também foram observadas para a operação VSA. A diminuição na pureza de O₂ observada entre uma coluna com 5% de volume morto e uma com 60% foi de 7,9% e 5,5% para as

operações de PSA e VSA, respectivamente. Essa diferença entre a redução observada nas duas operações pode ser explicada pela aplicação de vácuo durante a etapa de dessorção no processo VSA. A aplicação de vácuo torna a dessorção mais eficiente, fazendo com que o avanço da frente de adsorção nas etapas seguintes seja menor e, conseqüentemente, atenuando os efeitos da purga menos eficiente na pureza de O₂ obtida.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi obtido dados experimentais em uma unidade PSA/VSA para a produção de O₂ a partir de uma mistura de composição similar à encontrada no ar atmosférico (79% N₂ e 21% O₂), sendo utilizado como material adsorvente a zeólita comercial Z10-05-03. Além disso, foi proposto um modelo matemático para a simulação desse processo de separação, tendo sido analisados ciclos operacionais PSA e VSA em diferentes condições. A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, as principais conclusões obtidas foram:

- A zeólita comercial demonstrou ser um adsorvente adequado para a separação de O₂ a partir da mistura N₂/O₂, tendo o material apresentado características desejáveis à essa aplicação, como elevada área superficial e elevado volume de microporos, sendo o N₂ preferencialmente adsorvido já em baixas pressões. A zeólita também apresentou uma elevada capacidade de trabalho (0,63 mol kg⁻¹) para a faixa de pressões implementada na operação VSA.
- O modelo de equilíbrio de Langmuir utilizado apresentou uma concordância satisfatória com os dados de equilíbrio experimentais para a faixa de pressão estudada, tendo sido o parâmetro de afinidade definido como função da temperatura.
- O modelo matemático se mostrou capaz de prever com concordância satisfatória os dados de leito fixo obtidos experimentalmente, tanto as curvas de *breakthrough* mono quanto multicomponente. A variação da temperatura no interior do leito ao longo do experimento também foi avaliada, tendo o modelo reproduzido com concordância satisfatória os dados obtidos experimentalmente para os termopares 2, 3 e 4, sendo observadas discrepâncias entre os dados de temperatura simulados e os obtidos experimentalmente para o termopar 1, estando essas discrepâncias associadas à distribuição irregular de calor ao longo do leito durante o processo de regeneração. O modelo proposto e as considerações assumidas foram validados frente a esses resultados.
- O modelo proposto para o processo de separação PSA e VSA foi validado frente aos dados experimentais obtidos para a operação PSA, tendo sido capaz de reproduzir de forma satisfatória os dados para variação de pressão. Já para a variação de temperatura no interior da coluna, ao longo da operação, o modelo

mostrou uma tendência de superestimar a variação de temperatura em cerca de 2 K, estando essa tendência provavelmente associada ao problema apresentado na regeneração do leito. A pureza de O₂ estimada pelo modelo para a operação foi de 58,3 %, enquanto o valor obtido experimentalmente foi de 55,2%, sendo o desvio entre o valor experimental e simulado igual a 5%, demonstrando mais uma vez a acurácia do modelo em reproduzir o comportamento experimental, a despeito dos desvios observados nos dados de temperatura.

- As condições operacionais do processo VSA, necessárias para se obter uma pureza de O₂ de cerca de 90%, determinadas através de simulação, foram as seguintes: pressão de adsorção de aproximadamente 1,5 bar, dessorção realizada sob vácuo, etapa de equalização com duração de 2 segundos, tempo de adsorção de aproximadamente 7,5 segundos e vazão de 1 SLPM. Uma vez que estas condições foram implementadas na unidade, foi obtida uma pureza experimental de O₂ de cerca de 94%.
- O aumento da duração da etapa de adsorção apresentou uma influência negativa sobre a pureza de O₂ obtida pelo processo, enquanto influenciou positivamente a recuperação e a produtividade do processo. A maior pureza de O₂ foi observada quando o menor tempo de adsorção (5 segundos) foi implementado no modelo, enquanto o resultado oposto foi observado para a recuperação e produtividade. Esse comportamento foi observado tanto para a operação PSA quanto para a operação VSA, sendo o efeito mais evidente na operação PSA para as condições estudadas.
- A incorporação da etapa de equalização ao ciclo operacional implementado no modelo representou um ganho de 18,9 e 14,5% na recuperação do processo para as operações PSA e VSA, respectivamente, quando comparado aos dados obtidos para a operação com o ciclo básico de Skraström nas condições operacionais estudadas.
- O aumento da pressão de dessorção implementada no processo VSA influenciou negativamente na pureza de O₂ obtida, enquanto levou à redução do tempo de pressurização necessário e elevou os níveis de recuperação e produtividade do processo para a faixa de pressão analisada.

- Por fim, o aumento do volume morto no interior da coluna influenciou negativamente a performance da unidade para ambas as operações, havendo perdas na pureza, produtividade e recuperação de O₂.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Implementar as dimensões da unidade VSA construída pelo GPSA ao modelo, de modo a permitir que as condições operacionais ótimas sejam obtidas e implementadas à operação da unidade.
- Estudar a influência da presença de umidade na corrente de alimentação da unidade no comportamento da adsorção e de outros parâmetros de desempenho da operação, uma vez que o ar atmosférico pode apresentar uma presença elevada de umidade, vindo a ocasionar uma desativação do material adsorvente, afetando negativamente a capacidade de separação da unidade, devido à forte interação entre as moléculas de água e a zeólita, que tendem a dificultar o processo de regeneração.
- Estudar a possibilidade de utilização de um outro material adsorvente como blindagem da zeólita, objetivando a remoção da umidade antes do contato entre a corrente gasosa e o material adsorvente principal.

REFERÊNCIAS

- ACKLEY, M. W. Medical oxygen concentrators: a review of progress in air separation technology. **Adsorption**, v. 25, n. 8, p. 1437–1474, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00155-w>
- BEEYANI, A. K.; SINGH, K.; VYAS, R. K.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Parametric studies and simulation of PSA process for oxygen production from air. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 12, n. 2, p. 18–28, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2478/v10026-010-0013-2>
- BERLIN, N. H.; MATAWAN, N. J. **Method for providing an oxygen-enriched environment**. United States n. 3,280,536. Concessão: 1966.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2nd. ed. New York: Wiley International, 2006.
- BRAHIMI-HORN, M. C.; POUYSSÉGUR, J. Oxygen, a source of life and stress. **FEBS Letters**, v. 581, n. 19, p. 3582–3591, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2007.06.018>
- BURDYN, T.; STRUCHTRUP, H. Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process. **Energy**, v. 35, n. 5, p. 1884–1897, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.12.033>
- DEE, D. P.; CHIANG, R. L.; MILLER, E. J.; WHITLEY, R. D. **High purity oxygen production by pressure swing adsorption**. U.S. Patent 6,544,318. Concessão: 2003.
- DING, Z.; HAN, Z.; FU, Q.; SHEN, Y.; TIAN, C.; ZHANG, D. Optimization and analysis of the VPSA process for industrial-scale oxygen production. **Adsorption**, v. 24, n. 5, p. 499–516, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9956-z>
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. [S. l.]: PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998. (Series on Chemical Engineering). v. 2. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/p111>
- DREISBACH, F.; STAUDT, R.; KELLER, J. U. High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. **Adsorption**, v. 5, n. 3, p. 215–227, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1008914703884>
- EPIEPANG, F. E.; YANG, X.; LI, J.; WEI, Y.; LIU, Y.; YANG, R. T. Air separation sorbents: Mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver. **Chemical Engineering Science**, v. 198, p. 43–51, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.048>
- FERREIRA, D. **High-Purity Oxygen Production by VPSA**. 2016. Tesis - Universidade do Porto, Porto, 2016.

FERREIRA, D.; MAGALHÃES, R.; BESSA, J.; TAVEIRA, P.; SOUSA, J.; WHITLEY, R. D.; MENDES, A. Study of AgLiLSX for single-stage high-purity oxygen production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15508–15516, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie500442r>

FU, Q.; KANSHA, Y.; SONG, C.; LIU, Y.; ISHIZUKA, M.; TSUTSUMI, A. An advanced cryogenic air separation process based on selfheat recuperation for CO₂ separation. **Energy Procedia**, v. 61, n. May 2015, p. 1673–1676, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.189>

GAFFNEY, I. T. R.; KIRNER, F.; KUMAR, R.; MALISZEWSKYJ, R. J.; SCHMIDT, W. P.; MARSH, W. F. **O₂ VSA process with low O₂ capacity adsorbents**. USA n. 5,266,102. Concessão: 1993.

GAFFNEY, T. R. Porous solids for air separation. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 69–75, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80013-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80013-1)

GIUBERGIA, V. Guías para el manejo de la oxigenoterapia domiciliaria en pediatría. Parte 1: Generalidades, indicaciones y monitoreo. **Archivos Argentinos de Pediatría**, v. 111, n. 5, p. 448–454, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5546/aap.2013.448>

GUAN, W. *et al.* Clinical Characteristics of Coronavirus Disease 2019 in China. **New England Journal of Medicine**, v. 382, n. 18, p. 1708–1720, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1056/nejmoa2002032>

JEE, J. G.; LEE, J. S.; LEE, C. H. Air separation by a small-scale two-bed medical O₂ pressure swing adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 16, p. 3647–3658, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0101011>

JONH M. PRAUSNITZ, RÜDIGER N. LICHTENTHALER, E. G. de A. **Thermodynamic and Transport Properties of Coal Liquids**. Third ed. New Jersey: Prentice Hall, 1987. v. 35. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)80022-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)80022-5)

KANSHA, Y.; KISHIMOTO, A.; NAKAGAWA, T.; TSUTSUMI, A. A novel cryogenic air separation process based on self-heat recuperation. **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 3, p. 389–396, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.012>

KELLER, J. U.; STAUDT, R. **Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms**. Boston 2005.

KOH, D. Y.; PIMENTEL, B. R.; BABU, V. P.; STEPHENSON, N.; CHAI, S. W.; ROSINSKI, A.; LIVELY, R. P. Sub-ambient air separation via Li⁺ exchanged zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 256, p. 140–146, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.028>

LANGER, G.; ROETHE, A.; ROETHE, K. P.; GELBIN, D. Heat and mass transfer in packed beds-III. Axial mass dispersion. **International Journal of Heat and Mass**

Transfer, v. 21, n. 6, p. 751–759, 1978. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(78\)90037-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(78)90037-6)

MARKHAM, E. C.; BENTON, A. F. The adsorption of gas mixtures by silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 2, p. 497–507, 1931. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01353a013>

MEDEIROS-COSTA, I. C.; LAROCHE, C.; PÉREZ-PELLITERO, J.; COASNE, B. Characterization of hierarchical zeolites: Combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 167–176, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.057>

MURALI, R. S.; SANKARSHANA, T.; SRIDHAR, S. Air separation by polymer-based membrane technology. **Separation and Purification Reviews**, v. 42, n. 2, p. 130–186, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.686000>

NUHNEN, A.; JANIAK, C. A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption: Via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 30, p. 10295–10307, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0dt01784a>

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). World health organization model list of essential medicines. **Mental and Holistic Health: Some International Perspectives**, v. 21, p. 119–134, 2019.

ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS). Technical specifications for Pressure Swing Adsorption (PSA). **Oxygen Plants**. n. June, p. 1–5, 2020.

P.M. ESPITALIER-NOEL. **Waste recycle pressure swing adsorption to enrich oxygen from air**. 1988. Ph.D. Thesis. University of Surrey, Guildford, 1988.

PAN, M.; OMAR, H. M.; ROHANI, S. Application of nanosize zeolite molecular sieves for medical oxygen concentration. **Nanomaterials**, v. 7, n. 8, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano7080195>

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, F. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

QADIR, S.; LI, D.; GU, Y.; YUAN, Z.; ZHAO, Y.; WANG, S.; WANG, S. Experimental and Numerical Analysis on the Enhanced Separation Performance of a Medical Oxygen Concentrator through Two-Bed Rapid Pressure Swing Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2021 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00420>

RAO, V. R. **Adsorption Based Portable Oxygen Concentrator for Personal Medical Applications**. 2011. - National University of Singapore, Singapore, 2011. Disponível em: <http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/34495>

REGE, S. U.; YANG, R. T. Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite.

Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 36, n. 12, p. 5358–5365, 1997.
Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie9705214>

RIOS, R. B.; CORREIA, L. S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.;
HATIMONDI, S. A.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E.; CAVALCANTE, C. L.;
DE AZEVEDO, D. C. S. Evaluation of carbon dioxide–nitrogen separation through
fixed bed measurements and simulations. **Adsorption**, v. 20, n. 8, p. 945–957, 2014.
Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9639-3>

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; MAURIN, G.; LLEWELLYN,
P. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. Second ed.: Elsevier, 2014. *E-book*.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York:
John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S. Air separation by pressure swing adsorption. **Gas
Separation and Purification**, v. 4, n. 3, p. 141–148, 1990. Disponível em:
[https://doi.org/10.1016/0950-4214\(90\)80016-E](https://doi.org/10.1016/0950-4214(90)80016-E)

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**.
New York: VHC Publishers, 1994.

SANTOS, J. C.; CRUZ, P.; REGALA, T.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. High-
purity oxygen production by pressure swing adsorption. **Industrial and Engineering
Chemistry Research**, v. 46, n. 2, p. 591–599, 2007. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/ie060400g>

SHAFEEYAN, M. S.; WAN DAUD, W. M. A.; SHAMIRI, A. A review of
mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical
Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 961–988, 2014. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>

SHERMAN, J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves.
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,
v. 96, n. 7, p. 3471–3478, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3471>

SILVA, V. Z. M. da; NEVES, L. M. T.; FORGIARINI JUNIOR, L. A. Recomendações
para a utilização de oxigênio suplementar (oxigenoterapia) em pacientes com COVID-
19. **ASSOBRAFIR Ciência**, v. 11, n. Supl1, p. 87, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.47066/2177-9333.ac20.covid19.008>

SIQUEIRA, R. M. **Carbon Dioxide Capture by Pressure Swing Adsorption**. 2020.
Tesis - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

SIRCAR, S. **Preparation of high purity oxygen**. United States n. 4,756,723.
Concessão: 1988.

SIRCAR, S.; RAO, M. B.; GOLDEN, T. C. Fractionation of air by zeolites. **Studies in
Surface Science and Catalysis**, v. 120 A, p. 395–423, 1999. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(99\)80559-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(99)80559-x)

SKARSTROM, C. W. **Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption**. United States n. 2,944,627. Concessão: 1960.

SMITH, A. R.; KLOSEK, J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. **Fuel Processing Technology**, v. 70, n. 2, p. 115–134, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00131-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00131-X)

STEIN, F.; PERRY, M.; BANDA, G.; WOOLHOUSE, M.; MUTAPI, F. Oxygen provision to fight COVID-19 in sub-Saharan Africa. **BMJ Global Health**, v. 5, n. 6, p. 1–4, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1136/bmjgh-2020-002786>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

WILKE, C. R. A viscosity equation for gas mixtures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 517–519, 1950. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1747673>

WU, C. W.; KOTHARE, M. V.; SIRCAR, S. Model analysis of equilibrium adsorption isotherms of pure N₂, O₂, and their binary mixtures on LiLSX zeolite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 31, p. 12428–12434, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie501750h>

WU, C. W.; VEMULA, R. R.; KOTHARE, M. V.; SIRCAR, S. Experimental Study of a Novel Rapid Pressure-Swing Adsorption Based Medical Oxygen Concentrator: Effect of the Adsorbent Selectivity of N₂ over O₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4676–4681, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04570>