



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PRESSURE
SWING DISTILLATION COM INTEGRAÇÃO TOTAL PARA O SISTEMA
ACETONITRILA-ÁGUA**

GILVAN WANDERLEY DE FARIAS NETO

Campina Grande – PB, setembro de 2023

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PRESSURE
SWING DISTILLATION COM INTEGRAÇÃO TOTAL PARA O SISTEMA
ACETONITRILA-ÁGUA**

GILVAN WANDERLEY DE FARIAS NETO

Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Romildo Pereira Brito

Campina Grande – PB, setembro de 2023

F228m Farias Neto, Gilvan Wanderley de.
Modelagem, simulação e controle do processo de *Pressure Swing Distillation* com integração total para o sistema acetonitrila-água / Gilvan Wanderley de Farias Neto. - Campina Grande, 2023.
103 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito."
Referências.

1. *Pressure Swing Distillation*. 2. Mistura Azeotrópica. 3. Controle de Pressão. 4. *Hotvapor bypass*. 5. *Reboiler*/condensador parcialmente alagado. I. Bispo, Romildo Pereira. II. Título.

CDU 66.012(043)

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PRESSURE
SWING DISTILLATION COM INTEGRAÇÃO TOTAL PARA O SISTEMA
ACETONITRILA-ÁGUA**

GILVAN WANDERLEY DE FARIAS NETO

Tese apresentada em 22/09/2023

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br ROMILDO PEREIRA BRITO
Data: 09/10/2023 20:59:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Romildo Pereira Brito (Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br LUIS GONZAGA SALES VASCONCELOS
Data: 10/10/2023 08:56:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (Examinador)

Documento assinado digitalmente
gov.br WAGNER BRANDAO RAMOS
Data: 10/10/2023 11:58:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Wagner Brandao Ramos (Examinador)


Arioston Araújo de Moraes Junior (Examinador)

Documento assinado digitalmente
gov.br THIAGO GONCALVES DAS NEVES
Data: 10/10/2023 13:08:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Thiago Gonçalves das Neves (Examinador)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO **GRAU DE DOUTOR** EM ENGENHARIA QUÍMICA,
REALIZADA EM 22 DE SETEMBRO DE 2023 (Nº 142)

CANDIDATO(A): **Gilvan Wanderley de Farias Neto**. COMISSÃO EXAMINADORA: Wagner Brandao Ramos, Prof., Dr., UFCG/ **Presidente da Sessão** e Examinador Interno, Romildo Pereira Brito, Prof.,Dr., UFCG/**Orientador**, Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, Prof., Dr., UFCG /Examinador Interno, Arioston Araújo de Moraes Júnior, Prof., Dr., UFPB/Examinador Externo, Thiago Gonçalves das Neves, Prof., Dr., IFRN/Examinador Externo. TITULO DA TESE: "Modelagem, Simulação e Controle do Processo de Pressure Swing Distillation com Integração Total para o Sistema Acetonitrila-Água". ÁREA CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos - HORA DE INÍCIO: **14:00 horas** – LOCAL: por videoconferência. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) **Gilvan Wanderley de Farias Neto** foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua tese, sendo **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) Presidente da Comissão, achar-se a examinada, legalmente habilitado a receber o **Grau de Doutor**, no domínio da Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como direito, providenciar a expedição do Diploma, o que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo - Secretária - do PPGEQ e os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 22 de setembro de 2023.

Maricé Pereira de Araújo

Secretária

Wagner Brandao Ramos, Prof., Dr., UFCG

Presidente da Comissão e Examinador Interno

Romildo Pereira Brito, Prof.,Dr., UFCG

Orientador

Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, Prof., Dr., UFCG

Examinador Interno

Arioston Araújo de Moraes Júnior, Prof., Dr., UFPB
Examinador Externo

Thiago Gonçalves das Neves, Prof., Dr., IFRN
Examinador Externo

Gilvan Wanderley de Farias Neto
Candidato



Documento assinado eletronicamente por **WAGNER BRANDAO RAMOS, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/09/2023, às 17:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Gonçalves das Neves, Usuário Externo**, em 22/09/2023, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROMILDO PEREIRA BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 22/09/2023, às 17:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **LUIS GONZAGA SALES VASCONCELOS, PROFESSOR 3 GRAU**, em 22/09/2023, às 17:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gilvan Wadnerley de Farias Neto, Usuário Externo**, em 25/09/2023, às 21:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 26/09/2023, às 09:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **3802474** e o código CRC **8C24BFC0**.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho para minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Charles e Alany que sempre fizeram de tudo para fornecer a melhor educação possível, não somente academicamente falando, mas moralmente também. A minha irmã que é um exemplo de dedicação e esforço. Amo muito vocês.

Karol e Sarah, minha família, que são meu porto seguro e motivo de muita felicidade e amo, muito obrigado por todo o apoio e paciência.

Aos meus bons e velhos amigos (Alysson, Arthur, Esley e Gladson), minha segunda família, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos e são responsáveis por muitas das minhas conquistas.

Aos meus colegas da Legasys e do LARCA que sempre contribuíram com boas discussões e momentos agradáveis.

Aos professores membros das qualificações (Professor Luis, Professor Wagner, Professor Arioston e Professor Thiago) suas contribuições foram fundamentais para qualidade desse trabalho.

Ao professor Romildo, meu orientador, uma pessoa capaz de mover montanhas. Sua paixão e determinação por tudo que faz sempre será um exemplo.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

FARIAS NETO, GILVAN WANDERLEY. **Modelagem, Simulação e Controle do Processo de Pressure Swing Distillation com Integração Total para o Sistema Acetonitrila-Água**. 2023. 103 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2023.

RESUMO

A mistura binária formada por acetonitrila (MeCN) e água (H₂O) apresenta um azeótropo de mínimo altamente sensível a variações de pressão, passível de separação por *Pressure Swing Distillation* (PSD). Esse processo é considerado altamente eficiente em termos energéticos devido às possibilidades de integração térmica, em particular a integração entre o condensador e o *reboiler* das colunas, conhecida como integração total (*Fully Heat-Integrated PSD – FHIPSD*); além disso, por não utilizar solvente (terceiro componente), é apontado como um processo ambientalmente amigável. No entanto, apesar dos benefícios em economia de energia, a integração reduz a flexibilidade no controle do processo, o que pode resultar em flutuações de pressão na coluna de alta pressão. Este estudo avalia o uso de um *reboiler*/condensador parcialmente alagado e *hot-vapor bypass* como maneiras de recuperar um grau de liberdade no processo. Foram avaliadas cinco estruturas de controle para FHIPSD, sendo uma sem o controle da pressão da coluna de alta pressão, três utilizando configurações diferentes de *hot-vapor bypass* e uma *reboiler*/condensador parcialmente alagado. O estudo analisou a capacidade para controlar a pressão da coluna de alta pressão para distúrbios na vazão e composição de alimentação, avaliando também a capacidade de manter as especificações dos produtos. Através dos resultados obtidos nas simulações utilizando o Aspen Plus DynamicsTM, foi possível concluir que ambas as estratégias (*reboiler*/condensador parcialmente alagado e *hot-vapor bypass*) promovem a recuperação de um grau de liberdade que pode ser utilizado de forma eficaz para o controle da pressão da coluna de alta pressão.

Palavras-chave: Pressure Swing Distillation, Mistura Azeotrópica, Controle de Pressão, *hot-vapor bypass*, *reboiler*/condensador parcialmente alagado.

FARIAS NETO, GILVAN WANDERLEY. **Modeling, Simulation and Control of the Fully Heat-Integrated Pressure-Swing Distillation Process for Acetonitrile-Water System.** 2023. 103 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2023.

ABSTRACT

The binary mixture composed of acetonitrile (MeCN) and water (H₂O) forms a minimum azeotrope highly sensitive to pressure variations, suitable for separation through Pressure Swing Distillation (PSD). This process is considered highly energy-efficient due to the possibilities of thermal integration, particularly between the condenser and reboiler of the columns, known as Fully Heat-Integrated PSD (FHIPSD); furthermore, as it does not use solvents, it is regarded as an environmentally friendly process. However, despite the energy-saving benefits, integration reduces process control flexibility, potentially leading to pressure fluctuations in the high-pressure column. This study evaluates the use of a partially flooded reboiler/condenser and hot-vapor bypass as means to regain a degree of freedom in the process. Five control structures for FHIPSD were assessed, including one without high-pressure column pressure control, three employing different hot-vapor bypass configurations, and one with a partially flooded reboiler/condenser. The study analyzed the ability to control the high-pressure column pressure under disturbances in feed flow rate and composition, also assessing the capacity to maintain product specifications. Based on the results obtained through simulations using Aspen Plus DynamicsTM, it was concluded that both strategies (partially flooded reboiler/condenser and hot-vapor bypass) effectively recover a degree of freedom that can be utilized for high-pressure column pressure control.

Keywords: Pressure Swing Distillation, Azeotropic Mixing, Pressure Control, Hot-Vapor Bypass, Partially Flooded Reboiler/Condenser.

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}$	Nível do Vaso de Refluxo da HPC (Percentual)
$\%_{O/U}$	Porcentagem de <i>Overshoot/Undershoot</i>
\hat{f}_i^L	Fugacidade da Espécie i na Fase Líquida
\hat{f}_i^V	Fugacidade da Espécie i na Fase Vapor
\hat{f}_i^o	Fugacidade Padrão da Espécie i
$\hat{\phi}_i^L$	Coefficiente de Fugacidade Espécie i na Fase Líquida
$\hat{\phi}_i^V$	Coefficiente de Fugacidade Espécie i na Fase Vapor
A_{exch}	Área de Troca Térmica Disponível para Condensação
$A_{\text{exch}}^{\text{Total}}$	Área Total de Troca Térmica do Reboiler/Condensador
F_D^{LPC}	Vazão de Destilado da LPC
$F_{\text{refluxo}}^{\text{LPC}}$	Vazão de Refluxo da LPC
$F_{\text{Vapor}}^{\text{HPC}}$	Vazão de Vapor na HPC
$F_{\text{Cooling}}^{\text{LPC}}$	Vazão de Fluido de Resfriamento da LPC
$F_{\text{boilup}}^{\text{LPC}}$	Vazão de Boilup na LPC
$Lv_{\text{sump}}^{\text{HPC}}$	Nível no sump de Refluxo da HPC
$Lv_{\text{sump}}^{\text{LPC}}$	Nível no Sump de Refluxo da LPC
$Lv_{\text{vaso}}^{\text{HPC}}$	Nível no Vaso de Refluxo da HPC
$Lv_{\text{vaso}}^{\text{LPC}}$	Nível no Vaso de Refluxo da LPC
$p_{\text{vaso}}^{\text{HPC}}$	Pressão no Vaso de Refluxo da HPC
T_{13}^{HPC}	Temperatura do Estágio 13 da HPC
T_{22}^{LPC}	Temperatura do Estágio 22 da LPC
A_{ij}	Parâmetro de Interação Binário da Equação de Wilson
F_{Feed}	Vazão de Alimentação
K_i	Constante de Equilíbrio de Fase
p_i^{sat}	Pressão de Saturação da Espécie i
x_i	Fração Molar Espécie i na Fase Líquida
$y_{O/U}^{\text{Max}}$	<i>Overshoot/Undershoot</i> Máximo
y_i	Fração Molar Espécie i na Fase Vapor
v_i^L	Volume Parcial Molar da Espécie i na Fase Líquida
ACN	Acrilonitrila
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FHIPSD	<i>Fully Heat-Integrated Pressure Swing Distillation</i>
H ₂ O	Água
HPC	<i>High-Pressure Column</i>
HVB	<i>Hot-Vapor Bypass</i>

IAE	<i>Integral of Absolute Error</i>
LPC	<i>Low-Pressure Column</i>
MeCN	Acetonitrila
NIST	<i>National Institute of Standards Technology</i>
PHIPSD	<i>Partially Heat-Integrated Pressure Swing Distillation</i>
P_{HPC}	Pressão da HPC
P_{LPC}	Pressão da LPC
PSD	<i>Pressure Swing Distillation</i>
RCPA	<i>Reboiler/Condensador Parcialmente Alagado</i>
$x_{\text{aze,HPC}}$	Composição do Azeótropo na Pressão da HPC
$x_{\text{aze,LPC}}$	Composição do Azeótropo na Pressão da LPC
P	Pressão
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma convencional do processo de PSD para azeótropo: a) de mínimo b) máximo. _____	23
Figura 2.2 – Diagrama x-y para o sistema MeCN-H ₂ O. _____	24
Figura 2.3 – Diagramas T-xy para uma mistura com azeótropo de mínimo. _____	25
Figura 2.4 – Diagramas T-xy para uma mistura com azeótropo de máximo. _____	26
Figura 2.5 – Esquema de uma FHIPSD. _____	27
Figura 3.1 – Design ótimo proposto por (LI et al., 2019b). _____	35
Figura 3.2 – Configurações de <i>hot-vapor bypass</i> . _____	36
Figura 3.3 – Nível do vaso de refluxo: a) 50%; b) cheio; c) na altura interligação; d) abaixo da interligação. ____	38
Figura 3.4 – Porcentual da área de troca térmica em função do nível do vaso de refluxo da HPC. _____	39
Figura 3.5 – Dados experimentais e estimados para: a) Temperatura; b) Pressão e c) valor de K. _____	44
Figura 3.6 – Análise de sensibilidade do grau de sub-resfriamento. _____	46
Figura 3.7 – Fluxograma implementados a) HVB e b) RCPA. _____	47
Figura 3.8 – Inclinação do perfil de temperatura da LPC. _____	48
Figura 3.9 – Critério de sensibilidade da carga térmica da HPC. _____	49
Figura 3.10 – Implementação do <i>Constraints</i> no Aspen Plus Dynamics TM . _____	50
Figura 3.11 – Implementação da estrutura de controle base para o modelo do <i>HVB</i> . _____	52
Figura 3.12 – Implementação da estrutura de controle base para o modelo do <i>RCPA</i> . _____	52
Figura 3.13 – Fluxogramas das estruturas de controle a) E1; b) E2; c) E3; d) E4; e) E5; _____	56
Figura 4.1 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H ₂ O para distúrbios na vazão para a estrutura E1. _____	59
Figura 4.2 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H ₂ O para distúrbios na composição para a estrutura E1. _____	59
Figura 4.3 – Pressão da HPC para distúrbios a) na vazão e b) composição para a estrutura E1. _____	60
Figura 4.4 – Comportamento da pressão da HPC para distúrbios na vazão para as estruturas a) E2, b) E3 e c) E4. _____	61
Figura 4.5 – Comportamento da pressão da HPC para distúrbios na composição para as estruturas a) E2, b) E3 e c) E4. _____	62
Figura 4.6 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H ₂ O para distúrbios na vazão para as estruturas E2, E3 e E4. _____	63
Figura 4.7 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H ₂ O para distúrbios na composição para as estruturas E2, E3 e E4. _____	64
Figura 4.8 – Comportamento da pressão da HPC para distúrbios na a) vazão e b) composição de alimentação para a estrutura E5. _____	65
Figura 4.9 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H ₂ O para distúrbios na vazão para a estrutura E5. _____	66
Figura 4.10 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H ₂ O para distúrbios na composição para a estrutura E5. _____	66
Figura 4.11 – Área de troca térmica e carga térmica do <i>reboiler</i> /condensador para distúrbios a) na vazão e b) composição para a estrutura E5. _____	67
Figura 4.12 – Pressão da HPC para distúrbios a) na vazão e b) composição para as estruturas E1, E4 e E5. ____	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros de interação binário do modelo de Wilson. _____	43
Tabela 3.2 – Informações da literatura utilizada nos dados ELV. _____	43
Tabela 3.3 – Dados de dimensionamento dos equipamentos da LPC. _____	49
Tabela 3.4 – Dados de dimensionamento dos equipamentos da HPC. _____	50
Tabela 3.5 - Parâmetros de sintonia da estrutura de controle base. _____	53
Tabela 3.6 – Parâmetros de sintonia para os controladores de temperatura e pressão. _____	53
Tabela 4.1 – Resultados quantitativo para a estrutura de controle E1. _____	60
Tabela 4.2 – Valores de IAE da pressão HPC para as estruturas E2, E3 e E4. _____	63
Tabela 4.3 – Resultados quantitativo para a estrutura de controle E4. _____	64
Tabela 4.4 – Resultados quantitativo para a estrutura de controle E5. _____	67
Tabela 4.5 – Resultados quantitativos para as estruturas E1, E4 e E5. _____	69

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
INTRODUÇÃO	15
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	16
1.2 CONTRIBUIÇÕES E OBJETIVOS	18
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE	19
CAPÍTULO 2	20
REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 INTRODUÇÃO	21
2.2 PRESSURE SWING DISTILLATION	22
2.3 LITERATURA DE PSD	27
2.4 SEPARAÇÃO DE MeCN-H ₂ O POR PSD	31
CAPÍTULO 3	34
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO	34
3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO	35
3.2 MODELO TERMODINÂMICO	40
3.2.1 MODELO DE EQUILÍBRIO	40
3.2.2 EQUAÇÃO DE WILSON	42
3.2.2 AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	43
3.3 MODELAGEM DE PROCESSO	45
3.3.1 REGIME ESTACIONÁRIO	45
3.3.2 REGIME TRANSIENTE	49
3.3.2 ESTRUTURA DE CONTROLE	51
CAPÍTULO 4	57
RESULTADOS	57
4.1 INTRODUÇÃO	58
4.2 FHIPSD SEM CONTROLE DA PRESSÃO	58
4.3 FHIPSD E HVB	61
4.4 FHIPSD COM RCPA	65
4.5 HVB vs RCPA	68
CAPÍTULO 5	70
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	70
CAPÍTULO 6	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICE 1	77
PRESSURE CONTROL OF FULLY HEAT-INTEGRATED PRESSURE-SWING DISTILLATION SYSTEM USING HOT-VAPOR BYPASS	77
APÊNDICE 2	88
IMPROVING CONTROL OF FULLY HEAT-INTEGRATED PRESSURE SWING DISTILLATION THROUGH PARTIALLY FLOODED REBOILER/CONDENSER	88

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A acetonitrila é um composto orgânico, de fórmula química CH_3CN , também conhecida como cianeto de metila (*Methyl Cyanide* - MeCN), incolor, volátil e inflamável. Sendo a muito tempo utilizado em análises químicas, como espectrofotometria, por ser um solvente com propriedades óticas e dielétricas favoráveis (O'DONNELL; AYRES; MANN, 1965); sua alta constante dielétrica (37,5 a 20°C), baixo comprimento de onda de corte no UV (200 nm) e baixa disponibilidade de prótons contribuem para suas propriedades favoráveis (WALTER; RAMALEY, 1973).

A primeira planta comercial de acrilonitrila foi idealizada pela Standard Oil of Ohio - SOHIO (atualmente BP International) em 1960. Dessa forma, a rota de produção de ACN via amoxidação do propileno (propeno) na presença oxigênio e com catalizador heterogêneo ficou conhecido como processo SOHIO (BRAZDIL, 2012).

O processo SOHIO utiliza um reator de leito fluidizado no qual propileno, amônia e ar entram em contato com um catalizador sólido a 400 – 500°C e 50 – 200kPa de pressão (GUPTA; AFSHARI, 2009). As reações que ocorrem reator de leito fluidizado são altamente exotérmicas, assim o as condições de operação do reator devem ser ajustadas para se obter uma remoção do calor excedente e uma conversão de propileno maior que 95%, com seletividade de ACN próxima a 80% (CESPI et al., 2014). Os principais coprodutos são acetonitrila e cianeto de hidrogênio (HCN), nas proporções de 0.3 kg MeCN / kg ACN e 0.1 kg HCN / kg ACN, que podem ser recuperados, e usados em outras aplicações (BRAZDIL, 2012).

A corrente de produto do reator de leito fluidizado é resfriada com água, em contracorrente, em uma torre de absorção na qual os gases como nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono são eliminados na corrente de off-gas, no fundo da coluna de absorção obtém-se a corrente contendo a solução de ACN e seus coprodutos. A solução de ACN, vinda da absorção, alimenta a coluna de recuperação de acrilonitrila; obtendo no topo um produto rico em ACN e HCN e na base da coluna um produto contendo H_2O e MeCN. A ACN passa ainda por mais duas colunas, a primeira é a coluna de leves que remove o HCN, no topo, e a segunda é a coluna de produto, onde a ACN é obtida com a pureza desejada.

A corrente de base da coluna de recuperação de acrilonitrila é enviada para a coluna de recuperação de acetonitrila, onde é realizado a separação da acetonitrila bruta e da água (H_2O), essa separação é limitada pela formação de um azeótropo com uma composição de 68 %mol de MeCN em pressão de 1 atm. Portanto, para se obter MeCN com alta pureza (99.9%mol) é necessário a realização de uma etapa de purificação da acetonitrila bruta obtida no processo SOHIO.

A acetonitrila bruta é uma substância que é composta por MeCN, H₂O, HCN e algumas impurezas. As impurezas mais comuns são ACN, ácido acético, acetona, oxazole, piridina entre outros compostos orgânicos. Existem várias formas de purificar a acetonitrila bruta, envolvendo etapas reacionais para eliminação com soluções de base forte, mas para se obter MeCN com um elevado grau de pureza é necessário a realização de uma separação azeotrópica. As tecnologias de separação azeotrópica comumente usadas são: destilação extrativa; pressure swing; destilação azeotrópica e processos envolvendo extração e destilação juntos (LIANG et al., 2014).

Pressure Swing *Distillation* (PSD) é adequada para misturas azeotrópicas que tem sua composição de azeótropo fortemente afetada pela pressão, como no caso do MeCN-H₂O. Um típico sistema de PSD é geralmente constituído por duas colunas operando em diferentes pressões, a coluna de baixa pressão (*Low-Pressure Column* - LPC) e a coluna de alta pressão (*High-Pressure Column* - HPC). A diferença de pressão entre as colunas pode permitir a realização de vários arranjos de integração térmica o que proporciona economia de energia, encontra partida se tem o aumento da complexibilidade de controle do processo.

A integração térmica com maior potencial de ganho energético é a utilização do *overhead* da HPC para fornecer energia para a LPC. Nessa configuração, o mesmo trocador de calor funciona, simultaneamente, como *reboiler* da LPC e como condensador da HPC (*reboiler/condensador*). Essa integração térmica pode ocorrer de duas formas: 1) integração total (*Fully Heat-Integrated PSD* – FHIPSD) – quando o calor fornecido para LPC é igual ao calor removido na HPC; 2) integração parcial (*Partially Heat-Integrated PSD* – PHIPSD) – quando os calores são diferentes e se faz necessário a utilização de um trocador de calor auxiliar (fornecendo ou removendo energia).

A integração total resulta em uma economia significativa dos custos, mas proporciona uma maior complexidade no controle da dinâmica do processo (YU; WANG; XU, 2012). Essa complexidade ocorre devido a perda de graus de liberdade no sistema de controle – o calor adicionado no *reboiler* da LPC e o calor removido no condensador da HPC. Essas variáveis são geralmente utilizadas para controlar a temperatura do estágio sensível da LPC e a pressão da HPC, respectivamente.

A flutuação de pressão da HPC torna o controle complexo, pois afeta a volatilidade relativa e a temperatura de saturação (LUYBEN; CHIEN, 2010). Em PSD, esse efeito pode ser ainda mais grave, pois as misturas são necessariamente sensíveis a variação de pressão.

Para permitir o controle direto da pressão da HPC é adicionado um trocador de calor auxiliar (*reboiler* ou condensador), ou seja, realizando uma integração parcial o que promove um aumento do custo de investimento e de operação.

Estratégias corretivas, como compensação da temperatura pela pressão, podem ser usadas para minimizar o efeito da flutuação de pressão em PSD com integração total. Por outro lado, não controlar a pressão torna o processo menos seguros e mais caro, pois é necessário que os equipamentos sejam projetados para suportar um aumento da pressão.

1.2 Contribuições e Objetivos

PSD é processo considerado altamente eficiente em termos energéticos devido às possibilidades de integração térmica, em particular a integração entre o condensador e o reboiler das colunas, conhecida como *Fully Heat-Integrated PSD* (FHIPSD); além de ser amigável do ponto de vista ambiental.

Embora ofereça benefícios em termos de economia de energia, a integração reduz a flexibilidade de controle do processo e, por consequência, permite flutuações de pressão na coluna de alta pressão. Nesse sentido, o presente estudo investigou a viabilidade do uso de *hot-vapor bypass* e *reboiler/condensador* parcialmente alagado como estratégias para restaurar o grau de liberdade perdido.

Para a realização desse estudo foi necessário desenvolver três modelos distintos de FHIPSD, sendo:

- FHIPSD convencional;
- FHIPSD com *hot-vapor bypass*;
- FHIPSD com *reboiler/condensador* parcialmente alagado.

O desenvolvimento dos dois últimos modelos já traz contribuições para a literatura, pois não foi encontrado nenhum trabalho modelando um FHIPSD com *hot-vapo bypass* ou com *reboiler/condensador* parcialmente alagado.

Os modelos foram desenvolvidos utilizando Aspen PlusTM e exportados para o Aspen Plus DynamicsTM onde foi avaliado a eficácia do uso dessas estratégias para o controle de pressão da HPC para distúrbios na vazão e composição de alimentação.

Além de avaliar a eficácia do controle de pressão, o presente estudo também evidenciou a importância e o impacto do controle da pressão da HPC para uma PSD totalmente acoplada.

1.3 Organização da Tese

O Capítulo 2 desempenha o papel de oferecer uma revisão bibliográfica aprofundada sobre os principais temas abordados no âmbito desta tese. Ele está subdividido em várias seções, começando com uma introdução que explora conceitos importantes relacionados aos processos de separação. Em seguida, é fornecida uma análise detalhada do processo de separação por meio de PSD. O capítulo também engloba uma revisão abrangente da literatura relacionada à PSD e, mais especificamente, à aplicação da PSD na separação da mistura MeCN-H₂O.

No Capítulo 3, é dedicado espaço à apresentação e descrição da modelagem empregada, incluindo uma validação da seleção do modelo termodinâmico adotado. Adicionalmente, este capítulo explana as estratégias relacionadas à utilização de *hot-vapor bypass* e de *reboiler*/condensador parcialmente alagado como alternativas para controlar a pressão na HPC em um sistema FHIPSD.

Os resultados obtidos a partir da análise das cinco estruturas de controle investigadas neste estudo são apresentados no Capítulo 4. Nesse sentido, são comparadas as eficiências das estratégias de *hot-vapor bypass* e *reboiler*/condensador parcialmente alagado, a fim de determinar qual delas é a mais adequada para a situação em questão.

O Capítulo 5, por fim, encapsula as principais conclusões derivadas deste estudo, enquanto também sugere possíveis direções para pesquisas futuras na área.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

2.1 Introdução

Inicialmente precisamos introduzir alguns conceitos importantes relacionados aos processos de separação. A técnica mais comum de separação envolve a criação de uma segunda fase imiscível, por meio de transferência de energia ou redução da pressão (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Devido as características intrínsecas das espécies químicas presente cada componente tende a se acumular em uma das fases, essas fases são então separadas para que novamente se possa criar uma segunda fase imiscível. À medida que esse processo vai se repetindo temos a concentração de componentes na fase na qual esse componente tem mais afinidade.

A destilação é um exemplo comumente utilizado dessa técnica. Para ilustrar, consideremos uma mistura binária composta por dois componentes. Um desses componentes é altamente volátil, apresentando afinidade pela fase vapor, enquanto o outro é menos volátil, demonstrando maior afinidade pela fase líquida. Em cada estágio da coluna de destilação, ocorre a formação de duas fases distintas: líquido e vapor. O componente mais volátil tende a concentrar-se na fase vapor, enquanto o menos volátil concentra-se na fase líquida. No entanto, em casos em que a mistura possui pontos de ebulição ou volatilidade muito próximos, o processo de destilação convencional não é viável, para separação com grau de pureza elaborado, pois as composições tanto na fase líquida quanto na fase vapor se tornam próximas. A destilação convencional também não é viável para separação de misturas que formam um ou mais azeótropo.

A palavra grega azeótropo que se traduz como “ferver inalterada”, que significa que o vapor e o líquido têm a mesma composição (ŚWIĘTOSŁAWSKI; RIDGWAY, 1963). Portanto, no caso de misturas azeotrópicas, os componentes da mistura têm a mesma composição na fase líquida e na fase vapor, mesmo sendo componentes com pontos de ebulição distantes. Esse fenômeno ocorre devido a interação molecular entre os componentes. Um exemplo interessante de uma mistura azeotrópica é o binário de MeCN e H₂O. Sob a pressão de 1 atm, a temperatura do azeótropo é de 76,5 °C, e a composição molar de MeCN é de aproximadamente 68%.

A interação molecular entre os componentes da mistura pode ser atrativa ou repulsiva, o que resulta em diferentes comportamentos azeotrópicos. Quando a interação é atrativa e as moléculas estão fortemente ligadas, ocorre a formação de um azeótropo de máximo. Nesse caso, a temperatura do azeótropo é maior do que a temperatura de saturação do componente menos volátil puro. Por outro lado, quando a interação é repulsiva e as moléculas estão fracamente ligadas, temos a formação de um azeótropo de mínimo. Aqui, a temperatura de formação do

azeótropo é menor do que a temperatura de saturação do componente mais volátil puro. Em certos casos, se o efeito repulsivo for suficientemente grande, pode ocorrer a formação de uma segunda fase líquida, resultando em misturas azeotrópicas heterogêneas.

Para separação de misturas azeotrópicas, como MeCN-H₂O, tecnologias mais complexas foram desenvolvidas, como destilação extrativa, PSD e destilação azeotrópica (LIANG et al., 2014). Outras tecnologias de separação azeotrópica podem ser usadas, como a proposta por Yu et al. (2017) que faz uso de etapas de extração e destilação, conhecido como processos híbridos.

A utilização de PSD é adequada para misturas azeotrópicas que tem sua composição de azeótropo sensível a alteração de pressão, como no caso do MeCN-H₂O. Um sistema pode ser considerado sensível a variação de pressão quando a composição do azeótropo é modificada no mínimo 5% com uma variação de pressão moderada (SORENSEN, 2014). Além disso, PSD permite a realização de vários arranjos de integração térmica o que proporciona economia de energia e, conseqüentemente, menor emissão de CO₂.

2.2 Pressure Swing Distillation

Para compreender o processo de PSD, tomemos como exemplo uma mistura binária azeotrópica composta pelos componentes A e B, em que A é o componente mais volátil e B é o componente menos volátil. Essa mistura apresenta uma característica importante para a aplicação de PSD: seu ponto azeotrópico é sensível às variações de pressão. Isso significa que a composição do azeótropo sofre alterações com mudanças na pressão. Em alguns casos essa sensibilidade é suficiente para desfazer o azeótropo, como apresentado no trabalho de BRITTON; NUTTING; HORSLEY (1943). Lei; Chen; Ding, (2005) apresentaram uma lista de 38 misturas binárias azeotrópicas com essas características, incluindo a mistura de MeCN-H₂O.

Devido à sua sensibilidade à variação de pressão, a mistura azeotrópica A-B pode ser separada por meio de PSD, que envolve o uso de duas colunas com pressões de operação distintas. A coluna operada em menor pressão é denominada LPC, enquanto a coluna operada em maior pressão é chamada de HPC. Neste trabalho, o foco está no modo de operação contínuo do sistema de PSD, sendo importante mencionar que o processo pode ocorrer de três formas: batelada, semi-contínua e contínua.

O arranjo do trem de destilação (LPC-HPC ou HPC-LPC) e a disposição das correntes de produto e reciclo dependem da concentração da alimentação, do tipo de azeótropo formado (máximo ou mínimo) e da diferença de concentração entre os azeótropos nas pressões de operação das colunas. Como a mistura MeCN-H₂O forma um azeótropo mínimo, vamos

explorar esse caso, mas o mesmo entendimento pode ser replicado para o caso do azeótropo máximo.

Em um azeótropo de mínimo, as correntes de destilado de ambas as colunas devem ter composições próximas à composição do azeótropo, uma vez que o topo da coluna é onde se tem as menores temperaturas, sendo utilizado para alimentar a outra coluna ou como reciclo do processo. Por outro lado, as correntes de produtos de base das colunas devem ter composições próximas às dos componentes puros. Portanto, em uma PSD para a mistura MeCN-H₂O, os componentes puros serão obtidos nas correntes de base das colunas, conforme mostrado na Figura 2.1a.

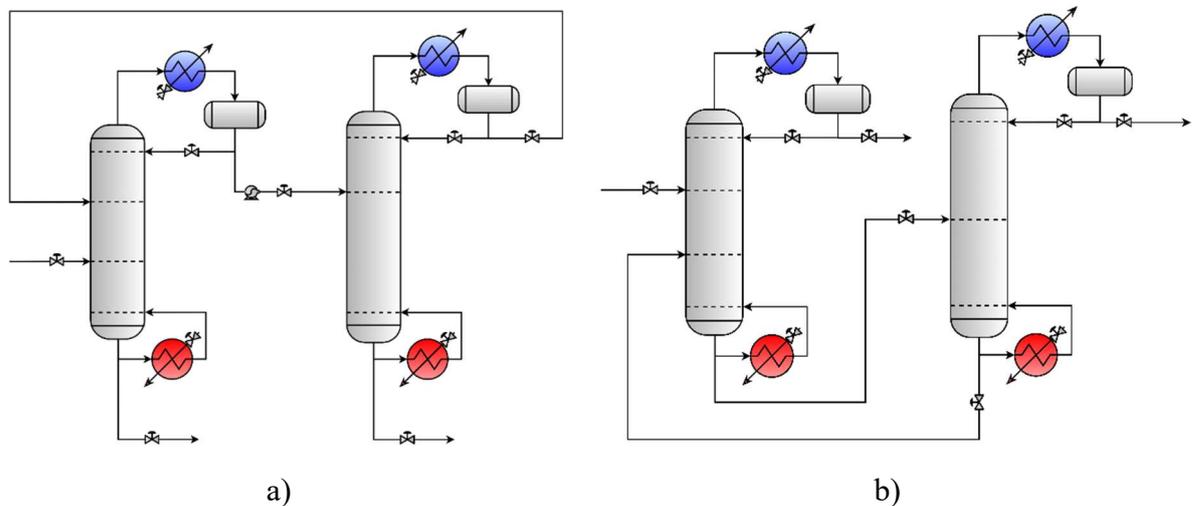


Figura 2.1 – Fluxograma convencional do processo de PSD para azeótropo: a) de mínimo b) máximo.

Para determinar se o componente mais volátil (A) será obtido puro na HPC ou na LPC, é necessário ter um entendimento mais aprofundado do equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema. O componente A será obtido na base da HPC se a composição do azeótropo na pressão da LPC ($x_{aze,LPC}$) for maior que a composição do azeótropo na pressão da HPC ($x_{aze,HPC}$). Caso contrário, se ($x_{aze,LPC} < x_{aze,HPC}$), o componente A será obtido na LPC, independentemente da composição de alimentação e do arranjo do trem de destilação. Portanto, para um azeótropo de mínimo, a coluna na qual a pressão de operação apresenta a menor concentração do azeótropo é onde o componente mais volátil será obtido. No caso da mistura MeCN-H₂O, dentro da faixa de pressões avaliada (1 a 5 atm), a composição do azeótropo diminui à medida que aumentamos a pressão, como ilustrado na Figura 2.2. Portanto, para essa faixa de pressão, a MeCN será obtida na coluna de alta pressão.

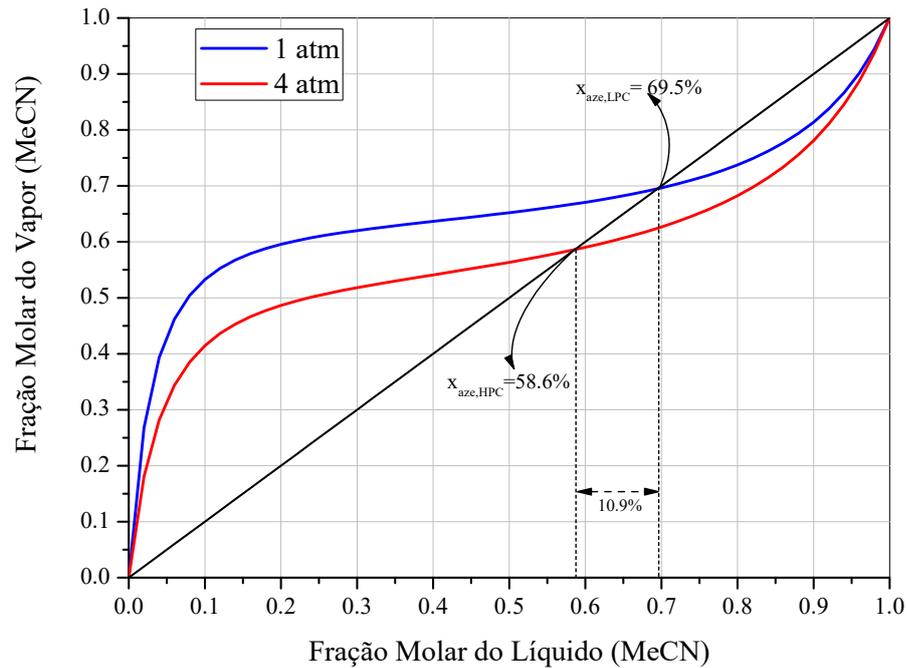


Figura 2.2 – Diagrama x-y para o sistema MeCN-H₂O.

Existem dois tipos de arranjos para o trem de destilação na PSD: LPC-HPC, onde a mistura binária é alimentada na LPC e seu destilado alimenta a HPC, com o destilado da HPC retornando para a LPC; e HPC-LPC, em que o binário é alimentado na HPC, seu destilado alimenta a LPC e o destilado desta retorna para a HPC. É importante ressaltar que a composição da alimentação pode inviabilizar o uso de alguns desses arranjos, conforme discutido por WANG, CUI e ZHANG (2014). No entanto, para uma composição de alimentação entre $x_{aze,LPC}$ e $x_{aze,HPC}$, ambos os arranjos são possíveis e uma análise econômica deve ser realizada para definir o melhor arranjo para o trem de destilação.

Para compreender melhor a relação entre a composição de alimentação e o arranjo do trem de destilação (LPC-HPC e HPC-LPC), considere as curvas dos diagramas T-xy para um azeótropo de mínimo nas pressões da LPC (P_{LPC}) e da HPC (P_{HPC}), conforme mostrado na Figura 2.3. Podemos observar que as curvas dos diagramas T-xy foram divididas em duas regiões: *Heavy* e *Light*. A região *Heavy* representa a faixa de composição menor do que a composição do azeótropo na respectiva pressão, enquanto a região *Light* abrange a faixa de composição maior do que a do azeótropo.

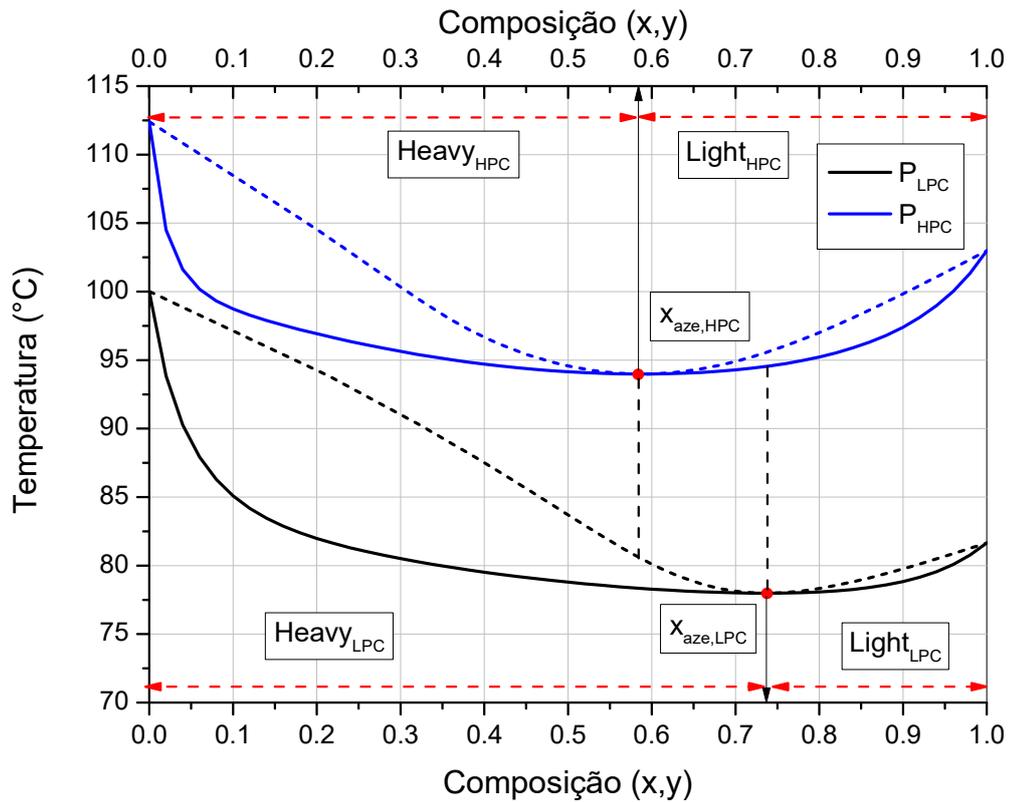


Figura 2.3 – Diagramas T-xy para uma mistura com azeótropo de mínimo.

No caso em que $x_{aze,LPC} > x_{aze,HPC}$, Figura 2.3, para um arranjo do tipo LPC-HPC, a composição de alimentação deve estar na região $Heavy_{LPC}$. Em outras palavras, a composição de alimentação deve ser menor do que $x_{aze,LPC}$; caso contrário, a separação não será viável nesse arranjo. Para a configuração HPC-LPC, a composição de alimentação deve estar na região $Light_{HPC}$, o que implica que a composição de alimentação deve ser maior do que $x_{aze,HPC}$. Por outro lado, quando $x_{aze,LPC} < x_{aze,HPC}$ e o arranjo é LPC-HPC, a composição de alimentação deve estar na região de $Light_{LPC}$. Já para o arranjo HPC-LPC, a composição de alimentação é restrita à região de $Heavy_{HPC}$.

No caso de um azeótropo de máximo, o azeótropo tende a se formar na base das colunas, onde as temperaturas são mais elevadas. Nesse contexto, as correntes de produtos puros correspondem aos fluxos de destilados, enquanto as correntes de base das colunas são as correntes de reciclo, conforme mostrado na Figura 2.1b. Essas correntes de reciclo possuem composições próximas às composições dos azeótropos nas respectivas pressões das colunas a montante.

A Figura 2.4 apresenta as curvas dos diagramas T-xy para um azeótropo de máximo, e que também foi dividido nas regiões de *Heavy* e *Light*. Portanto, no caso de um arranjo LPC-

HPC, a composição de alimentação deve ser menor do que a composição do azeótropo na pressão da LPC, ou seja, deve estar na região $Heavy_{LPC}$. Nesse sistema, o componente menos volátil é obtido no destilado da LPC, enquanto o componente mais volátil é obtido no destilado da HPC. Por outro lado, a configuração HPC-LPC requer uma composição de alimentação na região $Light_{LPC}$. Quando a composição de alimentação está entre os azeótropos, ambos os arranjos são viáveis.

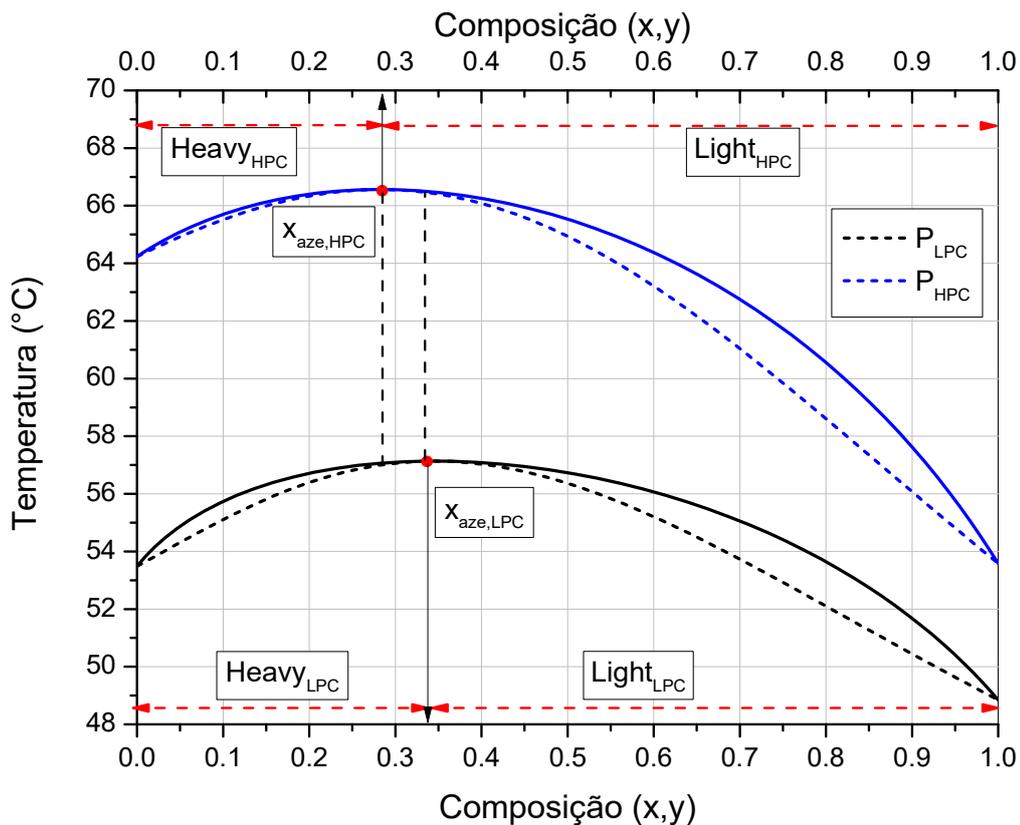


Figura 2.4 – Diagramas T-xy para uma mistura com azeótropo de máximo.

A diferença entre as pressões de operação das colunas resulta em uma diferença significativa entre os perfis de temperatura das colunas, conforme mostrado na Figura 2.3 e Figura 2.4. Essa diferença de temperatura torna possível a realização de várias formas de integração energética, permitindo a redução do consumo de vapor e, conseqüentemente, emissão de dióxido de carbono. A integração térmica que utiliza o *overhead* da HPC para fornecer energia para a LPC, conforme mostrado na Figura 2.5, é a que possibilita a maior economia energética.

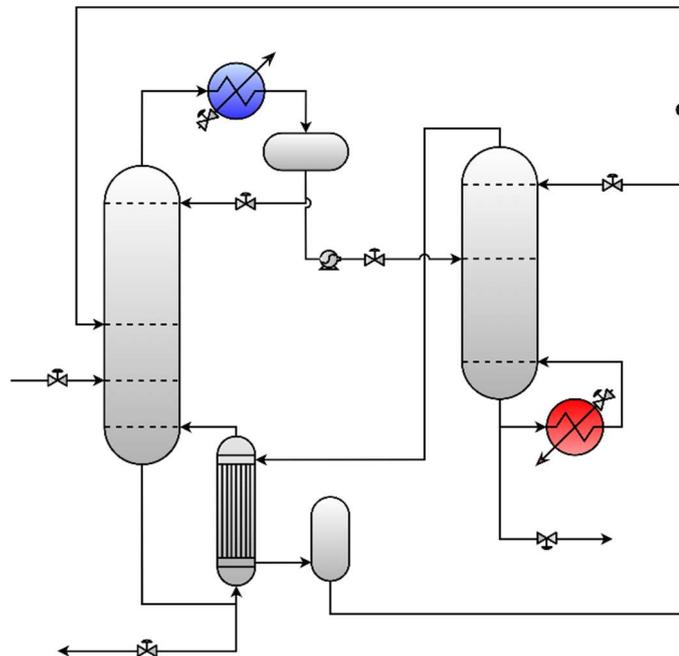


Figura 2.5 – Esquema de uma FHIPSD.

2.3 Revisão da Literatura de PSD

Devido à sua versatilidade, a PSD tem sido amplamente estudada e aplicada na indústria. Entre suas características estão a não utilização de solventes, um terceiro componente, o menor impacto ambiental e a economia de energia por meio da integração térmica (LIANG et al., 2017). Segundo LIANG et al. (2017), que realizaram uma revisão da literatura de PSD, o primeiro trabalho a aplicar o efeito da pressão em misturas azeotrópicas para processos de destilação azeotrópica foi realizado por LEWIS (1928).

Na patente concedida a Warren K. Lewis em julho de 1928, é proposto que componentes puros de misturas azeotrópicas sejam obtidos por meio de sucessivas destilações em condições de pressão reguladas. LEWIS (1928) propõe que o processo de desidratação do álcool etílico para obtenção de álcool anidro seja realizado em duas colunas, sendo a segunda coluna operando com pressão reduzida e alimentada pelo destilado da primeira coluna. O etanol puro é obtido como produto de base da segunda coluna. Portanto, a proposta de LEWIS (1928) é semelhante à utilizada na PSD, embora não aborde o uso de reciclo em sua proposta.

Em 1936, Babcock propôs um processo de separação para uma mistura azeotrópica de dimetilamina e trimetilamina, utilizando duas colunas operando em pressões distintas, onde o destilado da segunda coluna é alimentado à primeira, criando o reciclo do processo. Assim, o layout proposto por BABCOCK (1936) é o mesmo que hoje conhecemos como *pressure swing distillation*.

PRESSON, WU e SOCKELL (1982) propuseram um processo contínuo para a purificação de acetonitrila bruta, que é um subproduto do processo de produção de acrilonitrila, e possui uma composição mássica de 52% de MeCN, 43,6% de H₂O e impurezas residuais. A proposta consiste em uma etapa preliminar para a remoção das impurezas, seguida por uma segunda etapa para a separação de MeCN e H₂O. A segunda etapa envolve o uso de duas colunas operando em diferentes pressões, especificamente 3,4 psia e 50 psia. Essa patente representa o primeiro registro encontrado na literatura consultada sobre o uso de PSD para a separação de MeCN-H₂O.

O avanço científico dos estudos teóricos e experimentais da termodinâmica de equilíbrio possibilitou o desenvolvimento de modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases, como o modelo de Wilson (WILSON, 1964), o modelo NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e o modelo UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), capazes de representar adequadamente os desvios da idealidade que ocorrem nos azeótropos. Ao mesmo tempo, o surgimento da computação e o aumento da capacidade de cálculo permitiram a solução de modelos computacionais e a realização de simulações numéricas representativas por meio de simuladores de processos. Como resultado, há uma vasta literatura sobre modelagem e simulação de processos de destilação. No entanto, o mesmo não pode ser dito em relação à PSD.

Um dos primeiros trabalhos de modelagem e simulação de PSD foi realizado por (ABU-EISHAH; LUYBEN, 1985). Nesse trabalho, os autores propuseram um "design ótimo" para a separação de Tetraidrofurano (THF)-H₂O, com o objetivo de minimizar o consumo de energia, além do desenvolvimento e avaliação quantitativa do sistema de controle. O layout proposto incluía a integração térmica do condensado da HPC e do *rebolier* da LPC, resultando em uma redução do consumo energético. Além disso, a LPC também contava com um *reboiler* auxiliar. Posteriormente, no trabalho de (LUYBEN, 2018b), utilizando programação não linear, o autor encontrou um design ainda mais eficiente do que o proposto em 1985.

CHANG e SHIH (1989) conduziram uma comparação econômica entre a PSD e a destilação azeotrópica heterogênea, utilizando n-pentano como solvente, por meio de simulações no software Aspen PlusTM. Os autores concluíram que não há vantagens técnicas ou econômicas significativas entre os dois processos. No entanto, é importante ressaltar que nenhum processo de otimização de design foi realizado, o que poderia permitir uma comparação mais precisa e adequada.

O processo de PSD possui uma limitação quando se trata da separação de misturas com azeótropos que são sensíveis à variação de pressão. Reconhecendo essa limitação, KNAPP e

DOHERTY (1992) avaliaram um novo processo de PSD, no qual um solvente é adicionado para tornar o azeótropo sensível à variação de pressão. Esse trabalho expande as possibilidades de aplicação da PSD para a separação de misturas que anteriormente não seriam viáveis. No entanto, é importante destacar que a adição de solvente e a necessidade de recirculação são pontos de atenção nessa abordagem.

FRANK (1997) expressou preocupações em relação aos custos e à geração de resíduos associados à recirculação de solventes, e identificou a PSD como uma solução para mitigar essas preocupações. Seu trabalho consiste em uma revisão dos processos de destilação que exploram a variação do azeótropo com a pressão, com foco na separação de azeótropos de mínimo.

No mesmo ano, HORWITZ (1997) explorou a importância do balanço de massa na otimização energética do processo de PSD. Por meio do balanço de massa local das colunas, é possível avaliar como a composição do azeótropo afeta a vazão de recirculação. É esperado que quanto maior a massa circulante no processo, maiores sejam as cargas energéticas nos *reboilers* e o tamanho dos equipamentos, o que resulta em um maior custo de investimento.

HAMAD e DUNN (2002) conduziram um estudo de otimização energética de uma PSD, utilizando conceitos de integração energética local e global. Nesse trabalho, os autores alcançaram uma redução de 60% na energia necessária para o processo. No entanto, um questionamento não explorado pelos autores é o impacto que o uso da integração térmica pode ter na capacidade de controle e na dinâmica do processo.

A destilação extrativa e a PSD são processos típicos de separação de misturas azeotrópicas, nos quais ambos os processos podem ser capazes de alcançar a separação desejada. Com base nisso, MUÑOZ et al. (2006) realizaram a modelagem do processo de separação de uma mistura de álcool isobutílico e acetato de isobutil, utilizando tanto a PSD quanto a destilação extrativa, empregando o propanoato de butila como solvente. Após a etapa de otimização em ambos os processos, os autores concluíram que a PSD é mais economicamente atrativa do que a destilação extrativa para esse sistema.

Outros trabalhos da literatura também realizaram comparações entre PSD e destilação extrativa para diferentes misturas azeotrópicas. LUYBEN (2008a) estudou a separação de acetona-metanol, LLADOSA, MONTÓN e BURGNET (2011) abordaram a separação de éter dipropílico-propanol, LUYBEN (2013) investigou a separação de acetona-clorofórmio, LUO et al. (2014) analisaram a separação de álcool isopropílico-éter diisopropílico, e WANG et al. (2015) exploraram a separação de THF-etanol.

Uma outra linha de estudo explorada na literatura é a dinâmica e controle da PSD. O trabalho de ABU-EISHAH e LUYBEN, (1985) foi uma das primeiras referências encontradas sobre trabalhos em regime transiente para a PSD. Nesse trabalho, o controle de pressão da LPC é realizado por meio da adição ou remoção de inerte no vaso do condensador, através de um sistema de *vent*. A pressão da HPC é controlada pela vazão do líquido condensado no topo da coluna. A temperatura do prato sensível de cada coluna é controlada pela respectiva vazão de vapor. Além disso, é utilizado um controle de razão constante para a razão de refluxo de cada coluna.

A dinâmica e o controle de PSD apresentam uma complexidade adicional, especialmente nos casos em que ocorre integração térmica total. Nesses casos, há a redução de um grau de liberdade, uma vez que o calor adicionado no *reboiler* de uma das colunas é igual ao calor removido no condensador da outra coluna. Uma solução para essa perda do grau de liberdade é a inclusão de um *reboiler* auxiliar. CHIEN e LUYBEN (2010) apresentam em seu livro uma discussão abrangente sobre esse aspecto para sistemas azeotrópicos binários, enquanto LUYBEN (2008b) oferece uma explanação mais sucinta.

Em LUYBEN (2008b), foi realizado um estudo da capacidade de controle da PSD em diferentes configurações: integração total, integração parcial (com *reboiler* auxiliar) e sem integração do *reboiler* e condensado. Na configuração sem integração, cada coluna tinha sua pressão controlada pelo calor removido no condensador; nos casos com integração, a pressão da HPC não era controlada. O autor recomendou um controle de temperatura da LPC manipulando a razão entre a carga térmica do *reboiler* da HPC e a vazão molar de alimentação para a integração total. Por fim, o autor demonstrou que o controle de temperatura para o caso com integração total precisa ser compensado devido à falta de controle da pressão.

No trabalho de YU, WANG e XU (2012), foram propostas várias estruturas de controle para a PSD com integração total. Na estrutura básica de controle, com a temperatura do prato sensível fixa, não foi possível manter as especificações do produto para grandes distúrbios; assim, tornou-se necessário incluir um controle de temperatura com compensador de pressão. Esse trabalho reforça a ideia da utilização de um compensador de pressão no controle da temperatura para manter as especificações do produto, mas a pressão da HPC continua variando de acordo com as condições operacionais.

Em LUO et al. (2014), foi avaliada a efetividade do sistema de controle de uma PSD com integração total em comparação com o processo de destilação extrativa. Mais uma vez, não é proposto um controle de pressão para a HPC; em vez disso, a pressão da HPC varia

livremente com as condições operacionais. Para melhorar o controle da composição dos produtos, é utilizado um controle de temperatura com compensador de pressão. Os autores concluem que a estrutura de controle da PSD apresentou menores offsets, exceto para distúrbios na vazão de alimentação. No entanto, a falta de uma análise quantitativa, utilizando, por exemplo, a integral do erro absoluto, não permite quantificar qual estrutura de controle apresentou melhores resultados.

Explorando as possibilidades de design em busca do aumento da eficiência econômica e energética, WANG et al. (2018) propuseram a inclusão de uma retirada lateral da HPC que é utilizada para alimentar a LPC. Além disso, buscando meios de aumentar a eficiência energética do PSD, LUYBEN (2018a) estudou a dinâmica e o controle do processo de PSD com recompressão de vapor nas duas colunas. O estudo mostrou que essa medida aumenta o custo de investimento em 73% e diminui o consumo de energia em 48%. A inclusão dos compressores adiciona um grau de liberdade para cada coluna, permitindo o controle das respectivas pressões por meio da manipulação da potência do compressor, não sendo necessário utilizar o controle de temperatura com compensador de pressão.

ZHANG et al. (2020) estudou a dinâmica e o controle dessa configuração proposta por WANG et al. (2018) para azeótropos de máximo e mínimo. ZHANG et al. (2020) avalia 4 estruturas de controle para o azeótropo de mínimo e 3 para o azeótropo de máximo. Em todas as estruturas de controle, as pressões das colunas são controladas pela remoção de calor nos condensadores, pois nos casos estudados, o *reboiler* da LPC não é capaz de condensar todo o overhead da HPC, sendo necessário um condensador auxiliar.

A flutuação de pressão na HPC torna a dinâmica e o controle ainda mais desafiadores, pois a pressão exerce influência na volatilidade e na temperatura de saturação (LUYBEN, 2014). Uma abordagem para mitigar o impacto das flutuações de pressão na composição do produto é implementar um controle direto das composições do produto e utilizar o controle em cascata para ajustar os pontos de ajuste do controlador de temperatura. Essa estratégia, conforme demonstrado no estudo de SHAN et al. (2021), oferece uma solução potencial; no entanto, ela é limitada pelo requisito de medições de composição em tempo real. Uma estratégia de controle inteligente com base em redes neurais de retropropagação é proposta por SUN et al. (2023) para o controle da composição do produto em processos de PSD, visando superar o desafio da medição em tempo real da composição. No entanto, deve-se observar que o requisito de dados de treinamento para a rede neural ainda pode representar um fator limitante.

2.4 Separação de MeCN-H₂O por PSD

Acetonitrila bruta, obtida em plantas de acrilonitrila, é composta por uma mistura de MeCN, H₂O e impurezas. Uma composição típica da acetonitrila bruta contém 52% de MeCN, 43,6% de H₂O, 2,5% de HCN, 0,5% de acrilonitrila e o restante de impurezas orgânicas PRESSON, WU e SOCKELL (1982). No trabalho de LIANG et al. (2014) a composição mássica da acetonitrila bruta é 36% (20%mol) de MeCN e 64% (80%mol) de H₂O. Portanto, de forma simplificada, para obtenção de MeCN com alta pureza é necessário a separação da MeCN da H₂O.

Infelizmente, estudos sobre o processo de separação de MeCN-H₂O por PSD não são muito explorados na literatura. As primeiras referências encontradas na literatura foram os trabalhos de REPKE et al. (2004a) e REPKE, KLEIN e FORNER (2004), nos quais os autores utilizaram os perfis de temperatura de uma planta piloto para validar a simulação. Em seguida, por meio de simulações, avaliaram duas estruturas de controle (PSD com integração total e parcial) para lidar com distúrbios na composição.

Em REPKE, FORNER e KLEIN, 2005), os autores detalham melhor as estruturas de controle apresentadas nos trabalhos anteriores (REPKE et al., 2004a) e (REPKE; KLEIN; FORNER, 2004). Neste trabalho, os autores também relatam que o distúrbio na alimentação provoca o aumento da carga térmica na HPC e, conseqüentemente, uma elevação da pressão de 3,02 bar para 3,46 bar. A falta de um controle de pressão eleva os custos de investimento, uma vez que o casco da coluna deve ter uma espessura maior para suportar o aumento da pressão, e aumenta o risco de operação, pois alguns equipamentos podem não resistir ao incremento da pressão. No mesmo ano, em (REPKE; KLEIN, 2005), foi realizada a análise da separação de MeCN-H₂O usando PSD em batelada e PSD com integração total. Mais informações sobre o processo para a separação de MeCN-H₂O via PSD podem ser encontradas em (REPKE et al., 2007) e (KLEIN; REPKE, 2009).

Outros trabalhos envolvendo o processo de separação de MeCN-H₂O por meio de PSD são encontrados na literatura. No entanto, esses trabalhos estão em regime estacionário e não avaliam a dinâmica e o controle do processo.

HUANG et al. (2008) estudaram o efeito econômico da troca de calor entre as seções de retificação da HPC com a seção de *stripping* da LPC. Esse tipo de integração térmica entre as colunas do processo de PSD também foi estudado por (MATSUDA et al., 2011).

KIM et al. (2013) realizaram a otimização da razão de refluxo e estágios de alimentação de forma a obter o menor consumo total de energia nos *reboilers*. HUANG et al. (2016) realizaram simulações para estudar a influência da razão de refluxo, estágios de alimentação e

vazão de destilado nas cargas térmicas e na composição de acetonitrila, com o objetivo de encontrar o design de menor consumo total de energia.

Por fim, LI et al. (2019) apresentam um procedimento iterativo de otimização de design, tendo como função objetivo o custo anual total, e como variáveis manipuladas o número de estágios, razão de refluxo e estágio de alimentação.

Capítulo 3

Modelagem e Simulação do Processo

3.1 Descrição do Processo

No trabalho de LI et al. (2019) é proposto as condições ótimas de um design de um processo de separação de MeCN-H₂O utilizando PSD com integração total. O processo avaliado é uma planta com capacidade para processar 100 kmol/h de alimentação com uma composição de 25%mol de MeCN e 75%mol de H₂O. A condição operacional e o design ótimo encontrado por LI et al. (2019) foi utilizado como base para a modelagem do presente trabalho.

Conforme mostrado da Figura 3.1, a corrente de alimentação do processo é inserida no estágio de número 20 da LPC, que apresenta um total de 23 estágios e opera com uma pressão de 1 atm no primeiro estágio. A HPC dispõe de 17 estágios com a o destilado da LPC sendo alimentado no estágio 9 e tendo como pressão de operação no primeiro estágio o valor de 4 atm. O destilado da HPC retorna para a LPC coluna sendo alimentado no estágio 16.

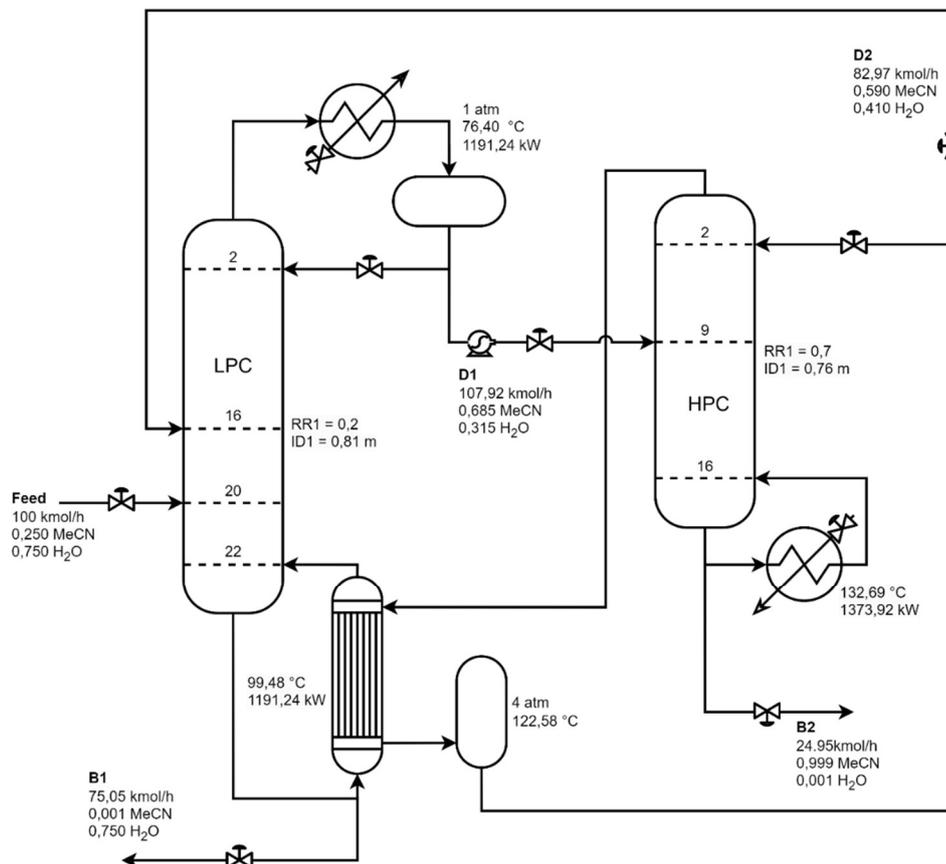


Figura 3.1 – Design ótimo proposto por (LI et al., 2019b).

As duas técnicas propostas para retomada de um dos graus de liberdade perdidos, devido ao acoplamento do *reboiler*/condensador, são a utilização de *hot-vapor bypass* (HVB) e o *reboiler*/condensador parcialmente alagado (RCPA). Ambas as técnicas podem ser utilizadas

para conseguir controlar a pressão de HPC, através da manipulação indireta da carga térmica do *reboiler*/condensador.

Devido ao acoplamento total entre condensador e *reboiler*, a manipulação do fluido de resfriamento do condensado da HPC não é possível. Nesse caso, é necessária outra abordagem para controlar a pressão, como a estratégia de HVB. De acordo com KISTER e HANSON (2015), o HVB é empregado em condensadores montados no nível do solo é um dos mais populares para grandes condensadores de água de resfriamento. Por esse motivo, é amplamente utilizado em condensadores inundados.

Para controlar a pressão usando o HVB, o vapor do topo é dividido em duas correntes. A primeira flui para o condensador, onde o vapor é sub-resfriado. A outra corrente vai diretamente para o vaso de refluxo, conforme mostrado na Figura 3.2a.

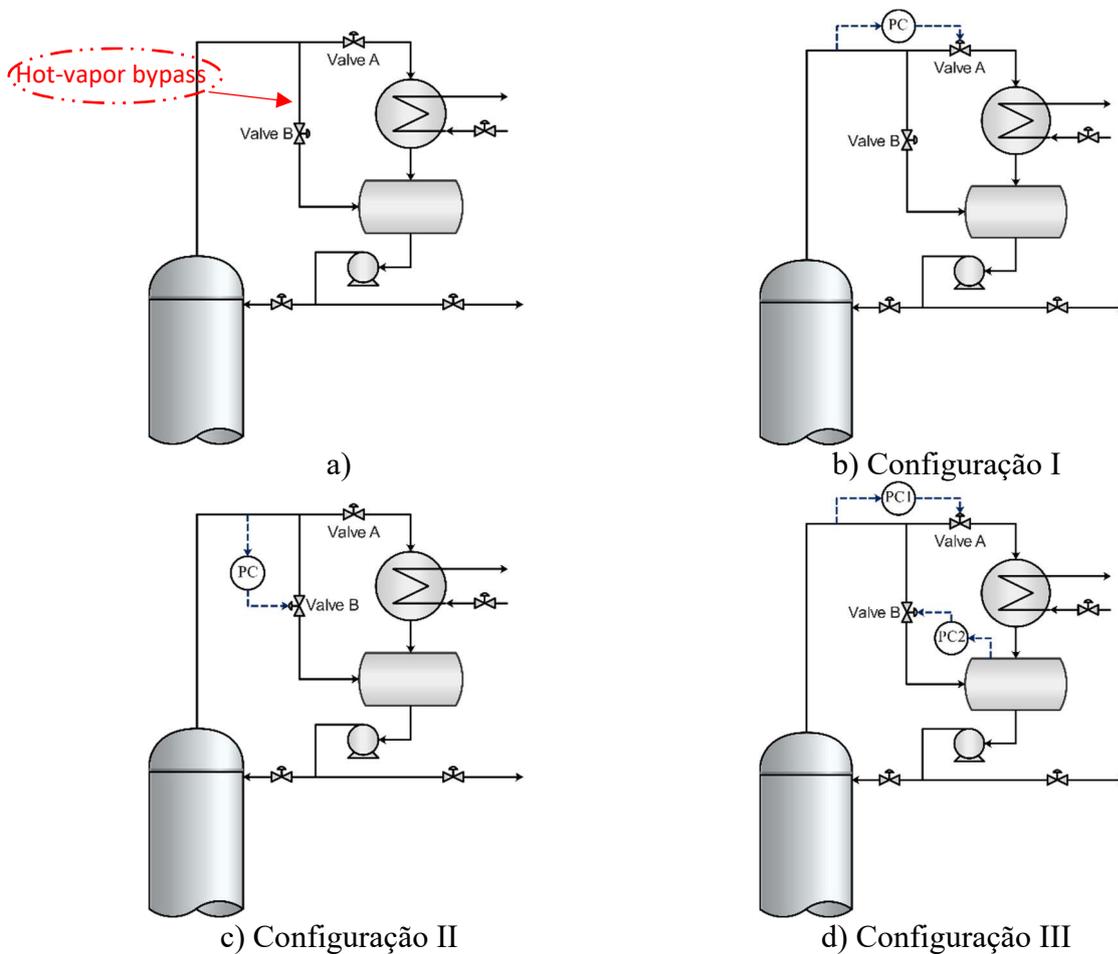


Figura 3.2 – Configurações de *hot-vapor bypass*.

Na configuração I (Figura 3.2b), o elemento de controle é a válvula A, que se abre quando a pressão da coluna aumenta, permitindo que mais vapor seja direcionado para o

condensador, promovendo um aumento na relação entre o vapor condensado e o vapor desviado; mais vapor condensado reduz a temperatura e, conseqüentemente, a pressão. Na configuração II (Figura 3.2c), o elemento de controle é a válvula B e, quando a pressão da coluna aumenta, ela se fecha para direcionar mais vapor para o condensador. Por fim, na configuração III (Figura 3.2d), é utilizada um duplo controle de pressão, manipulando as válvulas A e B para obter um efeito combinado na relação entre o vapor condensado e o vapor desviado.

Para os casos em que a pressão da coluna diminui, o comportamento das válvulas é invertido. Na Configuração I, a válvula A é fechada; na Configuração II, a válvula B é aberta; e na Configuração III, temos o efeito combinado da manipulação das válvulas A e B.

LUYBEN (2006a) estudou algumas estruturas de controle para controlar a pressão em uma coluna de destilação com condensador resfriado a ar. O autor concluiu que a configuração de HVB mostrada na Figura 3.2d oferece um controle de pressão efetivo. CIANNELLA et al. (2018) avaliaram três estratégias (Figura 3.2a, Figura 3.2b, Figura 2c, Figura 3.2d que podem ser aplicadas a FHIPSD. Os autores mostraram que a configuração II apresentou o melhor desempenho em termos de controle de pressão.

A ideia para um RCPA é baseada no trabalho de LUYBEN (2017), que considerou apenas o condensador de uma única coluna de destilação, e cujo principal objetivo foi apresentar uma maneira de simular um condensador parcialmente alagado em simuladores comerciais, em especial no Aspen Plus Dynamics™. No estudo, o autor também avaliou a utilização da manipulação do nível no condensador como uma forma de controlar a área de troca térmica e, conseqüentemente, o calor removido no condensador para controlar a pressão da coluna.

No RCPA, parte da área de troca térmica fica preenchida com líquido e o restante da área fica disponível para condensação do overhead, conforme mostra a Figura 3.3. O nível no trocador de calor e no vaso de refluxo são igualados por um sistema de vasos comunicantes. Portanto, uma modificação no nível do vaso de refluxo resulta em alteração na área disponível para condensação.

A Figura 3.3a mostra as premissas da condição estacionária do processo: é considerado o vaso de refluxo em 50% e a área de troca térmica disponível é equivalente a 75% da área total do trocador de calor. A Figura 3.3b é o caso limite onde o vaso de refluxo está completamente cheio e, nesse caso, a área de troca térmica disponível para condensação no trocador de valor é equivalente a 25% da área total. O cenário mostrado na Figura 3.3c é o caso em que o nível do vaso está na altura da interligação (25%) entre o vaso e o trocador de calor; nesse cenário, toda

a área de troca térmica do trocador de calor está disponível para condensação. Na Figura 3.3d, o nível do vaso está abaixo da interligação ($< 25\%$) e a área disponível para condensação também é igual à área total do trocador de calor. Esses valores foram adotados de modo a evitar esvaziamento do vaso de refluxo e perda de 100% área de troca térmica.

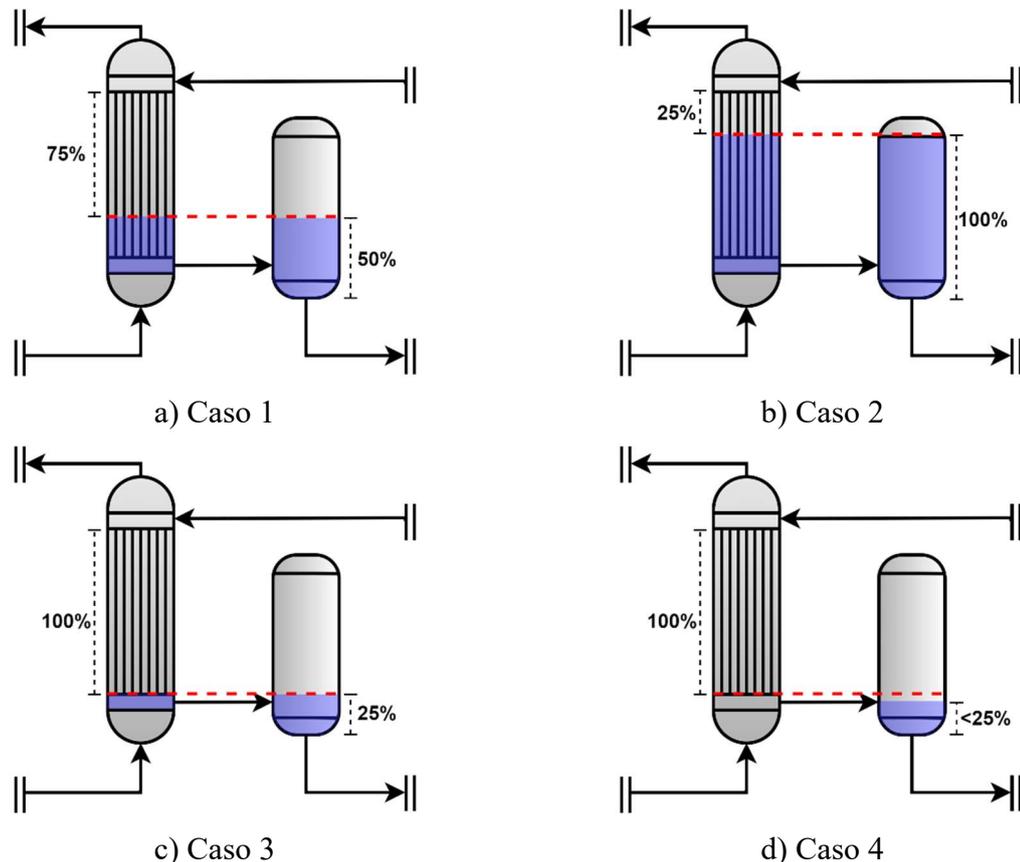


Figura 3.3 – Nível do vaso de refluxo: a) 50%; b) cheio; c) na altura interligação; d) abaixo da interligação.

O *reboiler*/condensador pode ser um termosifão vertical com o *overhead* passando pelo casco e o líquido da LPC nos tubos. Portanto, tem-se uma disponibilidade de área de troca térmica para condensação inversamente proporcional à altura de líquido no vaso de refluxo: quanto menor o nível de líquido, maior é o comprimento dos tubos expostos e área de troca térmica. Essa relação é válida para as condições de operação dos Casos 1, 2 e 3. Para a condição apresentada no Caso 4, tem-se que área de troca térmica é sempre constante e independente do nível.

A relação matemática entre área de troca térmica e nível do vaso refluxo é obtida através de dois Casos em que são conhecidos: áreas de troca térmica e níveis do vaso de refluxo (Casos 1 e 2). A Eq.3.1 apresenta tal relação para o caso estudado. A Figura 3.4 mostra o

comportamento da área de troca térmica disponível para condensação em função do nível no vaso.

$$A_{\text{exch}}(\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}) = \begin{cases} A_{\text{exch}}^{\text{Total}}(1.25 - 0.01 \cdot \%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}) & \text{if } \%_{\text{drum}}^{\text{HPC}} > 25\% \\ A_{\text{exch}}^{\text{Total}} & \text{if } \%_{\text{drum}}^{\text{HPC}} \leq 25\% \end{cases} \quad \text{Eq.3.1}$$

onde:

A_{exch} – Área de troca térmica disponível para condensação;

$A_{\text{exch}}^{\text{Total}}$ – Área total de troca térmica do reboiler/condensador;

$\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}$ – Nível do vaso de refluxo da HPC em percentual.

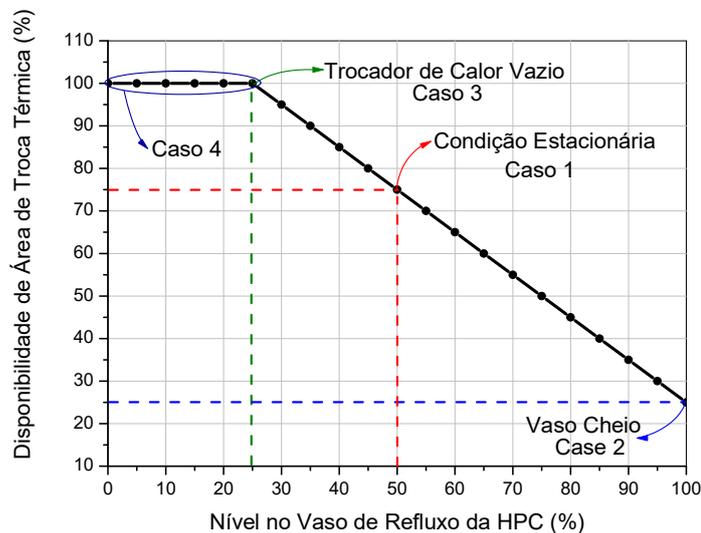


Figura 3.4 – Percentual da área de troca térmica em função do nível do vaso de refluxo da HPC.

A utilização de um RCPA permite o controle da pressão da HPC através de um controle em cascata com o controlador de nível do vaso de refluxo da HPC. O controlador de pressão modifica o setpoint do controlador de nível que altera o nível do vaso de refluxo e, consequentemente, a carga térmica no *reboiler*/condensador o que permite o controle da pressão.

É importante destacar que existe uma troca de calor entre o condensado estagnado no casco do trocador e o *boilup*; devido ao fato do líquido no casco estar estagnado, seu coeficiente global de troca térmica é muito menor que o do fluido em movimento. LUYBEN (2017) avaliou a influência de considerar esse efeito na modelagem e concluiu que esse efeito é pode ser negligenciado, e a modelagem do presente trabalho só considera a troca térmica entre o overhead e o *boilup*.

3.2 Modelo Termodinâmico

Modelos rigorosos para simulação de colunas de destilação, como a rotina RadFrac do Aspen PlusTM, utiliza os conceitos de estágios de equilíbrio ao longo da coluna. Portanto, para o sistema em estudo, foi considerado o modelo de equilíbrio de fase líquido-vapor com a não idealidade da fase líquida sendo representada pela equação de Wilson e a fase vapor sendo considerada ideal.

3.2.1 Modelo de Equilíbrio

Segundo (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011), no equilíbrio, a variação total da energia livre de Gibbs é mínima. Dessa forma, para um sistema multifásico onde a temperatura (T) e pressão (P) são as mesmas em cada fase, o equilíbrio de fase é estabelecido quando os potenciais químicos de cada fase são iguais.

Entretanto, o uso do potencial químico na quantificação do equilíbrio de fase é desencorajado. O desencorajamento se deve ao fato da não existência de valores absoluto para o potencial químico, além disso, o seu valor tende a menos infinito quando a pressão é próxima a zero (SMITH; VAN; ABBOTT, 2007).

Devido a essas desvantagens do potencial químico é utilizado a fugacidade para quantificar o equilíbrio de fase. A fugacidade possui as mesmas propriedades do potencial químico, mas não apresenta as desvantagens citadas acima. Sendo assim, o equilíbrio de fase implica na igualdade das fugacidades de cada fase.

Para o caso do equilíbrio líquido-vapor temos a igualdade abaixo, onde o termo sobrescrito indica a fase L para líquido e V para vapor e subscrito i indica o componente.

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad \text{Eq.3.2}$$

As fugacidades parciais podem ser calculadas por meio das equações abaixo.

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad \text{Eq.3.3}$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad \text{Eq.3.4}$$

Onde x_i e y_i são as frações molares do componente i na fase líquida e na fase vapor, respectivamente, já os termos $\hat{\phi}_i^L$ e $\hat{\phi}_i^V$ são os coeficientes de fugacidades das fases indicadas nos sobscritos.

O cálculo dos coeficientes de fugacidade por ser realizado pela Eq.3.5.

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left[\frac{\partial(nG/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad \text{Eq.3.5}$$

Uma outra relação, denominada de atividade, que é a razão entre a fugacidade parcial e uma fugacidade padrão (\hat{f}_i^o). Dado que a atividade é a razão entre duas fugacidades ela pode ser usada como alternativa para a fugacidade, sendo calculada por meio das seguintes equações.

$$a_i^L = \gamma_i^L x_i \quad \text{Eq.3.6}$$

$$a_i^V = \gamma_i^V y_i \quad \text{Eq.3.7}$$

Onde γ_i^L e γ_i^V são os coeficientes de atividade das respectivas fases.

No entanto, o cálculo da atividade da fase líquida é bem mais utilizado do que o cálculo da atividade fase vapor. Sendo assim, podemos obter o coeficiente de atividade da fase líquida por meio da Eq.3.8.

$$\ln(\gamma_i) = \left[\frac{\partial(nG/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad \text{Eq.3.8}$$

No caso do equilíbrio líquido-vapor é possível então expressar a igualdade das fugacidades em relação as frações molares de duas formas. O primeira denominado por procedimento $\hat{\phi}^L \hat{\phi}^V$, obtido através da igualdade das Eq.3.3 e 3.4, o segundo procedimento é $\hat{\gamma}^L \hat{\phi}^V$, obtido pela igualdade das Eq.3.4 e 3.6.

Usando os dois procedimentos citados acima é possível obter a constante de equilíbrio (K_i), que é a razão entre a fração molar da fase vapor e a fração molar da fase líquida para o componente i.

Usando o procedimento $\hat{\phi}^L \hat{\phi}^V$.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad \text{Eq.3.9}$$

Usando o procedimento $\hat{\gamma}^L \hat{\phi}^V$.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L x_i \hat{f}_i^o}{\hat{\phi}_i^V P} \quad \text{Eq.3.10}$$

Onde a fugacidade padrão \hat{f}_i^o é dado por:

$$\hat{f}_i^o = \hat{\phi}_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P v_i^L dP\right) \quad \text{Eq.3.11}$$

O termo em exponencial é o fator de correção de Poynting, para pressões próximas a pressão ambiente seu valor é igual a 1, para o caso de idealidade da fase líquida o coeficiente de fugacidade de líquido saturado ($\hat{\phi}_i^{sat}$) e o coeficiente de atividade são iguais a 1, caso a fase vapor também seja ideal o coeficiente da fugacidade da fase vapor é 1, e assim chegamos na lei de Raoult's mostrada na Eq.3.12.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad \text{Eq.3.12}$$

3.2.2 Equação de Wilson

A não idealidade do equilíbrio líquido-vapor para a mistura MeCN-H₂O pode ser representada satisfatoriamente por diferentes modelos termodinâmicos, como Wilson, NRTL e UNIQUAC (ACOSTA et al., 2002). O presente estudo utilizou o método de WILSON do Aspen PlusTM para representar o equilíbrio líquido-vapor. Esse método utiliza o procedimento $\hat{\phi}^L \hat{\phi}^V$, sendo a fase vapor considerada ideal e a fase líquida sendo representada pela equação de Wilson.

A equação para o modelo de Wilson do Aspen Plus é a seguinte:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_j A_{ij} x_j\right) - \sum_j \frac{A_{ij} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k} \quad \text{Eq.3.13}$$

Onde:

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2} \quad \text{Eq.3.13}$$

Os parâmetros de interação binária (A_{ij}, A_{ji}) são calculados pela Eq.3.13 utilizando as constantes fornecidas pelo banco de dados do Aspen PlusTM. Os valores das constantes usadas nos cálculos dos parâmetros de interação binário são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de interação binário do modelo de Wilson.

Componente i	Componente j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
MeCN	H ₂ O	-0,8487	1,0158	-386,606	-707,346

As outras constantes (c_{ij} , d_{ij} e e_{ij}) têm valores iguais a zero.

3.2.2 Avaliação do Modelo Termodinâmico

O Aspen PlusTM permite o acesso aos bancos de dados experimentais do NIST (National Institute of Standards Technology), que contêm vários dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o binário MeCN-H₂O. Para esse binário, 36 conjuntos de dados de equilíbrio estão disponíveis. Para selecionar os conjuntos a serem utilizados na avaliação do modelo termodinâmico foi utilizado o teste de consistência proposto pelo simulador, sendo selecionado os conjuntos com qualidade global (QG) superior ou igual a 0,8.

Dos 36 conjuntos apenas 6 deles atenderam o critério de qualidade global. O valor de qualidade global dos dados, o número de pontos experimentais e o tipo do experimento (isobárico ou isotérmico) são apresentados na Tabela 3.2. A coletânea desses 6 conjuntos de dados, totaliza 109 pontos experimentais com uma faixa de temperatura e pressão de 333 – 404 K e 20 – 392 kPa.

Tabela 3.2 – Informações da literatura utilizada nos dados ELV.

Fonte	QG	Nº Pontos	Experimento
(HAN, 1980)	1,00	12	Isobárico – 101,0 kPa
(ACOSTA et al., 2002)	0,96	37	Isobárico – 101,3 kPa
(LI et al., 2019a)	0,95	14	Isobárico – 101,3 kPa
(SUGI; KATAYAMA, 1978)	0,84	15	Isotérmico – 333 K
(NAGAHAMA; HIRATA, 1976)	0,83	10	Isobárico – 392,1 kPa
(ZHANG et al., 2013)	0,83	21	Isobárico – 101,3 kPa

Conforme mostrado nas Figura 3.5a, Figura 3.5b e Figura 3.5c o modelo termodinâmico utilizado apresenta uma boa aderência aos dados experimentais nas condições de temperatura, pressão e composição avaliada. Os melhores ajustes conforme mostrados das Figura 3.5a e Figura 3.5b foram obtidos para temperatura e pressão, respectivamente, com R² muito próximos 1. Para o constante de equilíbrio (K) da MeCN, Figura 3.5c, o valor de R² foi de 0,9536 que também indica uma boa aderência aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

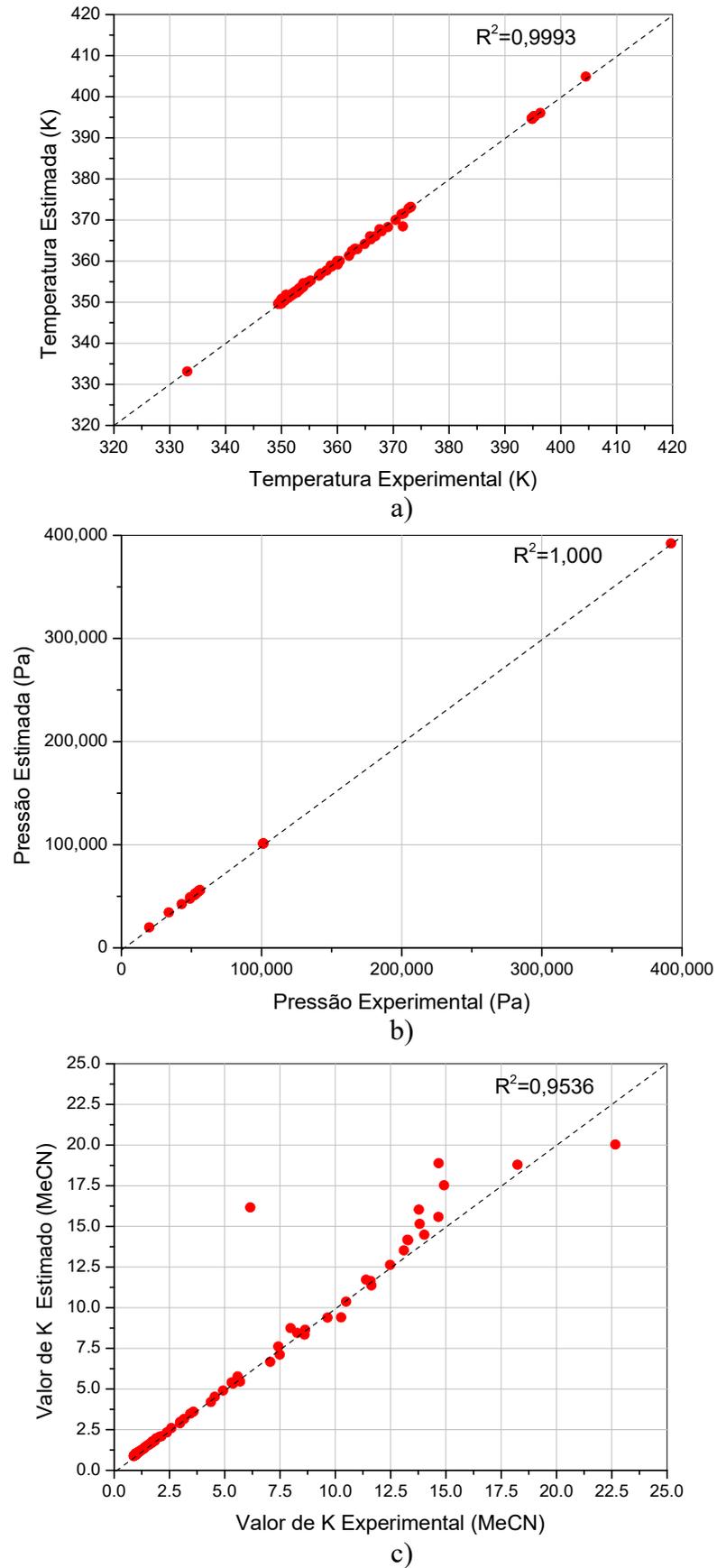


Figura 3.5 – Dados experimentais e estimados para: a) Temperatura; b) Pressão e c) valor de K.

3.3 Modelagem de Processo

O Aspen Plus™ é um software de processo de engenharia química em larga escala, baseado em simulação de engenharia química em estado estacionário, otimização, análise de sensibilidade e avaliação econômica, fornecendo um conjunto de modelos de operações unitárias para vários processos (HUANG et al., 2016). Portanto, para simular o processo em regime estacionário foi utilizado o simulador comercial Aspen Plus™.

3.3.1 Regime Estacionário

Ambas as colunas foram modeladas utilizando a rotina RadFrac. LPC foi modelada sem *reboiler* e HPC sem condensador, isso reduz um grau de liberdade em cada uma das colunas. Nas colunas foi alterado o algoritmo de convergência para “*strongly non-ideal liquid*”, o que melhorou significativamente a convergência do modelo. Esse algoritmo é uma variação do método *inside-out* padrão de resolução utilizado na rotina RadFrac.

Devido ao desacoplamento do condensador da LPC, é necessário a inclusão do bloco Flash2 para modelar o vaso de refluxo da LPC. Sendo configurado como adiabático e queda de pressão igual a zero.

Bombas e válvulas foram inseridas na simulação de forma a simular incrementos e redução de pressão para geração da força motriz dos fluxos durante a simulação no regime transiente. O delta de pressão desses equipamentos foi configurado de forma a evitar a saturação das válvulas e as colunas foram configuradas com uma perda de carga de 0.0068 atm por estágio (LUYBEN, 2006b).

O *reboiler*/condensador é simulado utilizando o bloco HeatX. Para o caso do modelo com HVB, foram especificado o grau de sub-resfriamento e o coeficiente global de troca térmica constante de 850 W/(m².K) (LUYBEN, 2008b). Para o *reboiler*/condensador parcialmente alagado foi especificado como condensação total e coeficiente global de troca térmica constante de 568 W/(m².K) (LUYBEN, 2017).

Para o caso com *hot-vapor by-pass*, a fração da vazão do *overhead* da HPC que é desviada do *reboiler*/condensador é função do grau de sub-resfriamento. Portanto, foi realizada uma análise de sensibilidade para determinar o valor da fração de *bypass*. Nessa análise de sensibilidade, a carga térmica do *reboiler*/condensador é mantido constante para garantir as condições de projeto. Isso é possível por meio do ajuste da vazão de HVB para cada grau de sub-resfriamento.

Quando a vazão de HVB aumenta, menos vapor vai para o *reboiler*/condensador, e sendo a carga térmica é constante tem-se o aumento do grau de sub-resfriamento. Nesse caso,

o numerador e o denominador da diferença de temperatura média logarítmica aumentam, mas o denominador muda de forma logarítmica. Para manter um valor constante da carga térmica, a área de troca térmica tem que ser maior. Portanto, é necessária uma área de troca térmica maior. Esse comportamento é mostrado na Figura 3.6.

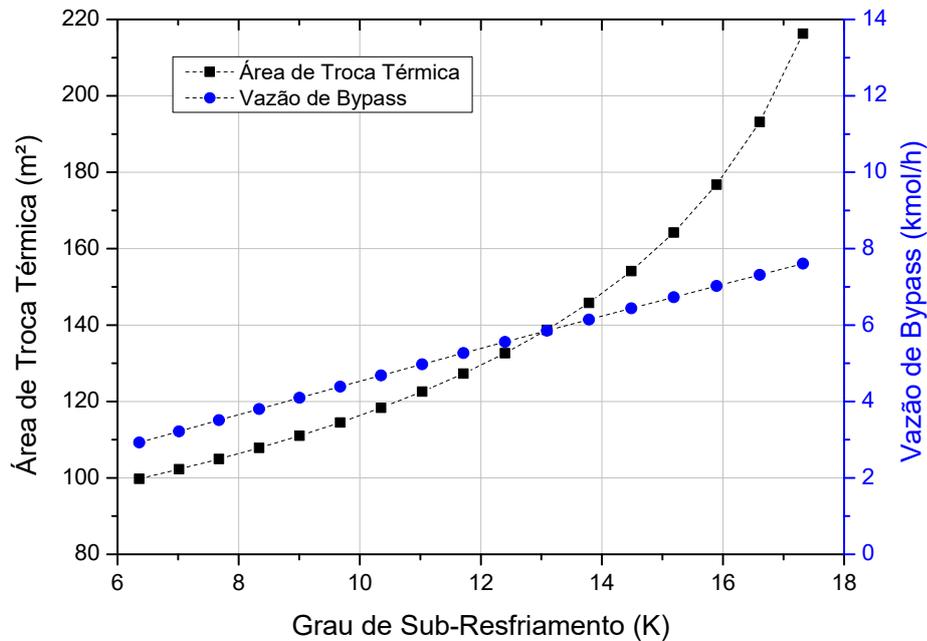
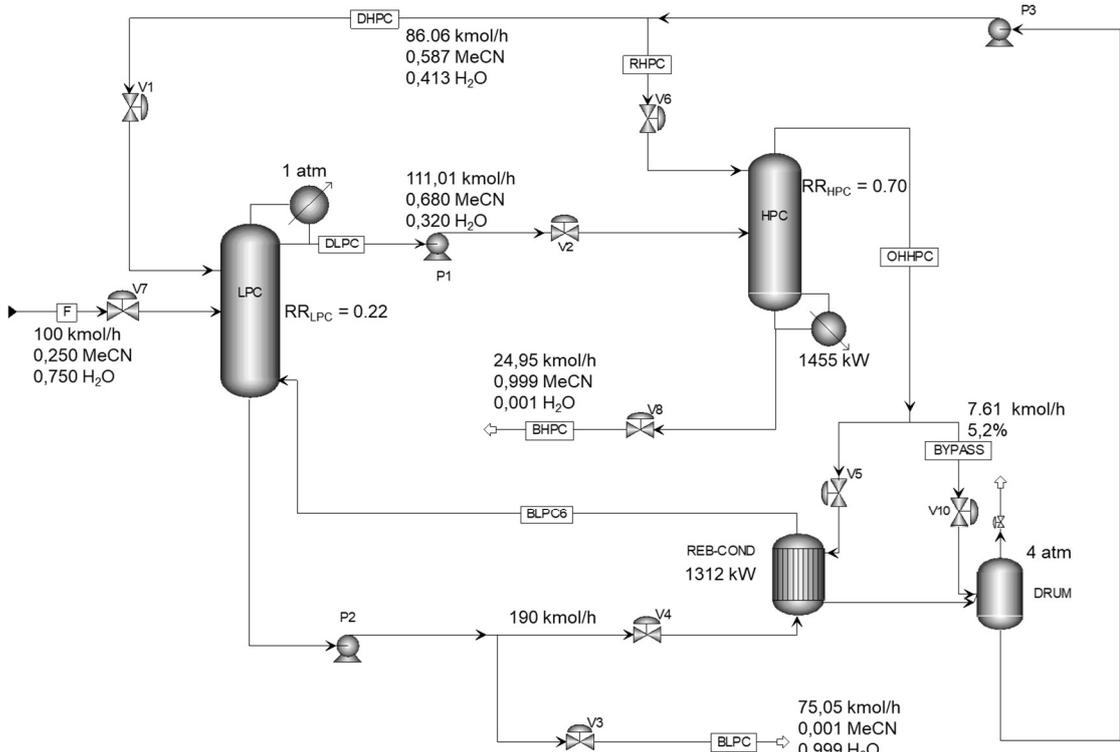


Figura 3.6 –Análise de sensibilidade do grau de sub-resfriamento.

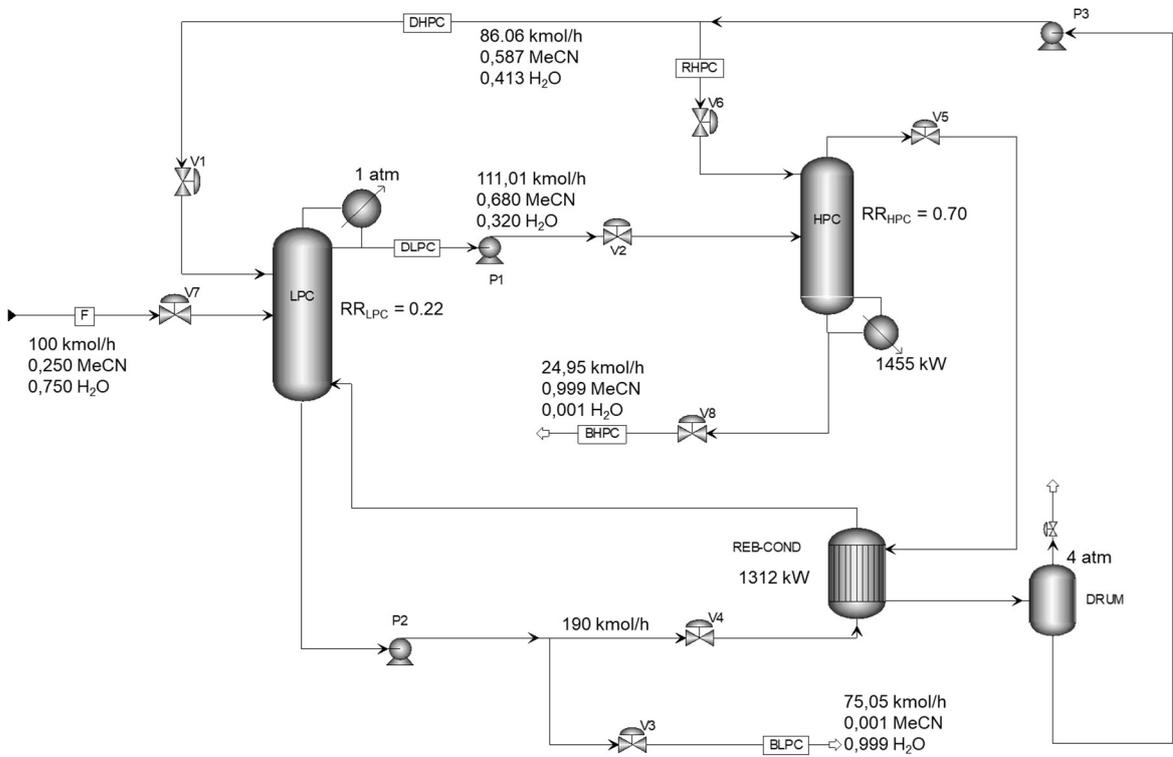
Foi selecionada a condição de maior grau de sub-resfriamento possível (17,34 K), pois a mesma permite um maior valor de vazão de HVB. Uma maior vazão de bypass deve promover uma maior capacidade de manipulação para o controle. Conseqüentemente, uma maior área de troca térmica é necessária e o valor obtido para o grau de sub-resfriamento especificado foi de 217,05 m².

Para a simulação com o RCPA, a área obtida na em regime estacionário é a área de troca térmica disponível em um cenário onde o nível do vaso de refluxo da LPC é de 50% (Caso 1). A área obtida no regime estacionário foi 121.8 m² e esse valor é equivalente a 75% da área total do trocador de calor. Portanto, a área total do *reboiler*/condensador é de aproximadamente 162.4 m².

Os fluxogramas implementados para a simulação com HVB e para o reboiler/condensador parcialmente alagado são apresentados nas Figura 3.7a e Figura 3.7b, respectivamente.



a)



b)

Figura 3.7 – Fluxograma implementados a) HVB e b) RCPA.

Ainda em regime estacionário, foi realizado um estudo para definir os estágios sensíveis das colunas. Esse é o primeiro passo para implementação de um controle de composição por inferência de temperatura. LUYBEN (2006b) apresenta algumas técnicas para definir os estágios sensíveis.

Para a LPC, foi utilizada a técnica do critério de inclinação do perfil de temperatura, onde o estágio com a maior inclinação é definido como estágio sensível. Esta técnica foi escolhida devido à sua simplicidade e, também, à dificuldade de aplicação de outras técnicas nessa coluna devido à existência do acoplamento do *reboiler*/condensador. A Figura 3.8 mostra que, através do critério de inclinação, é possível eleger o estágio 22 como o estágio sensível do LPC.

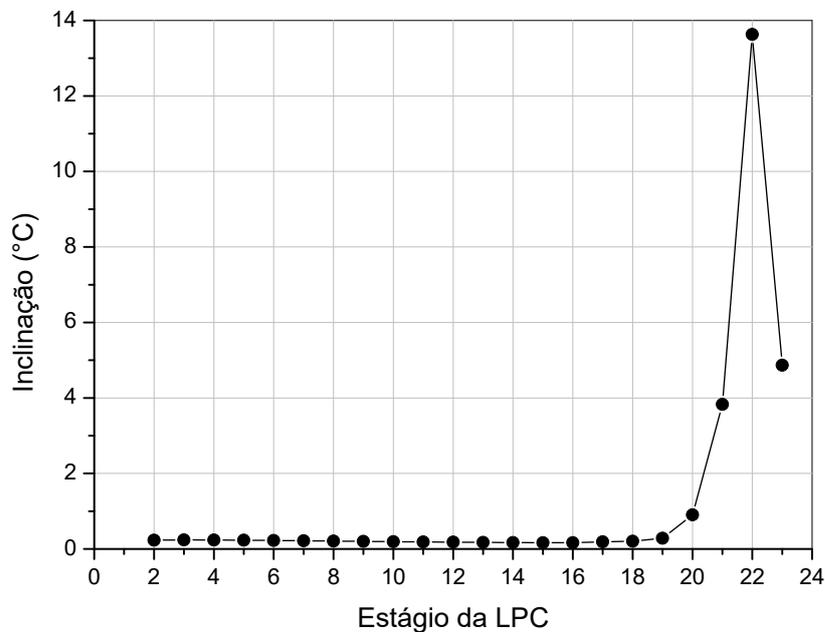


Figura 3.8 – Inclinação do perfil de temperatura da LPC.

Para a HPC, o critério de sensibilidade foi utilizado para determinar o estágio sensível. De acordo com esta técnica, o estágio selecionado deve apresentar a maior variação de temperatura para uma pequena variação ($\pm 0,1\%$) da variável manipulada. A Figura 3.9 mostra que o estágio 13 é o estágio mais sensível para a carga térmica. Além disso, o estágio 13 também foi o estágio sensível pelo critério de inclinação.

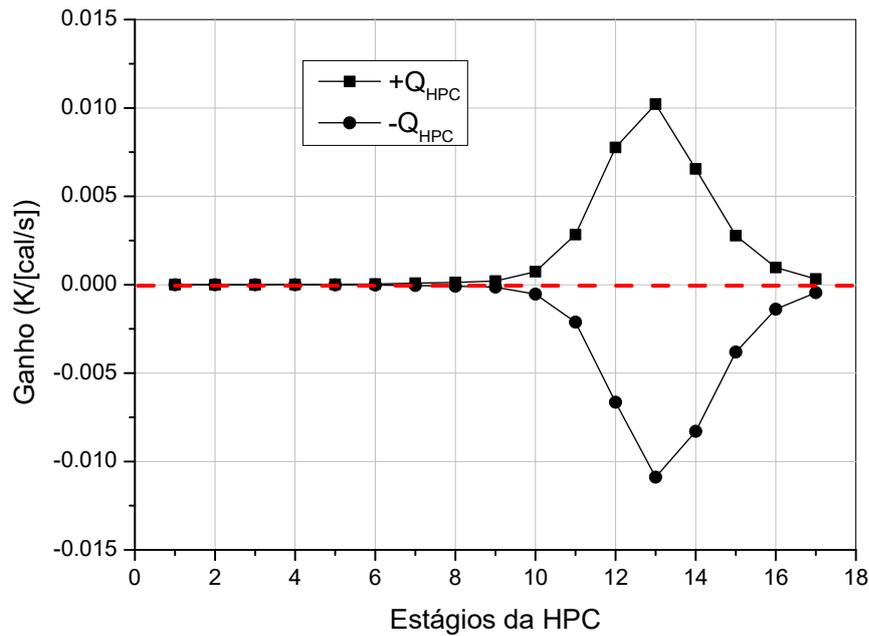


Figura 3.9 – Critério de sensibilidade da carga térmica da HPC.

3.3.2 Regime Transiente

Para exportar a simulação do regime estacionário para o transiente é necessário definir as dimensões dos vasos e colunas. Os diâmetros das colunas foram calculados utilizando o *Column Internal/Interactive Sizing* do Aspen Plus™. Para determinar o comprimento e o diâmetro dos vasos de refluxo e *sumps* foi utilizado um *holdup* de 5 minutos para um vaso 50% cheio (LUYBEN, 2006b). Os valores obtidos no dimensionamento são apresentados nas Tabela 3.3 e Tabela 3.4 para a LPC e HPC, respectivamente.

Tabela 3.3 – Dados de dimensionamento dos equipamentos da LPC.

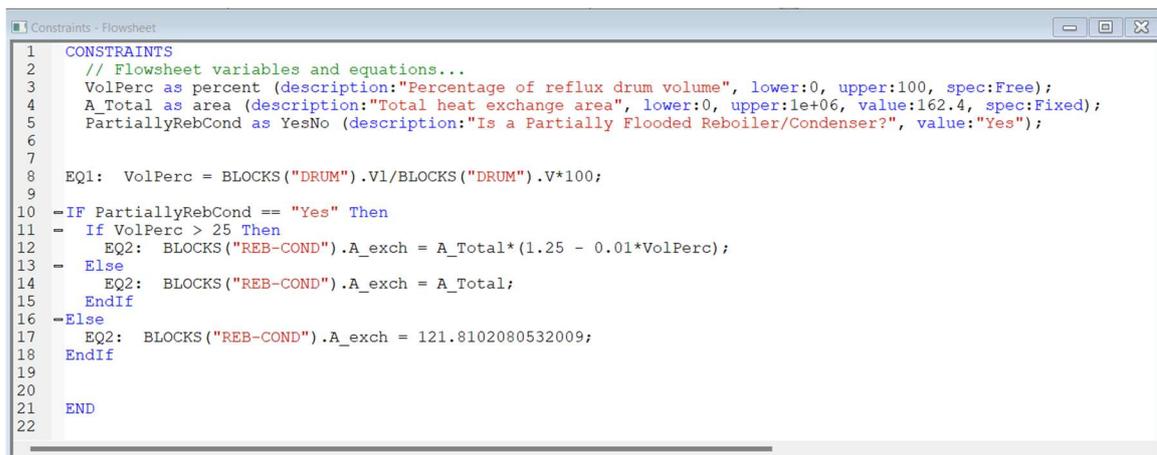
Equipamento	Parâmetro	Valor
Hidráulica	Tipo	Prato Simples
	Diâmetro (m)	0,78
	Espaçamento (m)	0,61
Vaso de Refluxo	Orientação	Horizontal
	Tipo	Elíptico
	Diâmetro (m)	0,89
<i>Sump</i>	Comprimento (m)	1,78
	Diâmetro (m)	0,78
<i>Sump</i>	Comprimento (m)	1,82

Tabela 3.4 – Dados de dimensionamento dos equipamentos da HPC.

Equipamento	Parâmetro	Valor
Hidráulica	Tipo	Prato Simples
	Diâmetro (m)	0,76
	Espaçamento (m)	0,61
Vaso de Refluxo	Orientação	Vertical
	Tipo	Flat
	Diâmetro (m)	0,92
	Comprimento (m)	1,83
Sump	Diâmetro (m)	0,76
	Comprimento (m)	4,97

Para tornar a simulação em regime transiente mais realista, foi utilizado como modo de exportação o *Pressure Driven*. Esse modo é capaz de representar de forma fidedigna o que ocorre na operação de uma planta (LUYBEN; CHIEN, 2010): a manipulação dos fluxos ocorre através da alteração da abertura de válvulas, ou seja, pela alteração na perda de carga.

Para a modelagem transiente do RCPA é necessário adicionar a Eq.3.1 na simulação do Aspen Plus Dynamics™. Inicialmente foi modificado a A_{exch} do bloco REB-COND de *fixed* para *free* e, em seguida, foi realizado a edição do *Constraints Flowsheet* conforme apresentado na Figura 3.10. Para tornar mais didático a implementação, foram criadas duas variáveis VolPerc e A_Total que são o percentual de volume de líquido ocupado no vaso de refluxo e a área total do *reboiler*/condensador, respectivamente.



```

1  CONSTRAINTS
2  // Flowsheet variables and equations...
3  VolPerc as percent (description:"Percentage of reflux drum volume", lower:0, upper:100, spec:Free);
4  A_Total as area (description:"Total heat exchange area", lower:0, upper:1e+06, value:162.4, spec:Fixed);
5  PartiallyRebCond as YesNo (description:"Is a Partially Flooded Reboiler/Condenser?", value:"Yes");
6
7
8  EQ1: VolPerc = BLOCKS("DRUM").V1/BLOCKS("DRUM").V*100;
9
10 -IF PartiallyRebCond == "Yes" Then
11 - If VolPerc > 25 Then
12   EQ2: BLOCKS("REB-COND").A_exch = A_Total*(1.25 - 0.01*VolPerc);
13 - Else
14   EQ2: BLOCKS("REB-COND").A_exch = A_Total;
15   EndIf
16 -Else
17   EQ2: BLOCKS("REB-COND").A_exch = 121.8102080532009;
18   EndIf
19
20
21 END
22

```

Figura 3.10 – Implementação do *Constraints* no Aspen Plus Dynamics™.

Foi criado também um parâmetro do tipo Yes/No com o nome de “PartiallyRebCond” para selecionar o modo de operação do *reboiler*/condensador. Quando esse parâmetro tem o valor de “Yes” indica que a área do condensado é função de VolPerc conforme apresentado na

Eq.3.1; caso contrário, a área tem um valor fixo igual ao obtido no regime estacionário e não se tem um comportamento de RCPA.

3.3.2 Estrutura de Controle

Uma estrutura base de controle foi implementada tanto no modelo que utiliza o HVB como o modelo do RCPA. Essa estrutura apresenta quatro controladores proporcionais para o controle de nível dos *sumps* e vasos de refluxo das colunas (Lvl_{sump}^{LPC} , Lvl_{sump}^{HPC} , Lvl_{vaso}^{LPC} e Lvl_{vaso}^{HPC}) e seis controladores Proporcional-Integral para o controlar vazão de alimentação (F_{Feed}), vazão de destilado da LPC (F_D^{LPC}), temperatura do estágio sensível da LPC (T_{22}^{LPC}), temperatura do estágio sensível da HPC (T_{13}^{HPC}), pressão da LPC (P_{LPC}) e vazão de *boilup* no *reboiler*/condensador (F_{boilup}^{LPC}).

Nesse trabalho, foram avaliadas 4 estruturas com controle de pressão da HPC e uma estrutura sem controle da pressão da HPC, somente com a estrutura de controle base. Totalizando 5 estruturas de controle. Entre as 4 estruturas com controle de pressão, 3 utilizam as configurações apresentadas na Figura 3.2 e uma utiliza RCPA. As estruturas de controle avaliadas são:

- Estrutura 1 (E1): somente com a estrutura de controle base.
- Estrutura 2 (E2): estrutura de controle base mais controle de pressão usando a configuração I do HVB (Figura 3.2 b)).
- Estrutura 3 (E3): estrutura de controle base mais controle de pressão usando a configuração II do HVB (Figura 3.2 c)).
- Estrutura 4 (E4): estrutura de controle base mais controle de pressão usando a configuração III do HVB (Figura 3.2 c)).
- Estrutura 5 (E5): estrutura de controle base mais controle de pressão usando RCPA.

A Estrutura 5, que faz uso do RCPA, utiliza um controlador de pressão em cascata com o controlador de nível do vaso de refluxo da HPC. Portanto, o controlador de pressão fornece o *setpoint* remoto do controlador de nível (LC-HPC) do vaso de refluxo da HPC que modifica o nível no *reboiler*/condensador e conseqüentemente a disponibilidade de área de troca térmica.

As Figura 3.11 e Figura 3.12 mostram a implementação da estrutura de controle base nas configurações com HVB e RCPA, respectivamente. A Tabela 3.5 apresenta as relações

entre as variáveis controladas e manipuladas e os respectivos parâmetros de sintonia dos controladores do nível, temperatura e vazão.

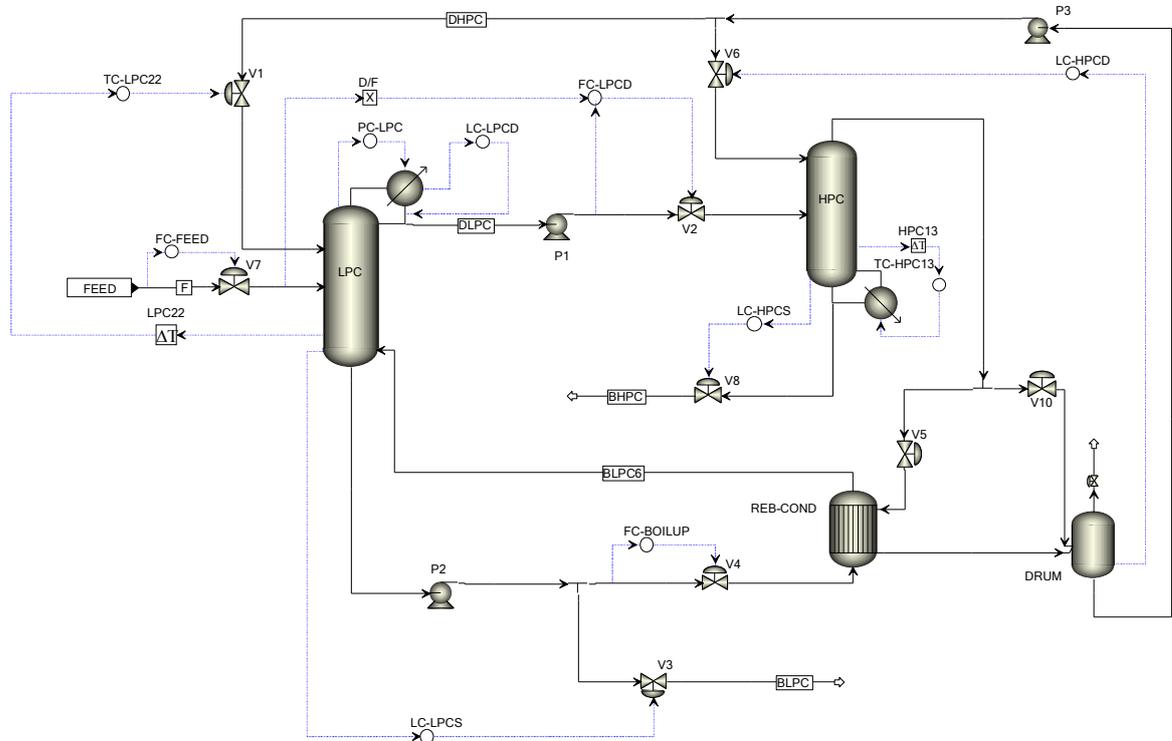


Figura 3.11 – Implementação da estrutura de controle base para o modelo do HVB.

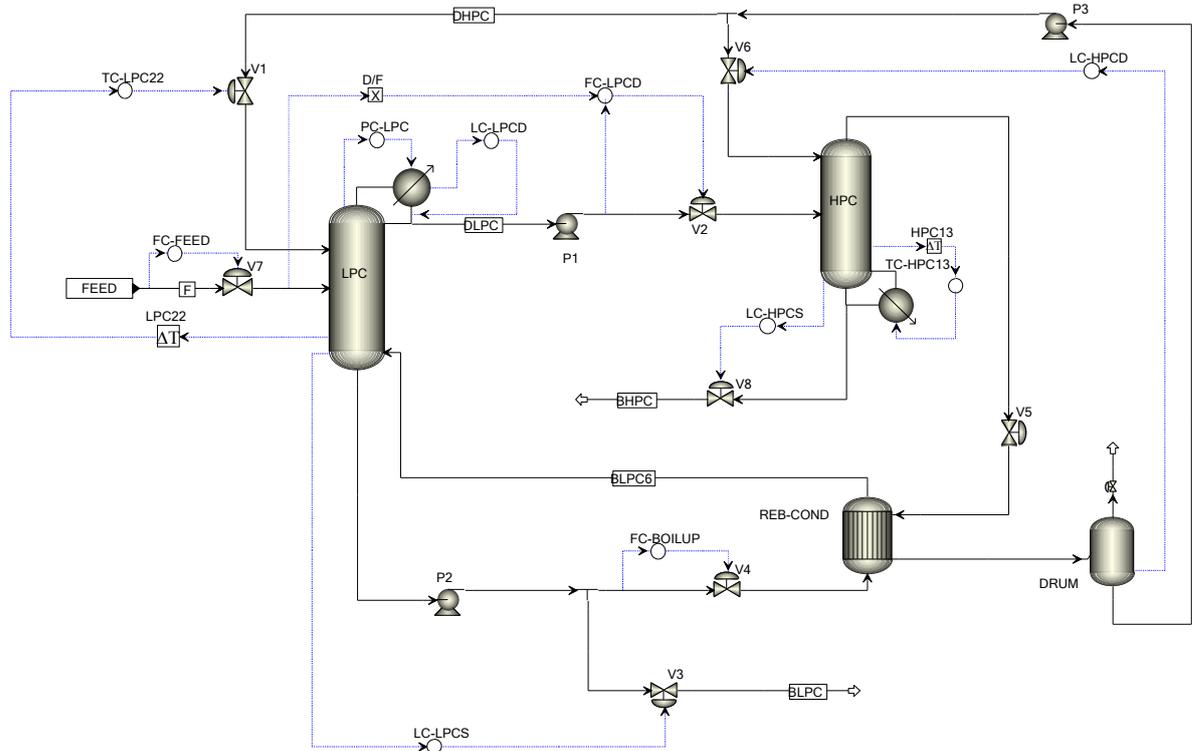


Figura 3.12 – Implementação da estrutura de controle base para o modelo do RCPA.

Tabela 3.5 - Parâmetros de sintonia da estrutura de controle base.

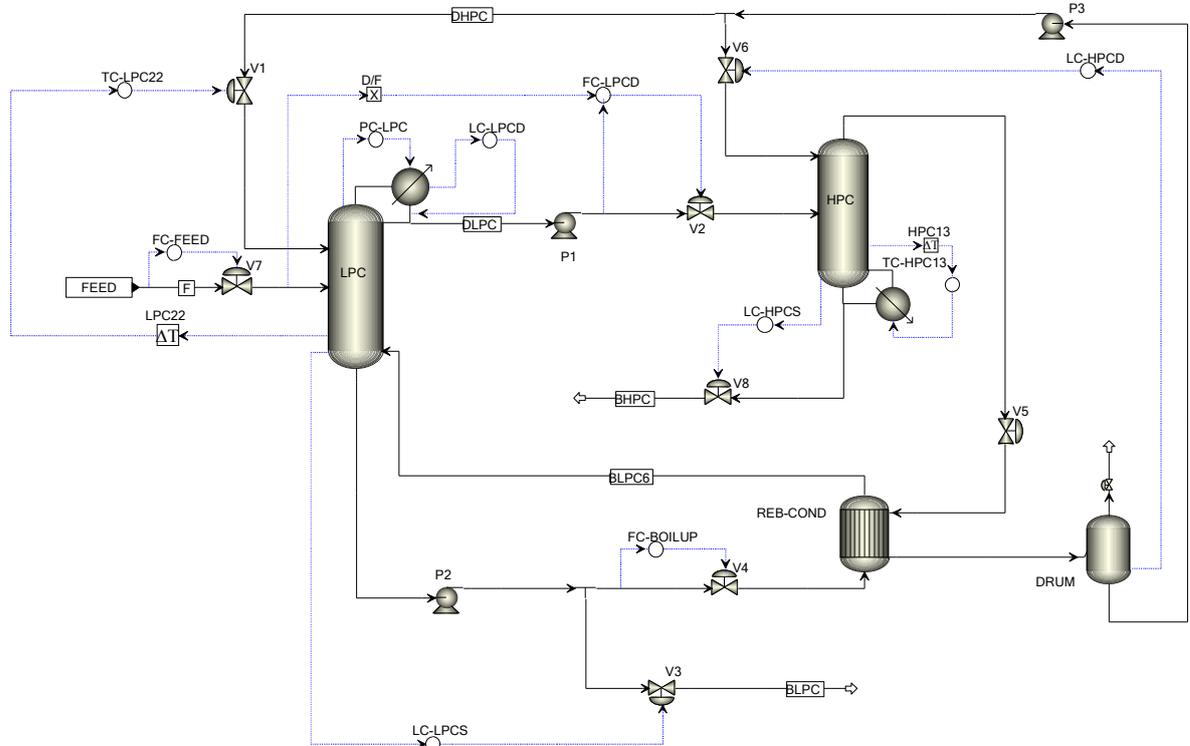
Controlador	Controlada	Manipulada	Ganho (%)	Integral (min)	Ação
LC-LPCD	Lvl_{vaso}^{LPC}	$F_{refluxo}^{LPC}$	10	9999	Direta
LC-LPCS	Lvl_{sump}^{LPC}	Válvula V3	10	9999	Direta
LC-HPCD	Lvl_{vaso}^{HPC}	Válvula V6	10	9999	Direta
LC-HPCS	Lvl_{sump}^{HPC}	Válvula V8	10	9999	Direta
FC-FEED	F_{Feed}	Válvula V7	0,5	0,3	Reversa
FC-LPCD	F_D^{LPC}	Válvula V2	0,5	0,3	Reversa
FC-BOILUP	F_{boilup}^{LPC}	Válvula V4	0,5	0,3	Reversa
PC-LPC	P_{LPC}	$F_{Cooling}^{LPC}$	20	12	Direta

Para todos os controladores de temperatura dos estágios sensíveis foram definidos um tempo morto de 1 minutos. Os controladores de temperatura das colunas e de pressão da HPC, para cada estrutura, foram sintonizados com utilizando Tyreus-Luyben e em seguida os parâmetros foram ajustados heurísticamente para melhorar os resultados dos controladores. A sequência de sintonia adotado em todos os cenários foi sintonizar primeiro o controlador de pressão da HPC seguido do controlador de temperatura da HPC e, por fim, o controlador de temperatura da LPC. Os parâmetros de sintonia obtidos para cada uma das estruturas de controle avaliadas são apresentados na Tabela 3.6.

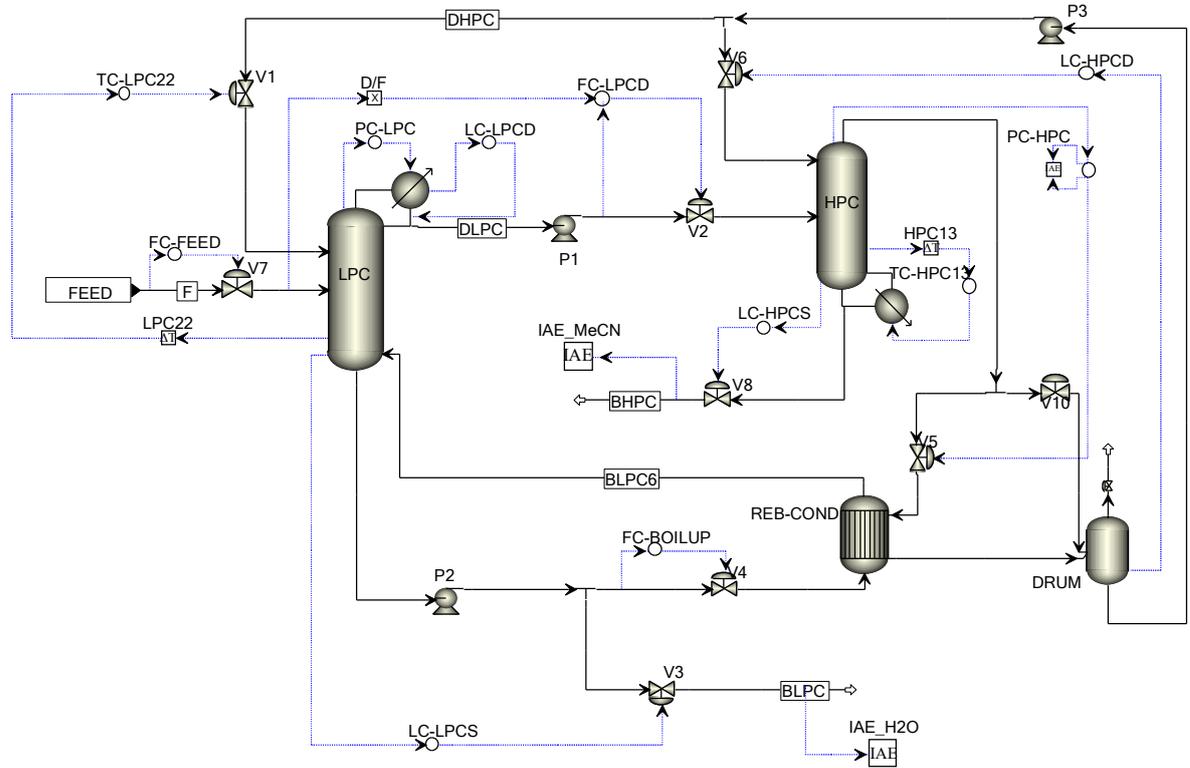
Tabela 3.6 – Parâmetros de sintonia para os controladores de temperatura e pressão.

Estrutura	Controlador	Controlada	Manipulada	Ganho (%)	Integral (min)	Ação
E1	TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	Válvula V1	0,27	17,20	Direta
	TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	F_{Vapor}^{HPC}	3,15	7,92	Reversa
E2	TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	Válvula V1	0,69	10,16	Direta
	TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	F_{Vapor}^{HPC}	1,31	10,90	Reversa
	PC-HPC	P_{HPC}	Válvula V5	0,88	2,64	Direta
E3	TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	Válvula V1	0,85	20,60	Direta
	TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	F_{Vapor}^{HPC}	1,49	26,16	Reversa
	PC-HPC	P_{HPC}	Válvula V10	1,9	2,64	Reversa
E4	TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	Válvula V1	0,90	17,00	Direta
	TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	F_{Vapor}^{HPC}	1,2	15,84	Reversa
	PC-HPC	P_{HPC}	Válvula V5	0,75	2,26	Direta
	PC-HPCD	P_{vaso}^{HPC}	Válvula V10	2,20	1,36	Reversa
E5	TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	Válvula V1	0,84	10	Direta
	TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	F_{Vapor}^{HPC}	2,17	9,24	Reversa
	PC-HPC	P_{HPC}	Setpoint LC-HPCD	0,03	0,1	Reversa

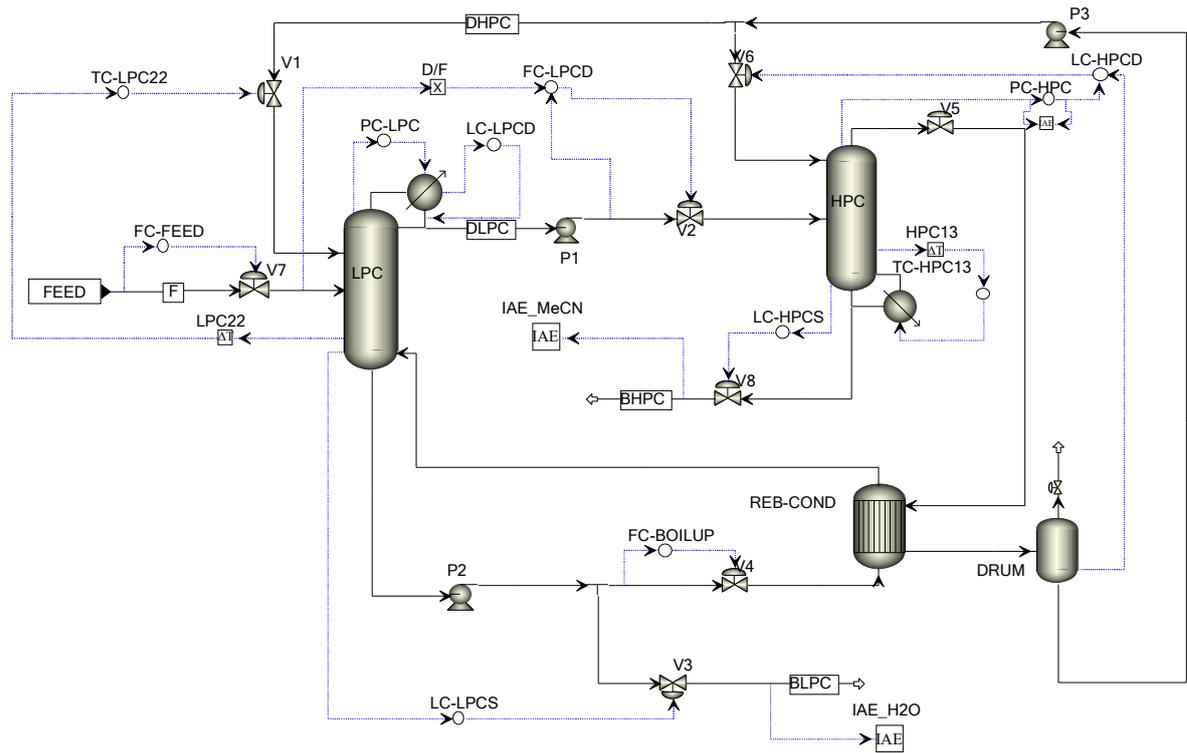
A Figura 3.13 apresenta os fluxogramas com a implementação das cinco estruturas de controle avaliadas nesse trabalho.



a)



b)



e)

Figura 3.13 – Fluxogramas das estruturas de controle a) E1; b) E2; c) E3; d) E4; e) E5;

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Neste estudo, foi avaliada a eficácia das duas estratégias de controle de pressão (HVB e RCPA) para o processo FHIPSD através de distúrbios na vazão e composição de alimentação. Os distúrbios realizados foram da ordem de 10% tanto vazão de alimentação (90 - 110 kmol/h) quanto na composição de MeCN (27,5 - 22,5 %mol).

Para uma avaliação quantitativa do desempenho das estruturas de controle avaliadas, foi calculada a Integral do Erro Absoluto (*Integral of Absolute Error* - IAE) para as composições de MeCN e H₂O nas respectivas correntes de produtos, considerando o valor de 99,9 %mol como *setpoint* para ambas as composições. Outros indicadores de desempenho do sistema de controle como *offset*, *overshoot/undershoot* máximo ($y_{O/U}^{Max}$) e porcentagem de *overshoot/undershoot* (%_{O/U}) também são avaliados nesse trabalho.

A IAE é calculada pela equação Eq.4.1, onde y é o valor da variável acompanhada e y^{SP} é o valor do setpoint; t_0 e t são os valores do tempo inicial e final.

$$IAE = \int_{t_0}^t |y^{SP} - y| dt \quad \text{Eq.4.1}$$

O *offset* é a diferença entre o valor final da variável controlada (y^{final}) e o setpoint, conforme mostrado na Eq.4.2.

$$offset = y^{SP} - y^{final} \quad \text{Eq.4.2}$$

O *overshoot/undershoot* máximo é o valor de maior desvio, seja o desvio positivo (*overshoot*) ou negativo (*undershoot*), da variável acompanhada após a realização do distúrbio. A porcentagem de *overshoot/undershoot* é calculado pela Eq.4.3 e representa a porcentagem máxima de desvio que ocorreu durante a realização do distúrbio.

$$\%_{O/U} = \frac{y_{O/U}^{Max} - y^{SP}}{y^{SP}} \times 100 \quad \text{Eq.4.3}$$

4.2 FHIPSD sem Controle da Pressão

O primeiro cenário avaliado foi o sistema de FHIPSD sem o controle da pressão da HPC utilizando a estrutura 1 de controle, ou seja, somente com os controladores da estrutura base. A Figura 4.1 apresenta o comportamento das composições dos produtos para distúrbios na vazão

de alimentação e a Figura 4.2 mostra o comportamento das composições para distúrbios na composição de alimentação.

Podemos observar através da Figura 4.1a) que a composição de MeCN no produto é mais afetada por distúrbios positivos na vazão que distúrbios negativos, diferente da composição de H₂O no produto que apresenta um maior *undershoot* para o distúrbio negativo, conforme mostrado Figura 4.1b). Ainda para distúrbios na vazão, podemos observar que a composição de H₂O retorna para valores muito próximos da especificação de 99,9%mol, enquanto a composição de MeCN não apresenta uma tendência de retorno ao valor de especificação. O principal motivo para o *offset* da composição de MeCN no produto é a falta de controle da pressão da HPC.

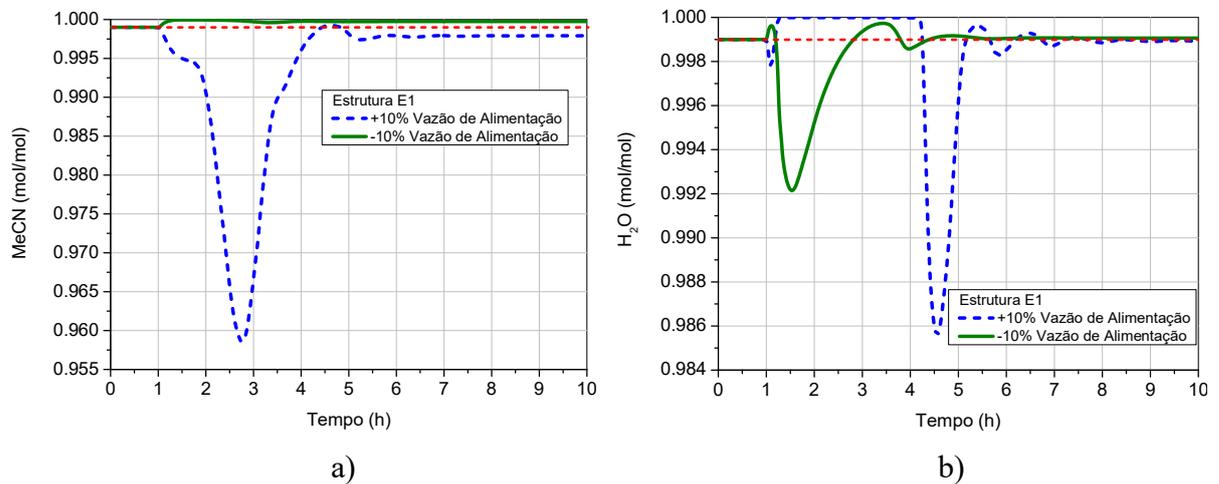


Figura 4.1 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H₂O para distúrbios na vazão para a estrutura E1.

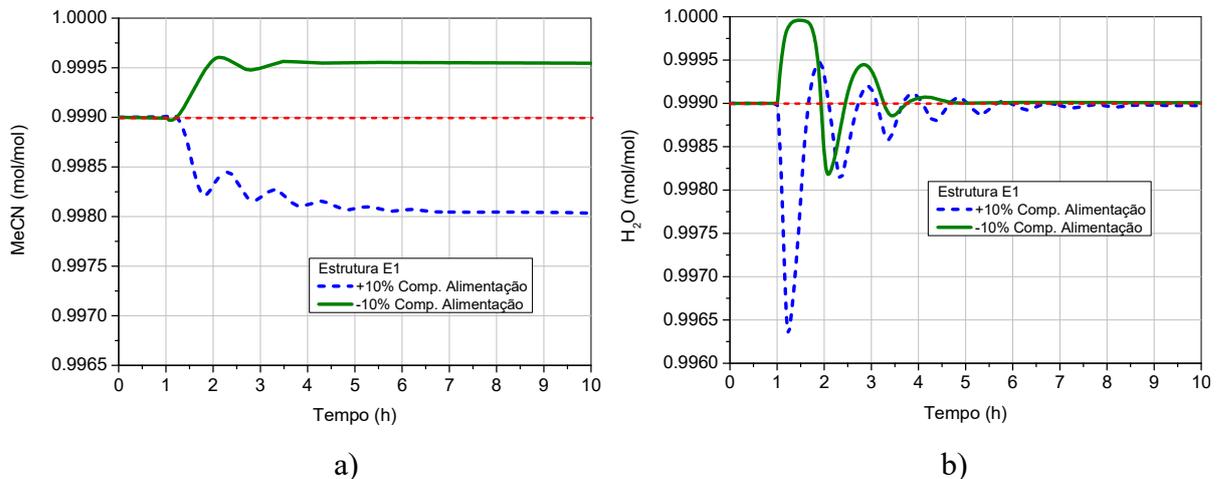


Figura 4.2 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H₂O para distúrbios na composição para a estrutura E1.

Conforme observado na Figura 4.2 os distúrbios de composição tiveram um transiente mais estável. Podemos observar novamente que a composição de H₂O tem uma tendência de retorno para composição de especificação e que a composição de MeCN apresenta *offset*. O que reforça a importância do controle da pressão da HPC para distúrbios na composição.

Tabela 4.1 – Resultados quantitativo para a estrutura de controle E1.

Produto	Distúrbio	Tipo	IAE (%mol)	Offset (%mol)	$y_{o/u}^{Max}$ (%mol)	%o/u (%)
MeCN	Vazão	Positivo	5,182	0,109	95,851	-4,054
		Negativo	0,684	-0,075	99,996	0,096
	Composição	Positivo	0,752	0,096	99,803	-0,097
		Negativo	0,465	-0,055	99,961	0,061
H ₂ O	Vazão	Positivo	1,074	0,008	98,562	-1,339
		Negativo	0,645	-0,006	99,214	-0,687
	Composição	Positivo	0,180	0,003	99,635	-0,266
		Negativo	0,135	-0,001	99,996	0,096

A Tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros quantitativos dos indicadores de desempenho avaliados. Conforme mostrado pelos valores de IAE o distúrbio positivo na vazão de alimentação é o que mais afetou as composições dos produtos, com a composição de MeCN e H₂O chegando a valores de 95,85 %mol 98.56%, respectivamente. Os maiores valores de *offset* obtidos na composição de MeCN, tanto para os distúrbios na vazão como na composição, reforçando a necessidade do controle da pressão da HPC como forma de reduzir esses valores.

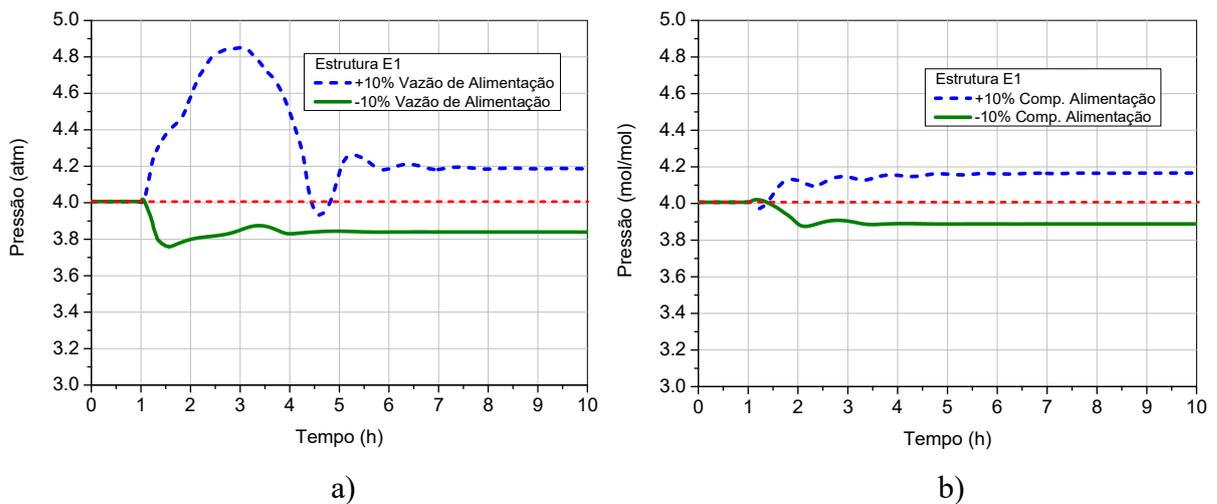


Figura 4.3 – Pressão da HPC para distúrbios a) na vazão e b) composição para a estrutura E1.

A Figura 3.7 apresenta o comportamento pressão da HPC durante os distúrbios na composição e vazão de alimentação. Podemos observar que a pressão teve transiente mais agressivo para os distúrbios positivo na vazão, o que reforça a relação entre a manutenção da especificação de composição da MeCN e o controle da pressão.

4.3 FHIPSD e HVB

Nesse tópico será avaliado o uso de HVB com uma estratégia para o controle da pressão da HPC. A Figura 3.2 apresenta as 3 configurações avaliadas nesse trabalho e que implementadas juntamente com a estrutura de controle base formam as estruturas E2, E3 e E4. Sendo o objetivo desse tópico avaliar qual estrutura de controle com HVB apresenta o melhor controle da pressão da HPC.

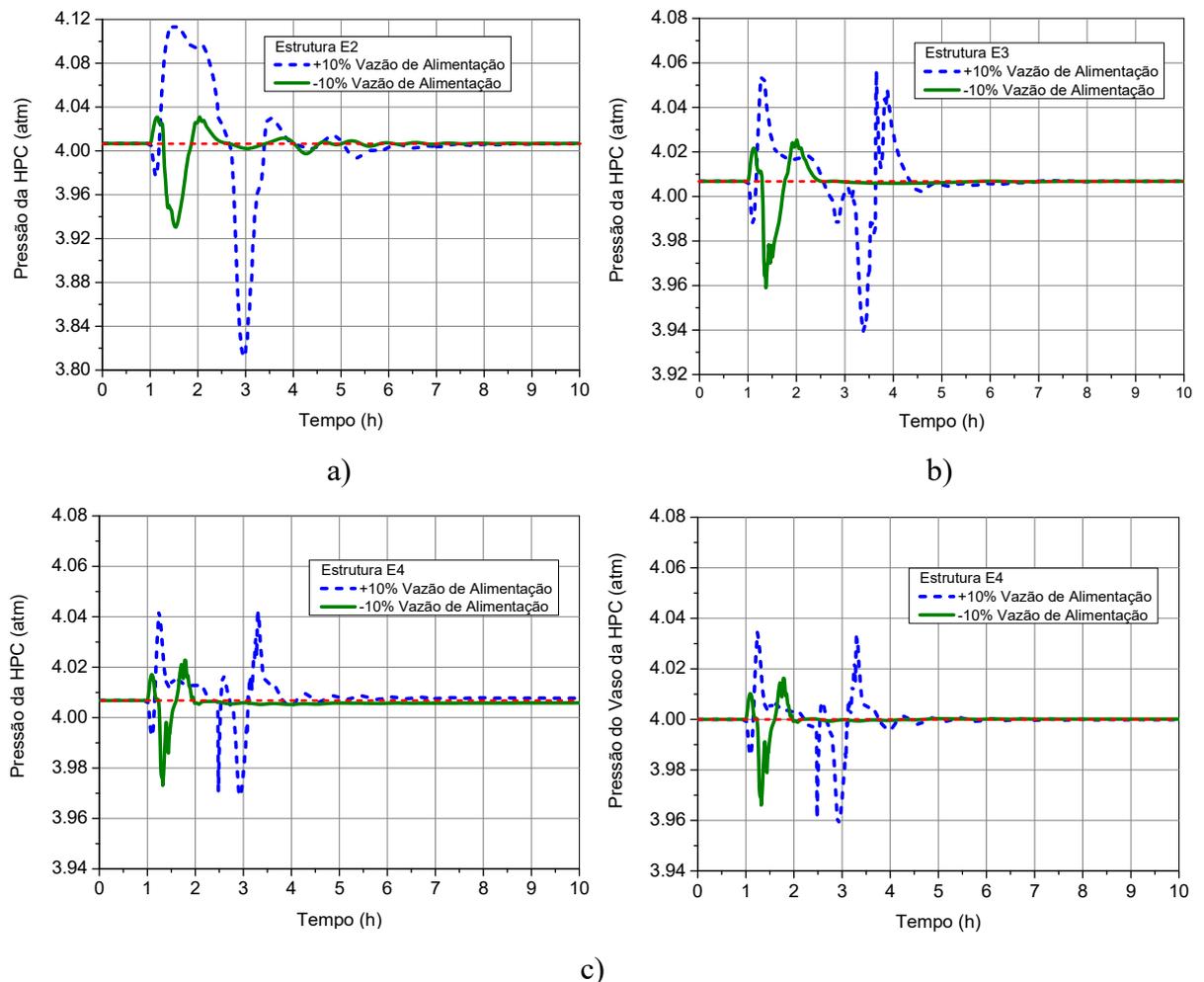


Figura 4.4 – Comportamento da pressão da HPC para distúrbios na vazão para as estruturas a) E2, b) E3 e c) E4.

Podemos inferir pela Figura 4.4 que todas as configurações utilizando HVB foram eficazes no controle da pressão da HPC diante de perturbações na vazão de alimentação. Entre essas configurações, a estrutura E2 exibiu as maiores amplitudes de variação de pressão, considerando que é a configuração de HVB que manipula a maior fração da vazão de overhead, resultando conseqüentemente em uma dinâmica mais lenta. A estrutura E3, que controla a vazão de HVB, apresentou um desempenho superior em relação à E2, porém inferior à configuração com controle duplo de pressão (estrutura E4).

Um comportamento semelhante pode ser observado nos distúrbios de composição apresentados na Figura 4.5. Novamente, a estrutura E4 demonstrou as menores amplitudes de oscilação de pressão, seguida pela estrutura E3. Desta vez, é observado um pequeno *offset* na pressão da HPC para a estrutura E4.

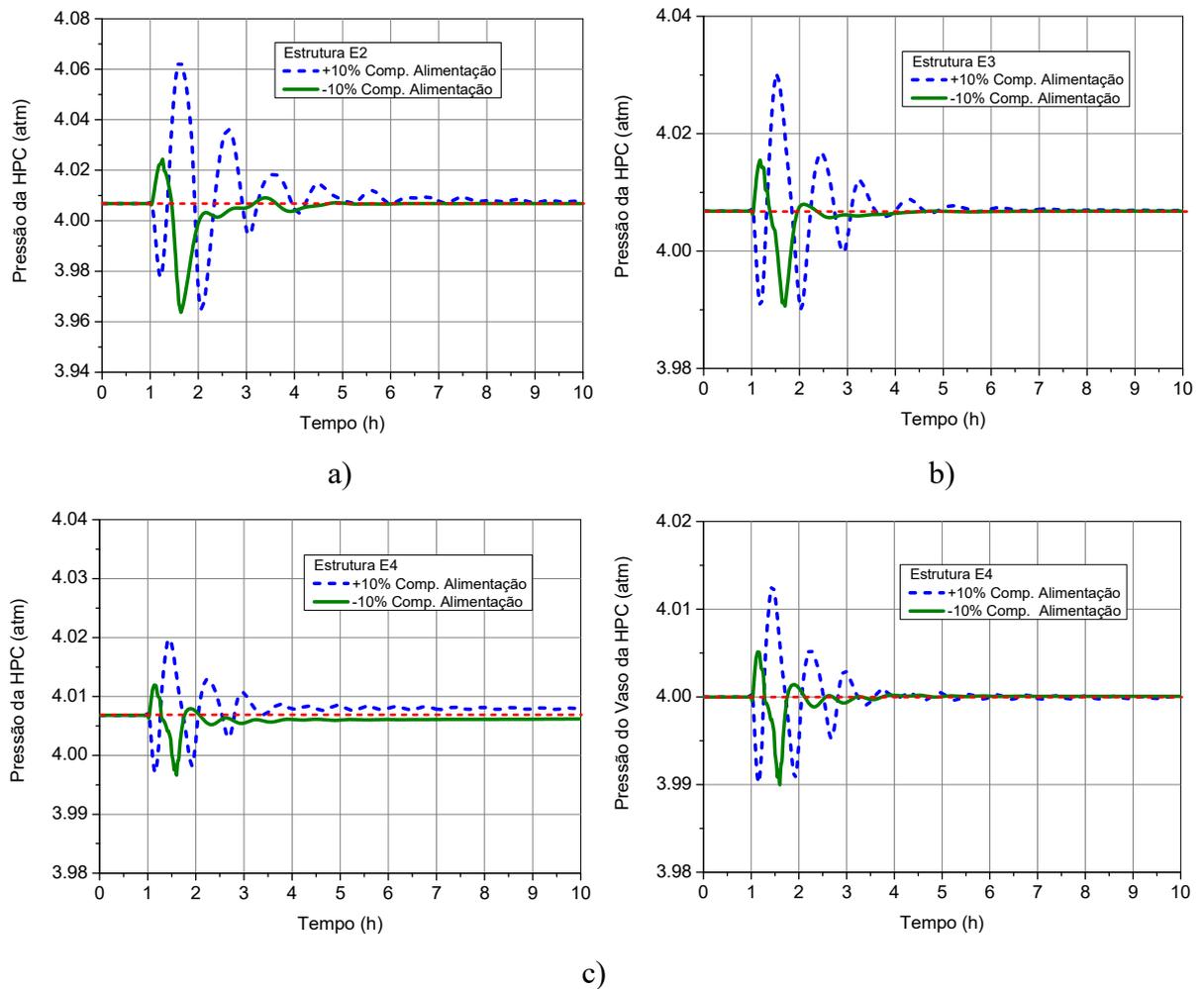


Figura 4.5 – Comportamento da pressão da HPC para distúrbios na composição para as estruturas a) E2, b) E3 e c) E4.

A estrutura E4, que incorpora o duplo controle de pressão, demonstrou qualitativamente as menores amplitudes de oscilação. No entanto, para realizar uma avaliação quantitativa, o cálculo da IAE foi conduzido para comparar o desempenho das três configurações de HVB. Os resultados da IAE são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores de IAE da pressão HPC para as estruturas E2, E3 e E4.

Estrutura	E2		E3		E4			
	PC-HPC (10 ⁻³ atm)		PC-HPC (10 ⁻³ atm)		PC-HPC (10 ⁻³ atm)		PC-HPCD (10 ⁻³ atm)	
Distúrbio	+	-	+	-	+	-	+	-
Vazão	203,9	47,9	62,0	21,5	34,9	17,6	28,9	10,5
Composição	68,0	24,0	22,6	7,7	18,4	9,1	11,2	4,3
Média	86,0		28,5		20,0		13,7	

Conforme evidenciado na avaliação quantitativa apresentada Tabela 4.2 e em consonância com as avaliações qualitativas da Figura 4.4 e Figura 4.5, a estrutura E4 é a que apresenta o melhor desempenho para o controle de pressão da HPC usando HVB.

Podemos observar ainda que o pequeno *offset* nos distúrbios de composição não apresentou impactos significativos no desempenho comparativo entre as estruturas E3 e E4. Somente para distúrbios negativos na composição a estrutura E3 apresentou um valor de IAE menor que a estrutura E4, sendo essa pequena diferença consequência da existência do pequeno *offset*.

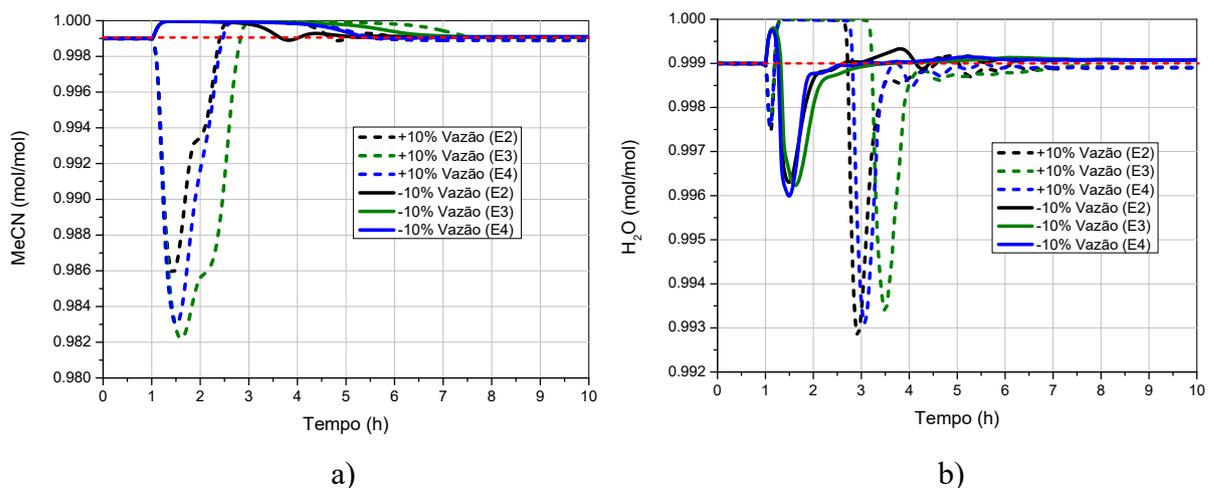


Figura 4.6 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H₂O para distúrbios na vazão para as estruturas E2, E3 e E4.

As três estruturas avaliadas (E2, E3 e E4) apresentaram resultados equivalentes do ponto de vista do controle de composição por inferência de temperatura, conforme mostrado na Figura 4.6 e Figura 4.7. No entanto, é possível observar que, para a composição de MeCN, a estrutura E2 demonstrou, nos instantes iniciais após a ocorrência do distúrbio, uma sensibilidade maior do que as outras estruturas.

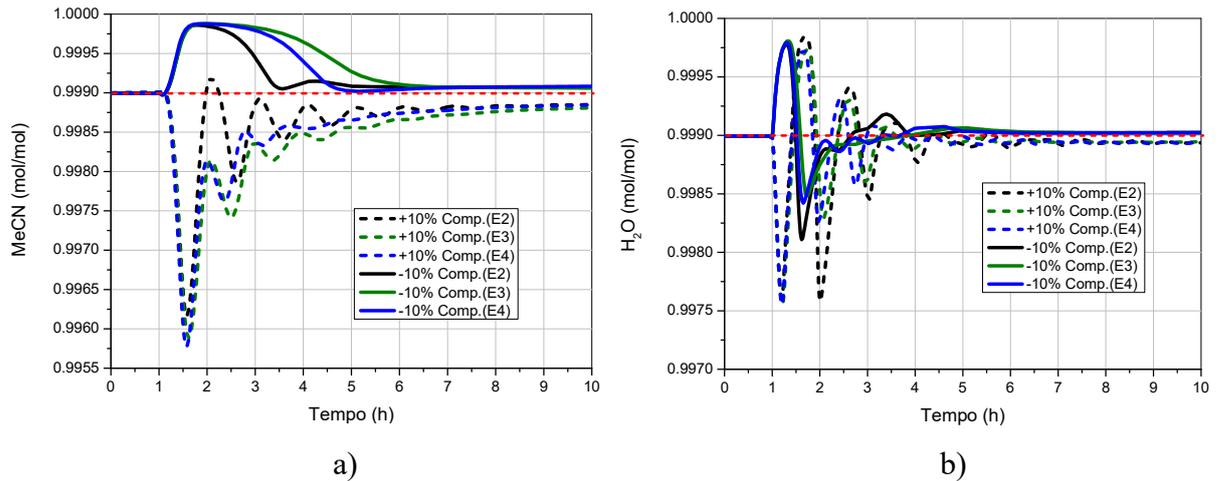


Figura 4.7 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H₂O para distúrbios na composição para as estruturas E2, E3 e E4.

Portanto, entre as três estruturas de controle utilizando HVB para o controle de pressão da HPC, podemos concluir que a estrutura E4 é a mais efetiva para o controle de pressão. Além disso, todas as estruturas avaliadas apresentam um potencial equivalente para redução do desvio da composição dos produtos. Portanto, a Tabela 4.3 apresenta os indicadores de desempenho de controle de composição para estrutura E4.

Tabela 4.3 – Resultados quantitativo para a estrutura de controle E4.

Produto	Distúrbio	Tipo	IAE (%mol)	Offset (%mol)	$y_{o/u}^{Max}$ (%mol)	% _{o/u} (%)
MeCN	Vazão	Positivo	1,468	0,011	98,298	-1,603
		Negativo	0,376	-0,010	99,997	0,097
	Composição	Positivo	0,441	0,016	99,577	-0,323
		Negativo	0,250	-0,008	99,988	0,088
H ₂ O	Vazão	Positivo	0,467	0,010	99,312	-0,589
		Negativo	0,200	-0,008	99,599	-0,301
	Composição	Positivo	0,128	0,007	99,755	-0,145
		Negativo	0,072	-0,002	99,979	0,079

A utilização do HVB para o controle da pressão da HPC permitiu a redução dos valores de *offset* da composição de MeCN para distúrbios na vazão e composição de alimentação quando comparado com a estrutura sem controle de pressão (E1). Além disso, também foi observado reduções nos valores de IAE para todos os distúrbios e composições avaliadas.

4.4 FHIPSD com RCPA

Esse tópico tem como objetivo avaliar o uso de RCPA como estratégia para o controle da pressão HPC em FHIPSD de forma reduzir os desvios na composição dos produtos. A Figura 4.8 apresenta o comportamento da pressão da HPC para distúrbios na alimentação utilizando a estrutura E5, sendo a Figura 4.8a) para distúrbios na vazão e a Figura 4.8b) para distúrbios na composição.

Para ambos os distúrbios a estrutura E5 se mostrou eficaz para o controle de pressão da HPC, apresentando maiores amplitudes de oscilação para os distúrbios na vazão de alimentação. Portanto, o uso de RCPA é uma estratégia viável para o controle de pressão da HPC.

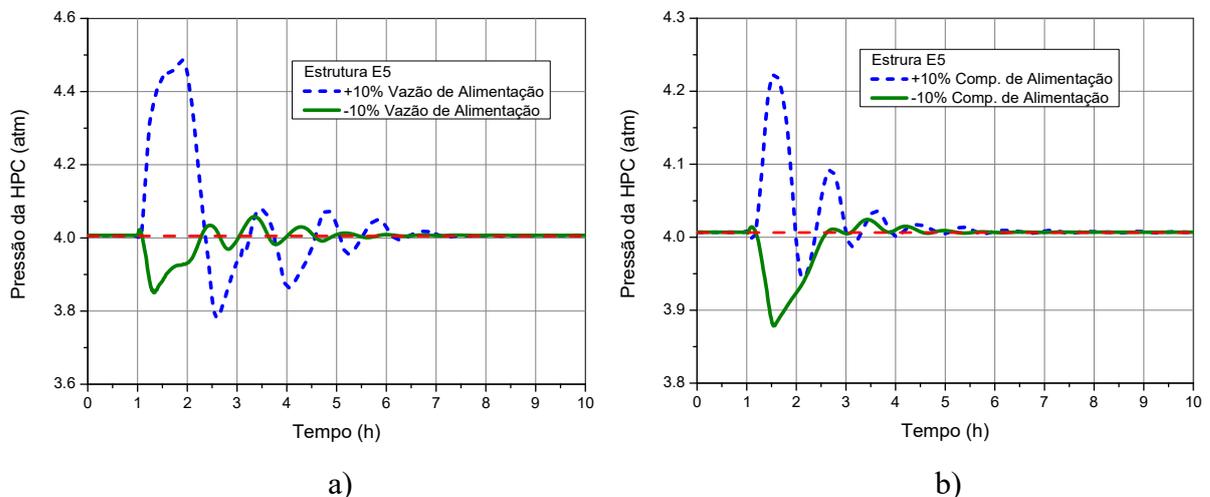


Figura 4.8 – Comportamento da pressão da HPC para distúrbios na a) vazão e b) composição de alimentação para a estrutura E5.

Na Figura 4.9 podemos observar que a estrutura E5 também foi eficaz para o controle da composição os produtos mediante a distúrbios na vazão de alimentação. No distúrbio positivo na vazão podemos observar que a composição de MeCN apresenta um *undershoot* significativo, no mesmo período que temos o maior *overshoot* na pressão da HPC (Figura 4.8a)). Esse tipo de comportamento reforça a necessidade da existência de um controlador de pressão eficiente para FHIPSD.

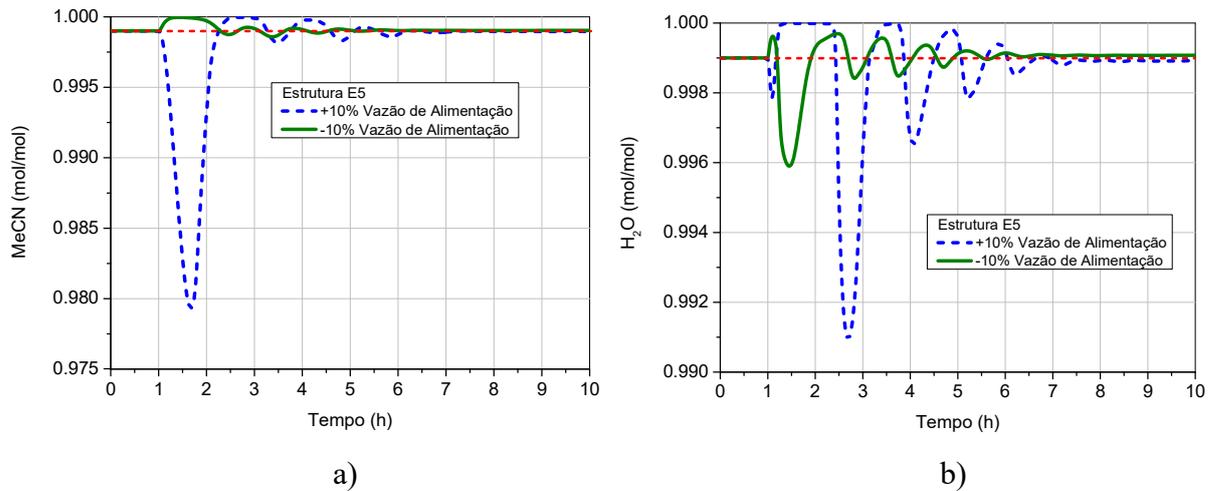


Figura 4.9 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H₂O para distúrbios na vazão para a estrutura E5.

Para os distúrbios na composição de alimentação, Figura 4.11, podemos ver que existe uma relação quase que inversamente proporcional entre a pressão da HPC, mostrada na Figura 4.8b), e a composição de MeCN (Figura 4.11a)). Onde um distúrbio negativo na composição promove um único *undershoot* na pressão da HPC e no mesmo instante podemos observar um *overshoot* único na composição de MeCN.

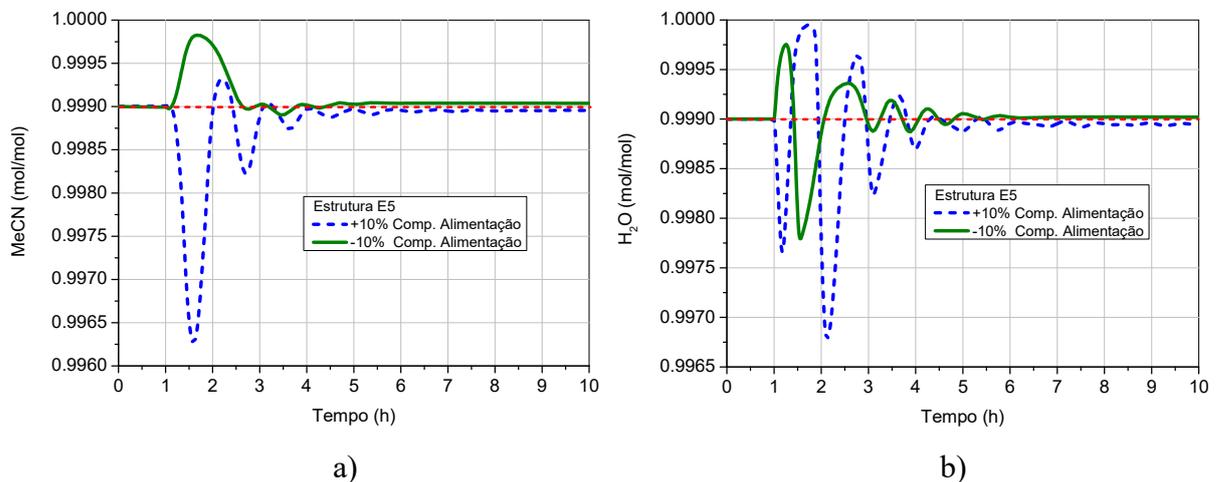


Figura 4.10 – Comportamento da composição de a) MeCN e b) H₂O para distúrbios na composição para a estrutura E5.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos indicadores de desempenho para o controle das composições dos produtos. Podemos observar que a estrutura E5 apresenta valores de *offset* da composição de MeCN significativamente menores que os obtidos da estrutura E1. O valor

da IAE da MeCN para distúrbios positivos na vazão reduziu de 5,182 para 1,365%mol, uma melhora de 73,7%.

Tabela 4.4 – Resultados quantitativo para a estrutura de controle E5.

Produto	Distúrbio	Tipo	IAE (%mol)	Offset (%mol)	$y_{o/U}^{Max}$ (%mol)	% o/U (%)
MeCN	Vazão	Positivo	1,365	0,004	97,934	-1,968
		Negativo	0,151	-0,004	99,996	0,096
	Composição	Positivo	0,209	0,004	99,627	-0,274
		Negativo	0,101	-0,004	99,983	0,083
H ₂ O	Vazão	Positivo	0,744	0,008	99,094	-0,807
		Negativo	0,287	-0,007	99,590	-0,310
	Composição	Positivo	0,231	0,006	99,678	-0,222
		Negativo	0,113	-0,002	99,779	-0,121

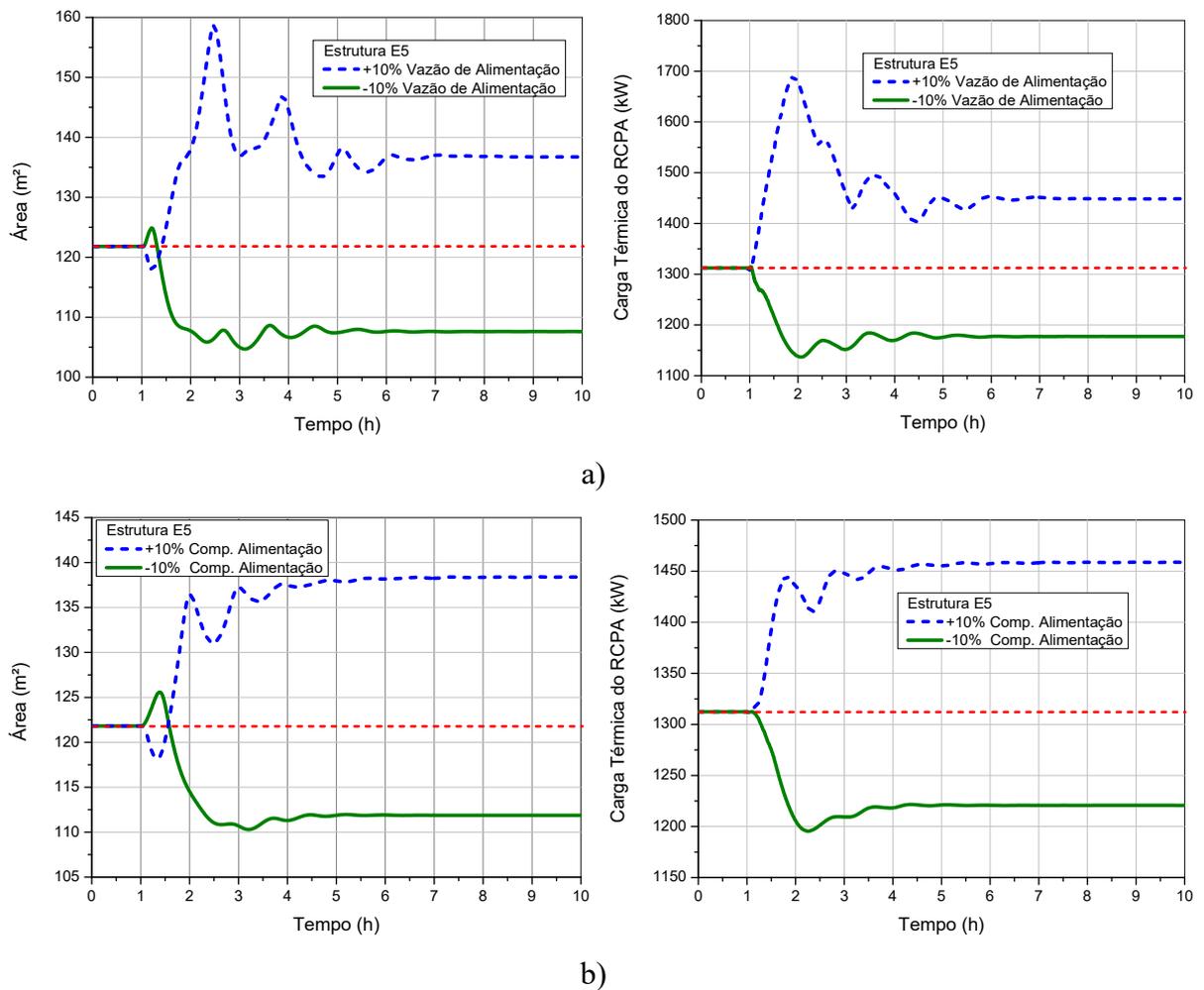


Figura 4.11 – Área de troca térmica e carga térmica do *reboiler*/condensador para distúrbios a) na vazão e b) composição para a estrutura E5.

A Figura 4.11 apresenta o comportamento da área de troca térmica do *reboiler*/condensador e sua carga térmica para distúrbios da na vazão (Figura 4.11a)) e na composição Figura 4.11 (b)) de alimentação. Podemos observar que para distúrbios positivos temos um aumento da área de troca térmica do *reboiler*/condensador acompanhada de um aumento da carga térmica.

O uso de RCPA permitiu manipular a carga térmica do *reboiler*/condensador de forma a conseguir controlar a pressão da HPC através da manipulação indireta da disponibilidade de área de troca térmica. Portanto, RCPA em FHIPSD permite retomar um grau de liberdade que foi perdido para a realização da integração térmica do *reboiler* e condensador.

4.5 HVB vs RCPA

Conforme mostrado na Figura 4.12 a estrutura de controle sem o controlador de pressão (E1) apresenta a maior flutuação de pressão quando comparada com as outras estruturas com controle de pressão para distúrbios na vazão de alimentação. Para distúrbios na composição a estrutura E5 apresentou um *overshoot* um pouco maior que a E1. Contudo, a estrutura E1 é a que apresenta os maiores offset de pressão.

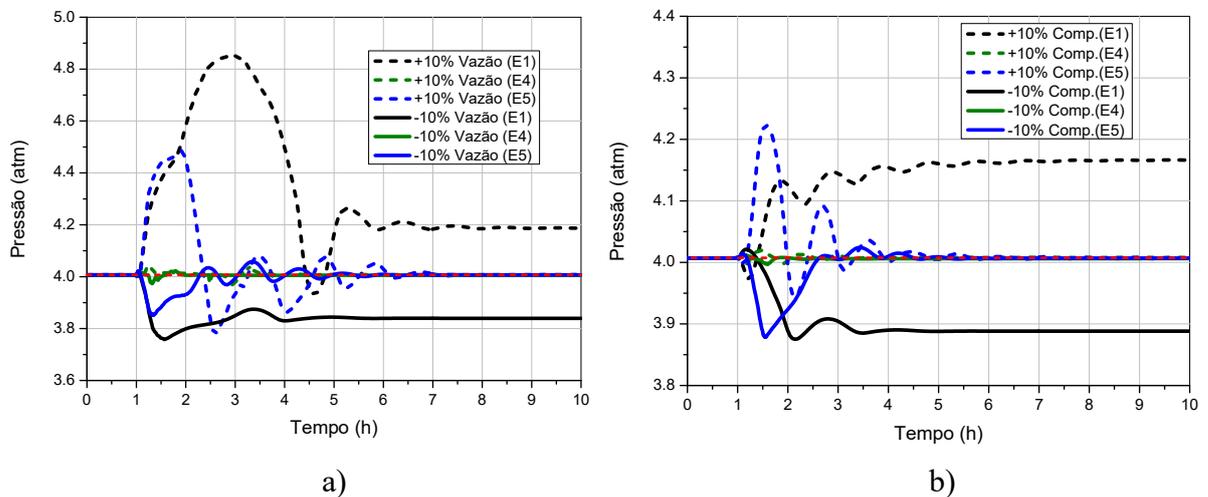


Figura 4.12 – Pressão da HPC para distúrbios a) na vazão e b) composição para as estruturas E1, E4 e E5.

Comparando as estruturas E4 e E5, podemos ver que a estrutura usando HVB (E4) apresentou uma maior eficiência na rejeição dos distúrbios de vazão e composição. Portanto, temos que a estrutura com um duplo controle de pressão utilizando HVB é a que apresentou a maior eficiência para o controle da pressão da HPC.

Além do controle da pressão é importante também avaliar qual dessas estruturas apresentou o melhor desempenho com relação ao controle por inferência das composições dos produtos. A Tabela 4.5 apresenta os valores de IAE, *offset* e *overshoot/undershoot* máximo para as três estruturas avaliadas (E1, E4 e E5).

Tabela 4.5 – Resultados quantitativos para as estruturas E1, E4 e E5.

Estrutura			E1			E4			E5		
Produto	Distúrbio	Tipo	IAE (%mol)	Offset (%mol)	$y_{O/U}^{Max}$ (%mol)	IAE (%mol)	Offset (%mol)	$y_{O/U}^{Max}$ (%mol)	IAE (%mol)	Offset (%mol)	$y_{O/U}^{Max}$ (%mol)
MeCN	Vazão	+	5,182	0,109	95,851	1,468	0,011	98,298	1,365	0,004	97,934
		-	0,684	-0,075	99,996	0,376	-0,010	99,997	0,151	-0,004	99,996
	Comp.	+	0,752	0,096	99,803	0,441	0,016	99,577	0,209	0,004	99,627
		-	0,465	-0,055	99,961	0,250	-0,008	99,988	0,101	-0,004	99,983
H ₂ O	Vazão	+	1,074	0,008	98,562	0,467	0,010	99,312	0,744	0,008	99,094
		-	0,645	-0,006	99,214	0,200	-0,008	99,599	0,287	-0,007	99,590
	Comp.	+	0,180	0,003	99,635	0,128	0,007	99,755	0,231	0,006	99,678
		-	0,135	-0,001	99,996	0,072	-0,002	99,979	0,113	-0,002	99,779

Em relação a eficiência no controle das composições dos produtos podemos analisar através dos valores de IAE que as estruturas E4 e E5 apresentaram valores menores que a estrutura E1. Além disso, essas estruturas reduziram bastante os valores de *offset* na composição de MeCN para todos os distúrbios avaliados.

Comparando as estruturas E4 e E5, temos que a estrutura E5 apresentou os menores valores de IAE e de *offset* para a composição de MeCN. Para a composição de H₂O a estrutura E4 apresentou os menores valores de IAE. Contudo, para distúrbios positivos na vazão, a estrutura E4 apresentou um valor de *overshoot/undershoot* máximo melhor que a estrutura E5, provavelmente por causa do melhor controle na pressão.

Por fim, temos que a estrutura E4 apresenta é a que apresenta o melhor desempenho para o controle da pressão HPC, mas a estrutura E5 obteve os melhores indicadores de desempenho para o controle por inferência de composição. Esse resultado inspira a possibilidade de uma nova estrutura de controle capaz de captura os efeitos positivos da utilização de HVB e RCPA simultaneamente.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos futuros

5.1 Conclusões

PSD com integração total apresenta uma limitação do controle da pressão da HPC, devido a perda de grau de liberdade promovida pela integração térmica entre o *reboiler* da LPC e o condensador da HPC. A falta de um controlador de pressão, tem como consequência a perda de especificação de composição de MeCN para distúrbios na vazão e composição de alimentação.

O uso de *hot-vapor bypass* para o controle da pressão da HPC se mostrou uma estratégia eficaz para PSD com integração total. Sendo possível, três configurações de uso do *hot-vapor bypass*. *Reboiler*/condensador parcialmente alagado também se mostrou uma estratégia eficaz para conseguir recuperar o grau de liberdade perdido e controlar a pressão da HPC.

O controle da pressão da HPC permitiu a redução dos valores de *offset* na composição de MeCN, tanto para distúrbios na composição como na vazão de alimentação, a mesma tendência de redução foi observada para os valores da IAE.

Entre as três configurações de uso de *hot-vapor bypass* avaliadas a configuração com um controle duplo de pressão (estrutura E4) foi a que apresentou o melhor desempenho em relação ao controle da pressão da HPC.

A abordagem utilizada para a modelagem do *reboiler*/condensador, que permite alterar a área de troca térmica em função do nível do vaso de refluxo, se mostrou adequada para avaliar a efetividade da estrutura E5.

A estrutura E4, que dispõe de um duplo controle de pressão usando HVB, foi a que apresentou o melhor desempenho para o controle de pressão. Contudo, a estrutura E5 apresentou os melhores valores dos indicadores de desempenho para o controle da composição de MeCN. Portanto, uma estrutura de controle capaz de combinar HVB e RCPA pode apresentar resultados ainda melhores.

5.2 Trabalhos Futuros

Através dos resultados obtidos e avaliação dos indicadores das estruturas controle, temos com uma proposta de trabalho futuro a utilização em conjunto do *hot-vapor bypass* e *reboiler*/condensador parcialmente alagado como forma de melhorar o desempenho do controle de FHIPSD.

Outra oportunidade de trabalho futuro encontra através da pesquisa da literatura, buscando ampliar o potencial de eficiência energética e controle de FHIPSD é a avaliação de uma FHIPSD com recompressão de vapor.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975.
- ABU-EISHAH, S. I.; LUYBEN, W. L. Design and control of a two-column azeotropic distillation system. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 1, p. 132–140, 1 jan. 1985.
- ACOSTA, J. et al. A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, n. 1–2, p. 83–98, dez. 2002.
- BABCOCK, D. F. **Separation of Dimethyl and Trimethylamines by Distillation**. United States, 4 ago. 1936.
- BRAZDIL, J. F. Acrylonitrile. Em: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- BRITTON, E. C.; NUTTING, H. S.; HORSLEY, L. H. **Separation of ketones and monohydric alcohols from mixtures thereof**. United States, 13 jul. 1943.
- CESPI, D. et al. Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane. **Journal of Cleaner Production**, v. 69, p. 17–25, abr. 2014.
- CHANG, T.; SHIH, T. T. Development of an azeotropic distillation scheme for purification of tetrahydrofuran. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, p. 161–168, dez. 1989.
- CHIEN, I.-L.; LUYBEN, W. L. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**. 2010.
- CIANNELLA, S. et al. Using hot-vapor bypass for pressure control in distillation columns. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 144–151, 2018.
- FRANK, T. C. Break Azeotropes with Pressure-Sensitive Distillation. **Chemical Engineering Progress**, v. 93, p. 52–63, 1997.
- GUPTA, B. S.; AFSHARI, M. Tensile failure of polyacrylonitrile fibers. Em: **Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 486–528.
- HAMAD, A.; DUNN, R. F. Energy Optimization of Pressure-Swing Azeotropic Distillation Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 24, p. 6082–6093, 1 nov. 2002.
- HAN, S. H. G. Studies on VLE of Acrylon- Acetonitrile-Water System. p. 22–44, 1980.
- HORWITZ, B. A. Optimize pressure-sensitive distillation. **Chemical Engineering Progress**, v. 93, p. 47–51, 1997.
- HUANG, F. et al. **Simulation and Optimization of Pressure-Swing Distillation System for High Purity Acetonitrile**. Proceedings of 2016 International Conference on Modeling, Simulation and Optimization Technologies and Applications (MSOTA2016). **Anais...Paris, France: Atlantis Press**, 2016.
- HUANG, K. et al. Adding rectifying/stripping section type heat integration to a pressure-swing distillation (PSD) process. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, n. 8–9, p. 923–932, jun. 2008.

- KIM, K. W. et al. A Computational Study on the Separation of Acetonitrile and Water Azeotropic Mixture Using Pressure Swing Distillation. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 46, n. 5, p. 347–352, 2013.
- KISTER, H.; HANSON, D. Control Column Pressure via Hot-Vapor Bypass. **Chemical Engineering Progress**, v. 111, p. 35–45, jul. 2015.
- KLEIN, A.; REPKE, J.-U. Regular and inverted batch process structures for pressure swing distillation: a case study. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 4, n. 6, p. 893–904, nov. 2009.
- KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 1, p. 346–357, 1 jan. 1992.
- LEI, Z.; CHEN, B.; DING, Z. **Special Distillation Processes**. 2005.
- LEWIS, W. K. **Dehydrating Alcohol and the Like**. United States, 10 jul. 1928.
- LI, J. et al. . **J. Chem. Thermodyn.**, v. 138, p. 366–373, 2019a.
- LI, J. et al. Process Simulation of the Separation of Aqueous Acetonitrile Solution by Pressure Swing Distillation. **Processes**, v. 7, n. 7, p. 409, 1 jul. 2019b.
- LIANG, K. et al. Energy-Efficient Extractive Distillation Process by Combining Preconcentration Column and Entrainer Recovery Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 17, p. 7121–7131, 30 abr. 2014.
- LIANG, S. et al. Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 318–335, jan. 2017.
- LLADOSA, E.; MONTÓN, J. B.; BURGUE, M. Separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation: Computer simulation and economic optimization. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 11–12, p. 1266–1274, nov. 2011.
- LUO, H. et al. Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation Methods for Isopropyl Alcohol/Diisopropyl Ether Separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 39, p. 15167–15182, 1 out. 2014.
- LUYBEN, W. L. Quantitative comparison of alternative control schemes for air-cooled condensers. **AIChE Journal**, v. 52, n. 2, p. 611–622, 2006a.
- LUYBEN, W. L. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation**. 2006b. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:102462333>>
- LUYBEN, W. L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone–Methanol Separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 8, p. 2696–2707, 1 abr. 2008a.
- LUYBEN, W. L. Design and Control of a Fully Heat-Integrated Pressure-Swing Azeotropic Distillation System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 8, p. 2681–2695, 1 abr. 2008b.
- LUYBEN, W. L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 50, p. 1–7, mar. 2013.

- LUYBEN, W. L. Control of a Heat-Integrated Pressure-Swing Distillation Process for the Separation of a Maximum-Boiling Azeotrope. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 46, p. 18042–18053, 19 nov. 2014.
- LUYBEN, W. L. Dynamic simulation of flooded condensers. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 118, p. 12–20, 2017.
- LUYBEN, W. L. Design and control of a pressure-swing distillation process with vapor recompression. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 123, p. 174–184, jan. 2018a.
- LUYBEN, W. L. Comparison of flowsheets for THF/water separation using pressure-swing distillation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 115, p. 407–411, jul. 2018b.
- LUYBEN, W. L.; CHIEN, I. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**. [s.l.] Wiley, 2010.
- MATSUDA, K. et al. Separation of Binary Azeotrope Mixture via Pressure-Swing Distillation with Heat Integration. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 44, n. 12, p. 969–975, 2011.
- MUÑOZ, R. et al. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 2, p. 175–183, 2006.
- NAGAHAMA, K.; HIRATA, M. Binary Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Pressures. **Bulletin of The Japan Petroleum Institute**, v. 18, n. 1, p. 79–85, 1976.
- O'DONNELL, J. F.; AYRES, J. T.; MANN, C. K. Preparation of High Purity Acetonitrile. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 9, p. 1161–1162, 1 ago. 1965.
- PRESSON, R. D.; WU, H.-C.; SOCKELL, E. J. **Continuous Acetonitrile Recovery Process**. United States, 7 dez. 1982.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968.
- REPKE, J. et al. **Pressure swing distillation for separation of homogeneous azeotropic mixtures in a mass- and heat-integrated column system: operation performance**. Fifth World Congress on Intelligent Control and Automation (IEEE Cat. No.04EX788). **Anais...IEEE**, 2004a.
- REPKE, J.-U. et al. Pressure swing distillation for separation of homogeneous azeotropic mixtures in a mass- and heat- integrated column system: operation performance. **Fifth World Congress on Intelligent Control and Automation (IEEE Cat. No.04EX788)**, v. 4, p. 3543- 3546 Vol.4, 2004b.
- REPKE, J.-U. et al. Pressure Swing Batch Distillation for Homogeneous Azeotropic Separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, n. 4, p. 492–501, jan. 2007.
- REPKE, J.-U.; FORNER, F.; KLEIN, A. Separation of Homogeneous Azeotropic Mixtures by Pressure Swing Distillation - Analysis of the Operation Performance. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 10, p. 1151–1157, out. 2005.
- REPKE, J.-U.; KLEIN, A. Homogeneous azeotropic pressure swing distillation: Continuous and batch process. Em: [s.l: s.n.]. p. 721–726.
- REPKE, J.-U.; KLEIN, A.; FORNER, F. Homogeneous azeotropic distillation in an energy- and mass-integrated pressure swing column system. Em: [s.l: s.n.]. p. 757–762.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 2011.

SHAN, B. et al. Dynamic control of the pressure-swing distillation process for THF/ethanol/water separation with and without thermal integration. **Separation and Purification Technology**, v. 268, p. 118686, 2021.

SMITH, J. M.; VAN, N. H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. LTC ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SORENSEN, E. Chapter 5 - Design and Operation of Batch Distillation. Em: GÓRAK, A.; SORENSEN, E. (Eds.). **Distillation**. Boston: Academic Press, 2014. p. 187–224.

SUGI, H.; KATAYAMA, T. Ternary liquid-liquid and miscible binary vapor-liquid equilibrium data for the two systems n-hexane-ethanol-acetonitrile and water-acetonitrile-ethyl acetate. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 11, n. 3, p. 167–172, 1978.

SUN, D. et al. Product composition control based on backpropagation neural network in pressure-swing distillation processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 183, p. 109224, 2023.

ŚWIĘTOSŁAWSKI, W.; RIDGWAY, K. R. **Azeotropy and polyazeotropy**. 1963.

WALTER, MARC.; RAMALEY, LOUIS. Purification of acetonitrile. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 165–166, 1 jan. 1973.

WANG, Y. et al. Extractive distillation and pressure-swing distillation for THF/ethanol separation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 8, p. 1463–1472, ago. 2015.

WANG, Y. et al. An improvement scheme for pressure-swing distillation with and without heat integration through an intermediate connection to achieve energy savings. **Computers & Chemical Engineering**, v. 119, p. 439–449, nov. 2018.

WANG, Y.; CUI, P.; ZHANG, Z. Heat-Integrated Pressure-Swing-Distillation Process for Separation of Tetrahydrofuran/Methanol with Different Feed Compositions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 17, p. 7186–7194, 30 abr. 2014.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1 jan. 1964.

YU, B.; WANG, Q.; XU, C. Design and Control of Distillation System for Methylal/Methanol Separation. Part 2: Pressure Swing Distillation with Full Heat Integration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 3, p. 1293–1310, 25 jan. 2012.

YU, B.-Y. et al. Energy-Efficient Extraction–Distillation Process for Separating Diluted Acetonitrile–Water Mixture: Rigorous Design with Experimental Verification from Ternary Liquid–Liquid Equilibrium Data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 51, p. 15112–15121, 27 dez. 2017.

ZHANG, Q. et al. Dynamic control analyses of eco-efficient partially heat-integrated side-stream pressure-swing distillation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 239, p. 116571, 2020.

ZHANG, Z. et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for the Extractive Distillation of Acetonitrile + Water Mixtures Using Dimethyl Sulfoxide at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 12, p. 3364–3369, 12 dez. 2013.

APÊNDICE 1

Pressure Control of Fully Heat-Integrated Pressure-Swing Distillation System Using Hot-Vapor Bypass



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur

Pressure control of fully heat-integrated pressure-swing distillation system using hot-vapor bypass

G.W. Farias Neto, L.O. Carneiro, L.G.S. Vasconcelos, K.D. Brito^{*}, R. Brito

Federal University of Campina Grande, Chemical Engineering Department, Campina Grande, PB 58109-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Azeotropic mixture
Simulation
Acetonitrile-Water
Dynamic

ABSTRACT

Fully heat-integrated pressure-swing distillation system is often more economically viable; however, the dynamic behavior of this system is subject to the effect of floating-pressure in the high-pressure column, making the control of this process a challenge. The most common way to control the pressure in distillation columns is by manipulating the coolant flow rate, but this strategy cannot be used in the heat-integrated pressure-swing distillation because of the coupling between reboiler and condenser. Therefore, this study evaluates the use of hot-vapor bypass to control the pressure of the high-pressure column of the pressure-swing distillation process applied to the separation of azeotropic acetonitrile-water system. Disturbances to the fresh feed flow rate and feed composition were performed. The scheme with dual pressure control presented the lowest average value of the IAE. Moreover, all configurations have shown satisfactory results in controlling the products' composition with an offset of less than 0.013%.

1. Introduction

The occurrence of azeotropes is quite common in the chemical industry, which leads to a constant interest in researching the separation processes of azeotropic mixtures. A known example is the SOHIO process – its byproduct forms an azeotrope between acetonitrile (MeCN) and water (H₂O). This mixture cannot be separated through conventional distillation. Azeotropic mixtures are typically separated by employing extractive or azeotropic distillation; distillation using salt effects; or pressure-swing distillation (PSD) [1].

PSD is suitable for mixtures in which azeotrope composition changes significantly with pressure variation. Generally, PSD can be used if the azeotropic point changes by at least 5 mol% with a moderate pressure variation [2]. An ordinary PSD system comprises two columns: a high-pressure column (HPC) and a low-pressure column (LPC).

The first study to apply the PSD process to separate an azeotropic mixture was published by Lewis [3]. Afterward, Eishah and Luyben [4] performed dynamic modeling studies of the PSD process. An excellent review of this technology is presented by Liang et al. [5].

Regarding the MeCN-H₂O system, Presson et al. [6] were the first authors to propose the use of PSD to obtain high purity MeCN. Most studies focus on steady-state modeling for design optimization and evaluation of the optimum operating conditions [7–11]. It is noteworthy

that the dynamic behavior of PSD applied to the separation of the MeCN-H₂O system is still little investigated. To the best of our knowledge, the work of Repke et al. [12] is one of the only studies in the literature to address this subject.

PSD is considered to be environment-friendly [13], as it does not require the addition of a third component. Also, energy saving through heat integration is quite viable due to the pressure difference between the two columns. The most used configuration of heat integration is between the condenser of the HPC and the reboiler of the LPC. This configuration is shown in Fig. 1.

The condenser and reboiler can be fully or partially heat integrated, as shown in Fig. 1. The full heat integration results in significant cost savings, although it introduces difficulties in dynamic control [14]. These complications occur due to the loss of degrees of freedom of the control system – input heat in the reboiler of the LPC and output heat in the condenser of the HPC. These variables are used to control the temperature of the sensitive stage in the LPC and the HPC pressure, respectively.

The dynamic behavior and control of a fully heat-integrated PSD (FHIPSD) to separate the tetrahydrofuran-water system was investigated by Luyben [15]. The author observed that this configuration presented a significant loss on control performance. Besides, it was only able to handle small disturbances, and the obtained purities were far from the desired specifications. Afterward, Yu et al. [14] proposed a different

^{*} Corresponding author.

E-mail address: karoline.dantas@ufcg.edu.br (K.D. Brito).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119168>

Received 2 March 2021; Received in revised form 18 May 2021; Accepted 16 June 2021

Available online 18 June 2021

1383-5866/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature			
Symbol	Description		
DC_{HPC}	HPC diameter	LS_{HPC}	Sump length in the HPC
DC_{LPC}	LPC diameter	LVI_{drum}^{LPC}	Reflux drum level in the LPC
DD_{HPC}	Reflux drum diameter in the HPC	LVI_{22}^{LPC}	Stage 22 level in the LPC
DD_{LPC}	Reflux drum diameter in the LPC	LVI_{sump}^{LPC}	Sump level in the LPC
DS_{HPC}	Sump diameter in the HPC	LVI_{drum}^{HPC}	Reflux drum level in the HPC
DS_{LPC}	Sump diameter in the LPC	LVI_{sump}^{HPC}	Sump level in the HPC
F_{Fresh}	Fresh feed flow rate	MeCN	Acetonitrile
$F_{coolant}^{LPC}$	Coolant flow rate in the LPC	PSD	Pressure-Swing Distillation
F_{steam}^{HPC}	Steam flow rate in the HPC	PID	Proportional-Integral-Derivative
FHIPS/ PHIPS/ PHIPSD/ PHIPSD	Fully/ Partially Heat-Integrated Pressure-Swing Distillation	PI	Proportional-Integral
HPC	High-Pressure Column	P_2^{HPC}	Stage 2 pressure in the HPC
HC_{LPC}	Tray spacing in the LPC	P_{drum}^{HPC}	Reflux drum pressure in the HPC
HC_{HPC}	Tray spacing in the HPC	P_1^{LPC}	Stage 1 pressure in the LPC
IAE	Integral of Absolute Error	Q_{RHPC}	Heat duty in the HPC
LPC	Low-Pressure Column	R_{HPC}	Reflux flow rate from the HPC
LD_{LPC}	Reflux drum length in the LPC	R_{LPC}	Reflux flow rate from the LPC
LD_{HPC}	Reflux drum length in the HPC	RR_{HPC}	Reflux ratio in the HPC
LS_{LPC}	Sump length in the LPC	RR_{LPC}	Reflux ratio in the LPC
		T_{22}^{LPC}	Stage 22 temperature in the LPC
		T_{13}^{HPC}	Stage 13 temperature in the HPC

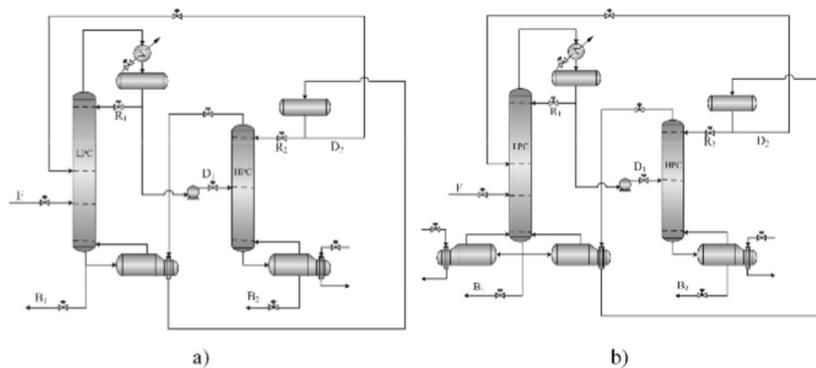


Fig. 1. Pressure-swing distillation system a) fully heat-integrated; b) partially heat-integrated.

control structure for the FHIPS used to separate a methylal-methanol mixture. The authors used three temperature controllers that manipulated the heat input rate to the reboiler of the HPC and the reflux ratios of both columns. As the pressure of the HPC is not controlled, pressure-compensated temperature control is necessary. This structure proved to be efficient in controlling composition for large disturbances in the feed.

According to Luyben [16], the floating-pressure in HPC makes the control more complex, as it affects the volatility and the saturation temperature. In PSD, this effect can be even more harmful, as the mixture to be separated is necessarily sensitive to pressure variation. To allow direct pressure control, the FHIPS configuration is converted into partially heat-integrated PSD (PHIPS) through the inclusion of an auxiliary heat exchanger (reboiler or condenser), increasing the required investment cost.

Corrective strategies are generally used to minimize the effects of the floating-pressure in FHIPS. The pressure-compensated temperature seems to be a good solution for composition control. On the other hand,

no pressure control can make the process less secure. In the work of Yu et al. [14], the HPC pressure increased from 1,200 to 1,347 kPa (15.4%) when a disturbance of +20% was applied to the feed flow rate.

This study investigates the dynamic behavior of the separation process of MeCN-H₂O through PSD. The FHIPS is evaluated, as the absence of an auxiliary heat exchanger makes the control more complex. Furthermore, a new control structure is tested for a fully heat-integrated PSD system, using hot-vapor bypass to control the HPC pressure. This new strategy avoid the floating-pressure, making the process operation more stable and safer. To the best of our knowledge, there are no published studies that have used hot-vapor bypass to control the HPC pressure of a PSD process. Therefore, this work's main objective is to propose a control structure capable of controlling the pressure of both columns in an FHIPS system, without the addition of an auxiliary heat exchanger.

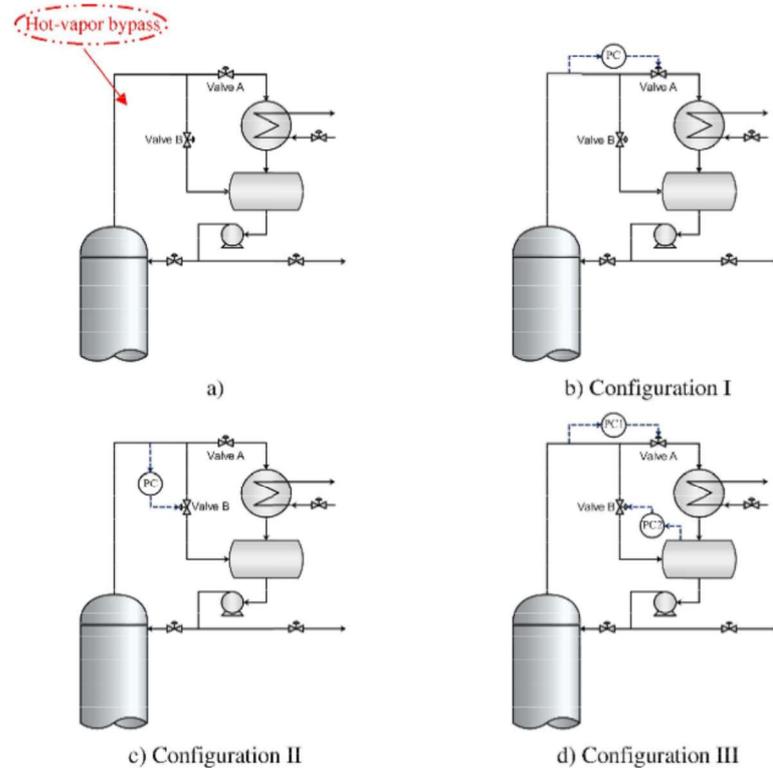


Fig. 2. Hot-vapor bypass configurations.

2. Hot-Vapor bypass

The most common way to control the pressure in distillation columns is by manipulating the cooling flow rate, and at a real plant is hard due to its large value. However, this strategy cannot be used in the HPC of FHIPSD, because of the fully coupling between condenser and reboiler. In this case, it is required another approach to control the pressure, as the hot-vapor bypass strategy. According to Kister and Hanson [17], the hot-vapor bypass employing mounted condensers at the ground level is one of the most popular for large cooling-water condensers. For this reason, it is widely used in flooded condensers.

To control the pressure by using hot-vapor bypass, the overhead vapor is split into two streams. The first one flows to the condenser, where the vapor is sub-cooled. The other stream goes directly to the reflux drum, as shown in Fig. 2a.

In configuration I (Fig. 2b), the control element is valve A, which opens when the column pressure increases, allowing more steam to be directed to the condenser, promoting an increase in the ratio between condensed and bypassed steam; more condensed steam reduces the temperature and, consequently, the pressure. In configuration II (Fig. 2c), the control element is valve B and, when the column pressure increases, it closes to direct more steam to the condenser. Finally, configuration III (Fig. 2d), uses a double pressure control manipulating valves A and B to obtain a combined effect of the relationship between

condensed and bypassed steam.

For cases in which the column pressure decreases, the behavior of the valves is reversed. In Configuration I, valve A is closed; in Configuration II, valve B is opened; in Configuration III, we have the combined effect of manipulating valves A and B.

Luyben [18] studied a few control structures for controlling pressure in a distillation column with an air-cooled condenser. The author concluded that the hot-vapor bypass configuration shown in Fig. 2d provides an effective pressure control.

Ciannella et al. [19] evaluated three strategies (Fig. 2a, Fig. 2b, Fig. 2c, Fig. 2d) that can be applied to the FHIPSD. The authors showed that configuration 2c presented the best performance in terms of pressure control.

3. Process modeling

3.1. Steady-State

The acetonitrile–water system forms a minimum-boiling azeotrope that is highly sensitive to changes in pressure – the azeotropic composition changes from 69.7 to 58.9 mol% (18.6%) as the pressure increases from 1 to 4 atm, as shown in Fig. 3a and Fig. 3b. When significant composition changes (>5 mol %) can be achieved over a moderate pressure range, this effect can be exploited to separate azeotropic

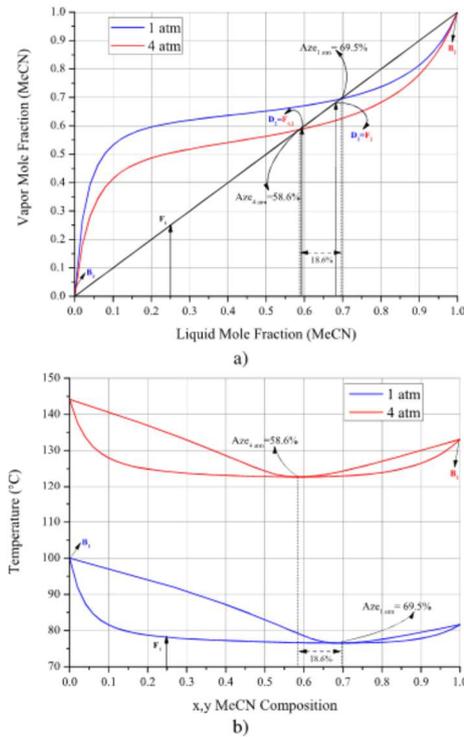


Fig. 3. a) x-y and b) T-xy diagrams for MeCN-H₂O.

mixtures by the so-called PSD [2].

To describe the non-ideal behavior of this system, a suitable thermodynamic model must be chosen. According to Acosta et al. [20], Wilson, NRTL and UNIQUAC models show similar results for the correlation of vapor-liquid equilibrium data. In this current study, the Wilson model was adopted. The binary interaction parameters were obtained from the Aspen Plus™ database. The vapor phase was considered ideal.

The work by Li et al. [11] was used as the base case for this current study. All the required information to modeling the FHIPSD process is summarized in Fig. 4. The split fraction – the amount of hot-vapor bypass that goes to the reflux drum – is set to 6.45%.

The steady-state simulation of the FHIPSD process was implemented in Aspen Plus™, as shown in Fig. 5. To model both distillation columns, the RadFrac routine was used. The LPC was modeled without the reboiler and the HPC without the condenser – this reduces one degree of freedom in each column. To improve convergence, the algorithm “strongly non-ideal liquid” was used. Condenser and reboiler were implemented using the HeatX routine by specifying the subcooling degree of the hot stream outlet. The use of the HeatX block to simulate the reboiler/condenser allows direct coupling to the Aspen Plus™, without the need of modifying the Aspen Plus Dynamics™ Constraints, as shown in Fig. 5. For the LPC sump and the HPC reflux drum, the “Flash2” routine was adopted and configured as adiabatic, having no pressure drop.

Pumps and valves were included in the flowsheet to obtain a realistic

dynamic simulation in a further step of this work. Valves and pumps have been configured to not present saturation in the dynamic simulation and the pressure drop in the columns was 0.0068 atm per tray. They were configured to avoid saturation. As the amount of figures is high, we have included the detailed PFD of the process in Aspen Plus Dynamics™ and screenshots of configuration I, II and III and their control faceplates as a Supplement.

The fraction of the HPC overhead vapor flow rate that bypasses the condenser/reboiler is a function of the subcooling degree. A sensitivity analysis was performed with it to calculate this fraction. In this sensitivity analysis, the heat duty of the condenser/reboiler is kept constant to ensure the design conditions. This is possible with the adjustment of the hot-vapor bypass flow rate for each degree of subcooling. When the hot vapor flow rate increases, less vapor goes to the condenser/reboiler. As the heat duty is constant, the subcooling degree increases. In this case, the numerator and denominator of the logarithmic mean temperature difference increase, but the denominator changes in a logarithmic way. To keep a constant value of the heat duty, the area of the heat exchange should be increased. Therefore, a larger heat exchange area is required. This behavior is shown in Fig. 6.

Heat transfer was limited to a maximum subcooling degree of 22 °C because the temperature of the condensed is 100.8 °C, approximately the same as the bottom temperature of the LPC. In this sense, the calculated heat exchange area was equal to 82.15 m². The overall heat transfer coefficient was 850 W/(m².K) [1].

3.2. Sensitivity stages

Inferential temperature control is the most usual strategy to control the composition in distillation processes. The key step for effective control is determining the sensitive stage of each manipulated variable. In the FHIPSD, there are three possible manipulated variables: reflux ratio in the LPC (RR_{LPC}), reflux ratio in the HPC (RR_{HPC}), and the heat duty in the HPC reboiler (Q_{RHPC}). Luyben [21] presents a few techniques to select the sensitive stages. The sensitivity criterion was used in this present study. According to this technique, the selected stage should present the higher temperature variation to a small variation (±0.1%) of the manipulated variable.

Fig. 7 shows the application of the sensitivity criterion for the LPC reflux ratio. The sensitive stage is 22, near the bottom of LPC. This result is a consequence of the strong coupling between variables at the top of the column with those at the bottom.

The results of the sensitivity criterion of the HPC are illustrated in Fig. 8. Reflux ratio and heat duty present the same sensitive stage (13), as shown in Fig. 8a and Fig. 8b, respectively. Using the slope criterion, stage 13 was also the sensitive stage for both variables. As stage 13 was identified as sensitive in the two methods used for both variables, the inferential temperature control strategy will have only one temperature control for the HPC.

3.3. Dynamic simulations

Realistic dynamic simulations are run in Pressure Driven mode, as it represents what actually occurs in the plant operation [22]. Converting from steady-state simulation from Aspen Plus™ to Aspen Plus Dynamics™ requires the design of columns and vessels (sump and reflux drum), as the inventory must be defined. The columns' diameters were calculated using the Column Internal/Interactive Sizing mode from Aspen Plus™, while the length and diameter of the reflux drums and sumps were calculated for a 5-minute hold-up for a 50% level [21].

Three configurations were evaluated for the control of the HPC pressure [19]. They are shown in Fig. 2a, Fig. 2b, Fig. 2c, and Fig. 2d, which correspond, respectively, to configurations I, II, and III of this work. The basic control structure is presented in Fig. 9. It comprises 10 proportional-integral-derivative (PID) controllers. This structure does not consider the HPC pressure control yet. It is important to highlight

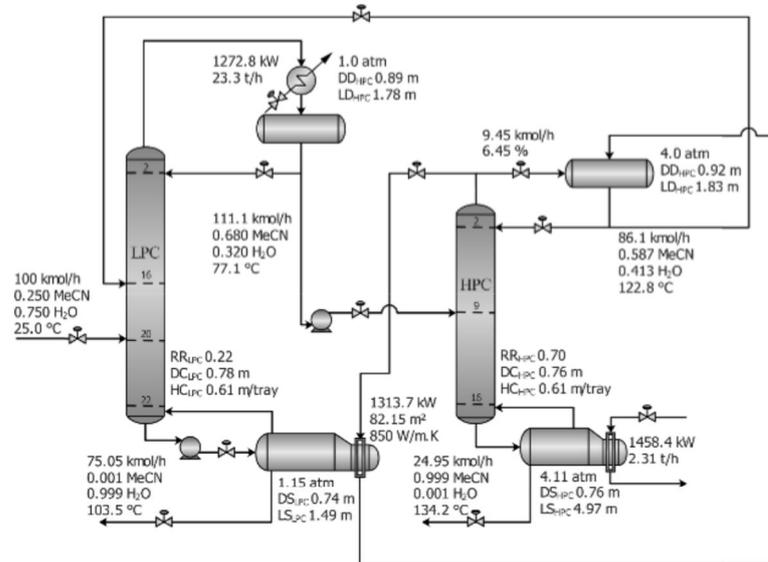


Fig. 4. Process information of the base case.

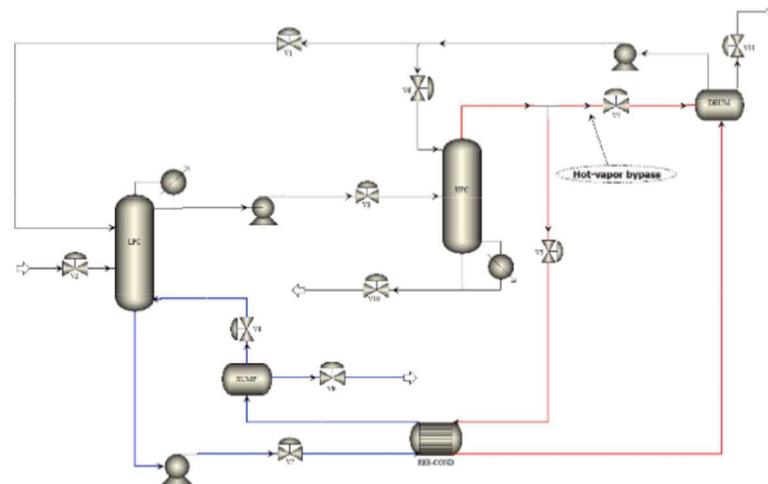


Fig. 5. Flowsheet for FHIPSD with hot-vapor bypass implemented in Aspen Plus™.

that, as the LPC was simulated with a decoupled reboiler, a level controller had to be included in the last stage to guarantee the suitable hydraulic functioning of the column.

The closed-loop tuning of the temperature controllers (TC-LPC and TC-HPC) was performed for each assessed configuration, and the PID parameters were calculated using the Ziegler-Nichols method. A dead-time of 2 min was considered. The tuning was performed in two

stages. First, the TC-HPC was tuned with the TC-LPC in automatic. Last, with the TC-HPC adjusted and in auto, the TC-LPC was tuned. Other tuning sequences were tested but presented a worse performance than the sequence described. The HPC reflux is maintained constant by the FC-R_{HPC} controller that manipulates the valve V6 with reverse action. On the other hand, the reflux rate of the LPC is directly modified to control the temperature of stage 22.

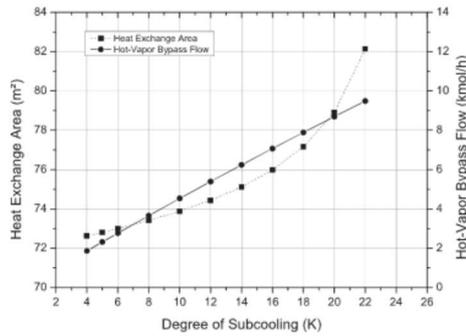


Fig. 6. Hot-vapor bypass flow rate and heat exchange area as a function of the subcooling degree.

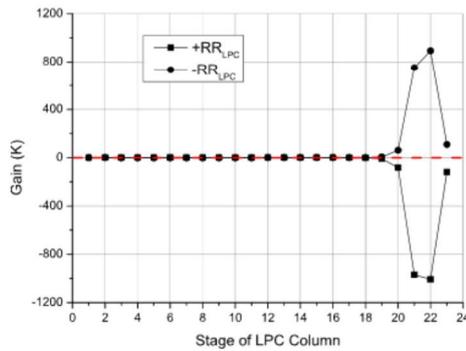


Fig. 7. Sensitivity criterion for the LPC.

Aspen Plus™ treats the condenser as the column's first stage. As the HPC was simulated with a decoupled condenser, the reflux drum becomes the first stage for Aspen Plus™. That way, the pressure measured in the column, which corresponds to the pressure of the actual first stage, corresponds to the pressure of Aspen's stage 2.

Table 1 summarizes the information about the basic control

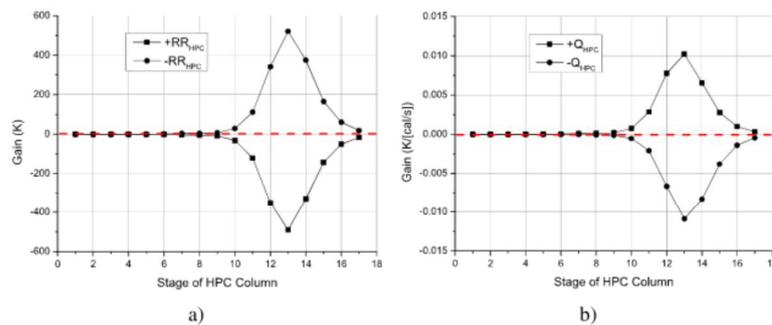


Fig. 8. Sensitivity criterion for the HPC, a) reflux ratio and b) reboiler heat duty.

structure, which is the same for all the evaluated configurations. Table 2 presents information about each pressure control structure for the HPC.

4. Results and discussion

To test the effectiveness of the pressure control strategies proposed for FHIPSD, disturbances of $\pm 10\%$ were performed in the fresh feed flow rate (90 – 110 kmol/h) and the composition of MeCN (22.5 – 27.5%). For all evaluated disturbance scenarios, no controllers' saturation or vessel overflows were observed.

To evaluate disturbance rejection for the three studied configurations, the integral of absolute error index (IAE) was adopted as the pressure control performance indicator. This index quantifies how close the setpoint was to the controlled variable specification during a certain period and is defined by Eq (1).

$$IAE = \int_{t_0}^t |y - y^{SP}| dt \quad (1)$$

where y is the controlled variable value and y^{SP} is the set-point value; t_0 and t are the initial and final time, respectively.

4.1. Pressure control

The dynamic performance of the pressure when subject to disturbances in the feed flow rate is presented in Fig. 10. Configuration III had the smallest overshoots, while Configuration I presented the largest ones. This result was observed for both positive and negative disturbances.

Configuration III has two control valves: one for the column and the other for the reflux drum.

The results obtained for disturbances in the feed composition are shown in Fig. 11. Again, Configuration III presented the smallest overshoots, and Configuration I the largest. Configuration I manipulates the valve that directs the flow rate to the condenser/reboiler. On the other hand, Configuration II manipulates the valve of hot-vapor, which is a bypassing flow rate. This means that its flow rate is much lower than the flow rate to the condenser/reboiler. Lower flow rates imply small valves, which are usually more sensitive in terms of control. As the hot-vapor has a more sensitive valve (Configuration II), it presents a better control performance when compared to that of Configuration I. The two valves of Configuration III promoted the best performance in pressure control, as they reduced the reflux temperature variation.

Table 3 presents the average values of IAE for the three evaluated configurations. Configuration III presented the lowest value of the IAE. A difference of 9.4% when compared to Configuration II (the intermediate result).

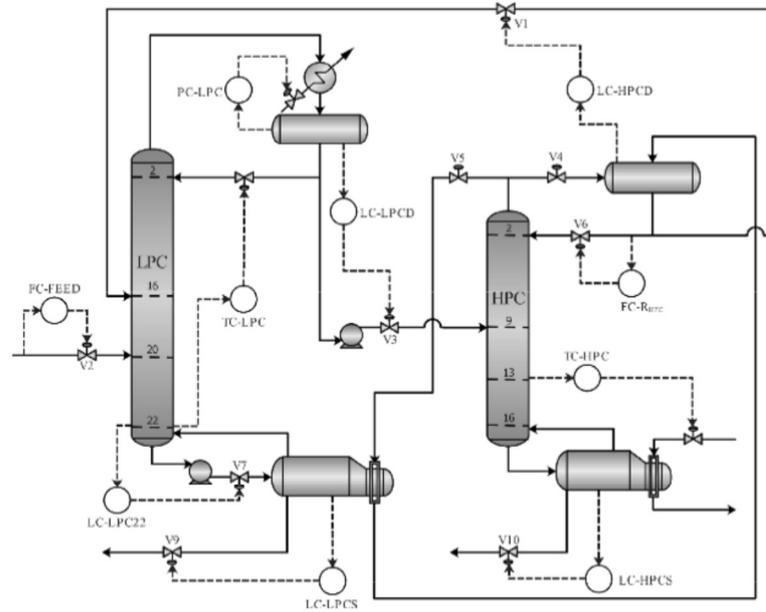


Fig. 9. Basic control structure.

Table 1
Information of basic control structure.

Parameters	FC-FEED	FC-RHPC	PC-LPC	LC-LPCD	LC-LPC22	LC-LPCS	LC-HPCD	LC-HPCS
Controlled	F_{Feed}	R_{HPC}	p_1^{LPC}	Lv_{drum}^{LPC}	Lv_{22}^{LPC}	Lv_{lump}^{LPC}	Lv_{drum}^{HPC}	Lv_{lump}^{HPC}
Manipulated	V2	V6	$p_{condant}^{LPC}$	V3	V7	V9	V1	V10
Gain (%/%)	0.5	0.5	20	10	10	10	10	10
Integral (min)	0.3	0.3	10	9999	9999	9999	9999	9999
Derivative (min)	0	0	0	0	0	0	0	0
Controller action	Reverse	Reverse	Direct	Direct	Direct	Direct	Direct	Direct

Table 2
Information of each pressure control structure for the HPC.

Configuration	I			II			III			
	TC-LPC	TC-HPC	PC-HPC	TC-LPC	TC-HPC	PC-HPC	TC-LPC	TC-HPC	PC1-HPC	PC2-HPC
Controlled	T_{22}^{LPC}	T_{13}^{HPC}	p_2^{HPC}	T_{22}^{LPC}	T_{13}^{HPC}	p_2^{HPC}	T_{22}^{LPC}	T_{13}^{HPC}	p_2^{HPC}	p_{drum}^{HPC}
Manipulated	R_{LPC}	F_{stream}^{HPC}	V5	R_{LPC}	F_{stream}^{HPC}	V4	R_{LPC}	F_{stream}^{HPC}	V5	V4
Gain (%/%)	8.14	10.31	5	6.72	11.54	5	6.72	12.34	5	5
Integral (min)	10.35	3.90	10	11.83	3.69	10	11.48	3.62	10	10
Derivative (min)	1.66	0.62	0	1.89	0.59	0	1.84	0.58	0	0
Controller action	Direct	Reverse	Direct	Direct	Reverse	Reverse	Direct	Reverse	Direct	Reverse

It is important to note that, for positive disturbances in both feed's composition and flow rate, the IAE results of Configuration II were less than those of Configuration III. This may be explained due to small pressure offsets -7×10^{-4} atm for composition disturbance and 8×10^{-4} atm for flow rate disturbance – in the column of Configuration III. If such offset is disregarded, the IAE values obtained for these disturbance scenarios would be 8.4×10^{-3} atm and 14.6×10^{-3} atm, respectively. These results are compatible with those obtained by Cianella et al. [19]. The

authors of that work concluded that Configuration II was the best option because it presents a simpler control structure than Configuration III.

According to the results shown in the present paper, Configuration III has the best performance in controlling the pressure of HPC. This configuration was also evaluated by Luyben [18] and presented an efficient performance to control the column pressure.

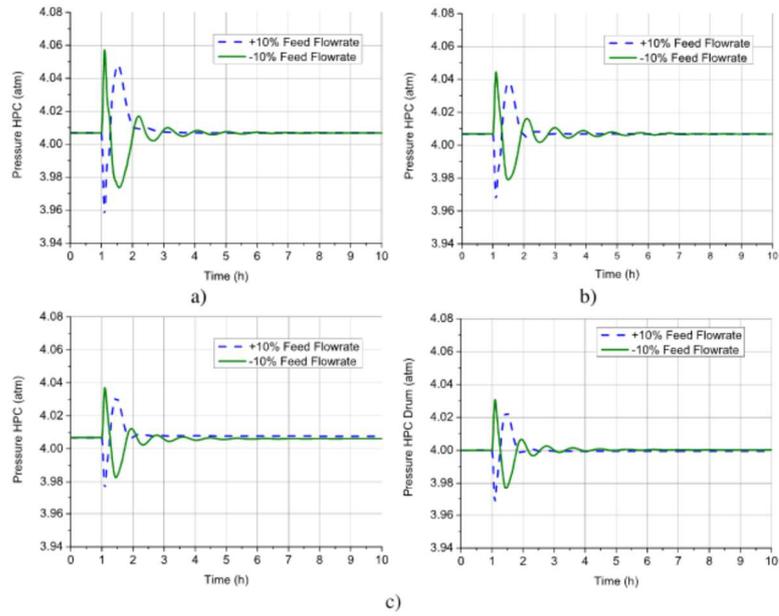


Fig. 10. Pressure behavior for fresh feed disturbance: a) Configuration I, b) Configuration II, and c) Configuration III.

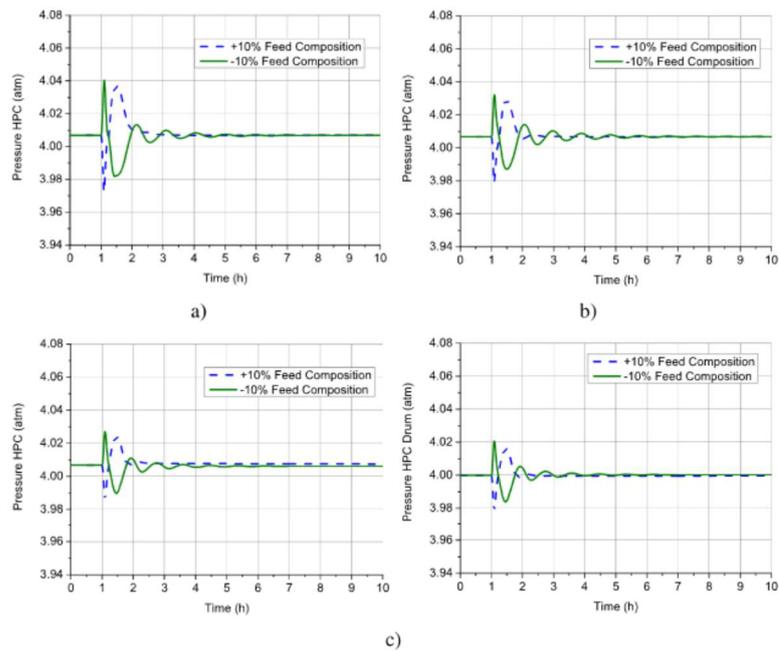


Fig. 11. Pressure behavior for feed composition disturbance: a) Configuration I, b) Configuration II, and c) Configuration III.

Table 3
IAE for each configuration of hot-vapor bypass pressure control.

Configuration	I		II		III			
	PC-HPC (10^{-3} atm)		PC-HPC (10^{-3} atm)		PC1-HPC (10^{-3} atm)		PC2-HPC (10^{-3} atm)	
Disturbance	+	-	+	-	+	-	+	-
Flow rate	25.9	29.4	18.1	24.6	20.1	19.8	15.3	17.8
Composition	18.2	20.6	11.7	17.9	14.9	10.6	14.8	12.9
Average	23.5		18.1		16.4		15.2	

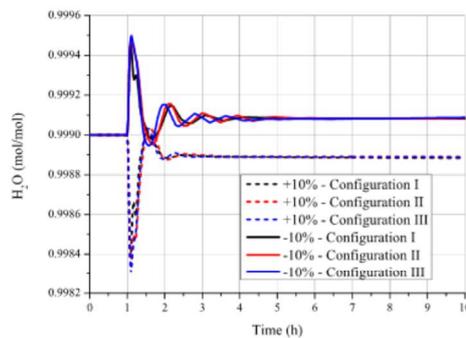
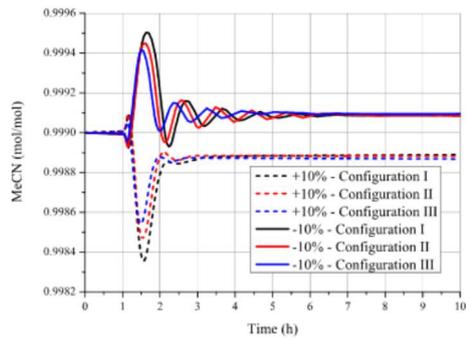


Fig. 12. Composition behavior for disturbance in feed flow rate.

4.2. Composition control

The control structure must keep the products' compositions at the specified setpoints. This is a difficult task for the inferential temperature control, which is the case of the present work. Luyben [16] and Zhang et al. [23] studied complex control structures to reduce the composition fluctuation, mainly for partially heat-integrated PSD systems.

A simple control scheme was adopted in the present study. It presented satisfactory results for flow rate disturbances, as shown in Fig. 12. All the configurations had similar results regarding overshoots and offsets in the evaluated disturbances. In the case of positive disturbances, the average offset of the MeCN composition was 0.012%. As for negative disturbances, the average offset was 0.009%. Values in that same order of magnitude were obtained for the H_2O composition.

The results for disturbances to the feed composition are shown in Fig. 13. The settling times for negative disturbances were higher when compared to those of positive disturbances. The settling time for H_2O purity was almost the same for the three evaluated configurations. On

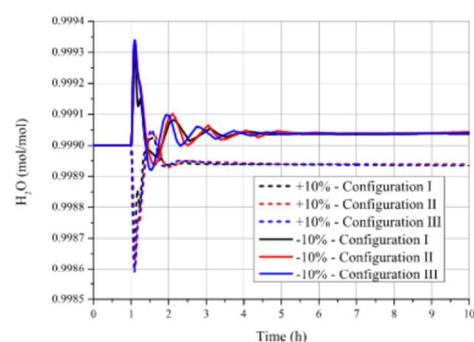
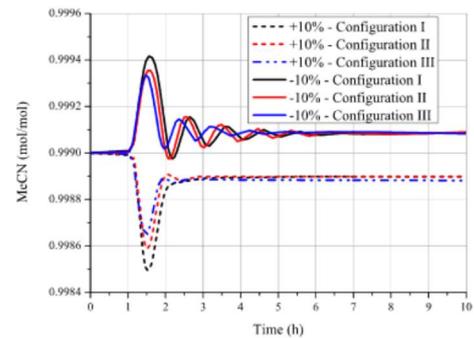


Fig. 13. Composition behavior for disturbance in feed composition.

the other hand, the settling time of MeCN composition varied more with the control configuration: Configuration III presented the lowest settling time (between 3 and 4 h), while Configurations I and II had the largest times (between 4 and 5 h).

5. Concluding remarks

The use of hot-vapor bypass to control the pressure of the HPC in an FHIPSD system proved to be effective in correcting the effect of floating-pressure for both disturbances in flow rate and composition of the feed. This is a more economically viable solution than the addition of an auxiliary condenser, which is the more usual solution.

The three evaluated configurations were able to control the pressure satisfactorily. Also, they were able to maintain the product specifications with an offset of at most 0.013%. Configuration III presented the lowest average IAE, being the best pressure control option for the system studied in this work.

It was observed that the sequence in which the temperature

controllers were tuned was essential to achieve the obtained results. When tuned in another sequence, or when proportional-integral (PI) controllers were used for temperature control, the results were not satisfactory due to the strong coupling between the variables of the two columns.

CRediT authorship contribution statement

G.W. Farias Neto: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Visualization, Writing - original draft. **L.O. Carneiro:** Conceptualization, Data curation. **L.G.S. Vasconcelos:** Writing - review & editing. **K.D. Brito:** Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **R. Brito:** Funding acquisition, Project administration, Resources, Software, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financially supporting this work.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119168>.

References

- [1] J.P. Knapp, M.F. Doherty, A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1992), <https://doi.org/10.1021/ie00001a047>.
- [2] A. Gorak, Z. Olujić, *Distillation: Fundamentals and Principles* (2014), <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66923-9>.
- [3] Warren K Lewis, *Dehydrating Alcohol and the Like* (1928), <https://patents.google.com/patent/US1676700A/en>.
- [4] S.I. Abu-Eishah, W.L. Luyben, Design and Control of a Two-Column Azeotropic Distillation System, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1985), <https://doi.org/10.1021/i2000028a024>.
- [5] S. Liang, Y. Cao, X. Liu, X. Li, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Wang, Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control, *Chem. Eng. Res. Des.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.040>.
- [6] Robert D. Presson, Hsin-Chih Wu, Edward J. Sockell, *Continuous Acetonitrile Recovery Process* (1982), <https://patents.google.com/patent/US4362603A/en>.
- [7] K. Huang, L. Shan, Q. Zhu, J. Qian, Adding rectifying/stripping section type heat integration to a pressure-swing distillation (PSD) process, *Appl. Therm. Eng.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.07.003>.
- [8] K. Matsuda, K. Huang, K. Iwakabe, M. Nakaiwa, Separation of binary azeotrope mixture via pressure-swing distillation with heat integration, *J. Chem. Eng. Japan.* (2011), <https://doi.org/10.1252/jcej.11we064>.
- [9] F. Huang, S. Zheng, Y. Chen, M. Zhou, X. Sun, Simulation and Optimization of Pressure-Swing Distillation System for High Purity Acetonitrile, in: 2016. <https://doi.org/10.2991/msota-16.2016.22>.
- [10] A. Adjay Sagar, I. Rahman, Optimization of Pressure-Swing Distillation by Evolutionary Techniques: Separation of Ethanol-Water and Acetonitrile-Water Mixtures, *Chem. Prod. Process Model.* (2018), <https://doi.org/10.1515/cppm-2017-0007>.
- [11] J. Li, K. Wang, M. Lian, Z. Li, T. Du, Process simulation of the separation of aqueous acetonitrile solution by pressure swing distillation, *Processes.* (2019), <https://doi.org/10.3390/pr7070409>.
- [12] J.U. Repeke, F. Forner, A. Klein, Separation of homogeneous azeotropic mixtures by pressure swing distillation - Analysis of the operation performance, *Chem. Eng. Technol.* (2005), <https://doi.org/10.1002/ceat.200500232>.
- [13] Z. Lei, B. Chen, Z. Ding, Special Distillation Processes (2005), <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51648-0.X5000-9>.
- [14] B. Yu, Q. Wang, C. Xu, Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 2: Pressure swing distillation with full heat integration, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2012), <https://doi.org/10.1021/ie201949q>.
- [15] W.L. Luyben, Design and control of a fully heat-integrated pressure-swing azeotropic distillation system, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), <https://doi.org/10.1021/ie071366a>.
- [16] W.L. Luyben, Control of a heat-integrated pressure-swing distillation process for the separation of a maximum-boiling azeotrope, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014), <https://doi.org/10.1021/ie502395h>.
- [17] H.Z. Kister, D.W. Hanson, Control column pressure via hot-vapor bypass, *Chem. Eng. Prog.* (2015).
- [18] W.L. Luyben, Quantitative comparison of alternative control schemes for air-cooled condensers, *AIChE J.* (2006), <https://doi.org/10.1002/aic.10648>.
- [19] S. Ciannella, A.S. Damasceno, I.C. Nunes, G.W. de Farias Neto, W.B. Ramos, R. P. Brito, Using hot-vapor bypass for pressure control in distillation columns, *Chinese, J. Chem. Eng.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.023>.
- [20] J. Acosta, A. Arce, E. Rodil, A. Soto, A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate, *Fluid Phase Equilib.* (2002), [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00171-1).
- [21] W.L. Luyben, *Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation* (2006). <https://doi.org/10.1002/0471785253>.
- [22] W.L. Luyben, I.L. Chien, Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes (2010). <https://doi.org/10.1002/9780470575802>.
- [23] Q. Zhang, C. Li, A. Zeng, Y. Ma, X. Yuan, Dynamic control analysis of partially heat-integrated pressure-swing distillation for separating a maximum-boiling azeotrope, *Sep. Purif. Technol.* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115853>.

APÊNDICE 2

Improving Control of Fully Heat-Integrated Pressure Swing Distillation Through Partially Flooded Reboiler/Condenser



Improving control of Fully Heat-Integrated pressure Swing distillation through partially flooded Reboiler/Condenser

G.W. Farias Neto^{*}, K.D. Brito, R.P. Brito

Federal University of Campina Grande, Department of Chemical Engineering, Campina Grande, PB 58109-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Azeotrope
Acetonitrile-Water
Control and Dynamic Evaluation
Separation

ABSTRACT

The binary mixture formed by acetonitrile (MeCN) and water (H₂O) presents a minimum azeotrope highly sensitive to pressure variations, which can be separated through pressure-swing distillation (PSD), which is considered a very energy efficient process due to the possibilities of heat integration, in particular integration between the condenser and the reboiler of columns, known as Fully Heat-Integrated PSD (FHIPSD); in addition to being friendly from the environmental point of view. Despite promoting energy gains, integration reduces the freedom to control the process and, consequently, allows pressure fluctuation in the high-pressure column. This study evaluates the use of a partially flooded reboiler/condenser as a way to recover a degree of freedom of the process. The ability to maintain the purity specifications of products in two FHIPSD control configurations (conventional and with partially flooded reboiler/condenser) was evaluated for disturbances in the flow rate and feed composition. The use of a partially flooded reboiler/condenser allows controlling the heat exchange area by manipulating the level of liquid in the heat exchanger. The results showed that the partially flooded reboiler/condenser configuration promoted significant reductions in the steady state error values in the MeCN composition; and for positive flow disturbances, the steady state error value was reduced from 0.109 mol% to 0.004 mol %.

1. Introduction

PSD is an important process for the separation of pressure-sensitive azeotropic mixtures. A system can be considered sensitive to pressure variation when the azeotrope composition is modified by at least 5% with a moderate pressure variation [1].

Lei et al. [2] and Liang et al. [3] present a list of azeotropic mixtures considered sensitive to pressure variations and that can be purified using PSD. The system composed of MeCN and H₂O appears in both studies as a mixture that can be separated using PSD.

The binary mixture formed by MeCN and H₂O has a minimum azeotrope that is highly sensitive to pressure changes. As shown in Fig. 1, the azeotrope composition changes from 69.7 to 58.9 mol% with pressure change from 1 to 4 atm (a 10.9 mol% difference).

The first reference found in literature on the use of PSD to obtain high purity MeCN was the work by Presson et al. [4]. Studies related to PSD modeling for the MeCN-H₂O system are mainly aimed at design optimization and operational condition ([5,6,7,8,9]); Repke et al. [10] is one of the few works that evaluate dynamics and control.

For the separation of binary systems, the PSD process consists of two

columns operating at different pressures: the one with higher pressure is called High-Pressure Column (HPC) and the one with lower pressure is called Low-Pressure Column (LPC). Product streams depend on the type of azeotrope to be separated. Maximum azeotropes have the products of interest obtained in the distillate streams and minimum azeotropes have the products of interest obtained in the base streams. For the MeCN-H₂O system, HPC and LPC base streams consist of MeCN and H₂O, respectively.

The distinction between the operating pressures of columns results in significant difference between the temperature profiles of columns, as observed in Fig. 1b. This temperature difference makes it possible to carry out various forms of energy integration, allowing the reduction of steam consumption and, consequently, carbon dioxide (CO₂) emissions.

According to Hamad and Dum [11], it is possible to reduce by 60% the energy consumption of a PSD system for tetrahydrofuran-water by performing an optimization procedure involving energy integration. Zhai et al. [12] proposed three intensified schemes for PSD using heat integration and heat pump. As a result, the PSD scheme with the application of a heat pump has the best performance, with a reduction of 51.30% in capital cost and 84.73% in CO₂ emissions.

In the case of PSD systems, the heat integration with the greatest

^{*} Corresponding author at: Federal University of Campina Grande, Department of Chemical Engineering.
E-mail address: gilvan.wanderley@eq.ufcg.edu.br (G.W. Farias Neto).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124334>

Received 12 April 2023; Received in revised form 28 May 2023; Accepted 10 June 2023

Available online 12 June 2023

1383-5866/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature			
Symbol	Description	Lvl_{drum}^{LPC}	Reflux drum level in the LPC
A _{exch}	Heat exchange area for condensation	Lvl_{sump}^{LPC}	Sump level in the LPC
A _{exch} ^{Total}	Total heat exchange area	Lvl_{drum}^{HPC}	Reflux drum level in the HPC
DCHPC	HPC diameter	Lvl_{sump}^{HPC}	Sump level in the HPC
DCLPC	LPC diameter	LC-LPCDsetpoint	LC-LPCD controller setpoint
DDHPC	Reflux drum diameter in the HPC	MeCN	Acetonitrile
DDLPC	Reflux drum diameter in the LPC	Pdrop	Pressure drop for stage
DSHPC	Sump diameter in the HPC	PHIPSD	Partially Heat-Integrated Pressure Swing Distillation
DSLPC	Sump diameter in the LPC	PFRC	Partially Flooded Reboiler/Condenser
D _{1,LPC}	Distillate flow rate from LPC	PSD	Pressure Swing Distillation
F _{Feed}	Fresh feed flow rate	PI	Proportional Integral
F _{Boilup}	Boilup flow rate	P_2^{HPC}	Stage 2 pressure in the HPC
F _{coolant} ^{LPC}	Coolant flow rate in the LPC	P_2^{LPC}	Stage 2 pressure in the LPC
F _{steam} ^{HPC}	Steam flow rate in the HPC	QHPC	Heat duty of the HPC reboiler
FHIPSD	Fully Heat-Integrated Pressure Swing Distillation	RLPC	Reflux flow rate from the LPC
HPC	High-Pressure Column	RRHPC	Reflux ratio in the HPC
HCLPC	Tray spacing in the LPC	RRLPC	Reflux ratio in the LPC
HCHPC	Tray spacing in the HPC	SSE	Steady state error
IAE	Integral of Absolute Error	T ₂₂ ^{LPC}	Stage 22 temperature in the LPC
LPC	Low-Pressure Column	T ₁₃ ^{HPC}	Stage 13 temperature in the HPC
LDLPC	Reflux drum length in the LPC	T _{Settling}	Settling time
LDHPC	Reflux drum length in the HPC	%OSOS	Percent Overshoot
LSLPC	Sump length in the LPC	% _{drum} ^{HPC}	HPC reflux drum level in percent
LSHPC	Sump length in the HPC		

potential for energy gain is the use of the HPC overhead to supply energy for LPC. In this configuration, the same heat exchanger works simultaneously as LPC reboiler and as HPC condenser (reboiler/condenser). This heat integration can occur in two ways: 1) Fully Heat-Integrated PSD (FHIPSD) – when the heat supplied to LPC is equal to the heat removed in HPC; 2) Partially Heat-Integrated PSD (PHIPSD) – when heats are different, and it is necessary to use an auxiliary heat exchanger (supplying or removing energy). In the study conducted by Yin et al. [13], a total annual cost reduction of 15.75% for PHIPSD and 27.39% for FHIPSD were achieved compared to conventional PSD.

Full heat integration results in significant cost savings, although it presents control difficulties [14]. This issue was evidenced in the study by Luyben [15], in which the author concluded that due to the loss of degree of freedom in the control, FHIPSD presented significant penalties in dynamics and control. The use of a reboiler/condenser makes it impossible to manipulate the heat duty of the LPC reboiler and the heat duty of the HPC condenser; variables that are generally used to control the LPC sensitive stage temperature and HPC pressure, respectively.

Pressure fluctuation in HPC makes dynamics and control even more challenging, as pressure exerts influence on volatility and saturation temperature [16]. One approach to mitigate the impact of pressure fluctuations on product composition is to implement direct control of product compositions and utilize cascade control to adjust temperature controller setpoints. This strategy, as demonstrated in the study by Shan et al. [17], offers a potential solution; however, it is constrained by the requirement for online composition measurements. An intelligent control strategy based on back propagation neural network is proposed by Sun et al. [18] for product composition control in PSD processes, aiming to overcome the challenge of real-time online measurement of composition. However, it should be noted that the requirement for training data for the neural network can still pose a complicating factor. To

circumvent the effects of pressure fluctuation, Yu et al. [14] used a temperature controller with pressure compensator. This strategy corrects the temperature setpoint according to column pressure fluctuations and proved to be efficient to control the composition in FHIPSD configurations.

The pressure compensator temperature control strategy has shown good results but does not prevent pressure fluctuations in FHIPSD. Farias Neto et al. [19] proposes the use of hot-vapor bypass as a way to control the HPC pressure in an FHIPSD without using an auxiliary heat exchanger. In this way, the authors were able to add a new degree of freedom to the process in order to control pressure fluctuations.

To enhance the control of FHIPSD without relying on an auxiliary heat exchanger, this study introduces the utilization of a partially flooded reboiler/condenser as a novel approach to introduce an additional degree of freedom in FHIPSD. The new degree of freedom will be utilized to control the pressure of the HPC, which is one of the main challenges in FHIPSD control. It is noteworthy that the modeling of such equipment in the context of PSD has not been explored in previous literature, making this study particularly innovative and unique in its focus.

2. Partially flooded Reboiler/Condenser

The idea for a partially flooded reboiler/condenser is based on the work of Luyben [20], who considered only the condenser of a single distillation column, and whose main objective was to present a way to simulate a partially flooded condenser in commercial simulators, especially in Aspen Plus Dynamics™. The author also evaluated the use of level manipulation in the condenser as a way to change the heat exchange area and, consequently, the heat removed in the condenser to control the column pressure. As shown in Fig. 2, in the FHIPSD configuration, the condenser and the reboiler are the same equipment, so that

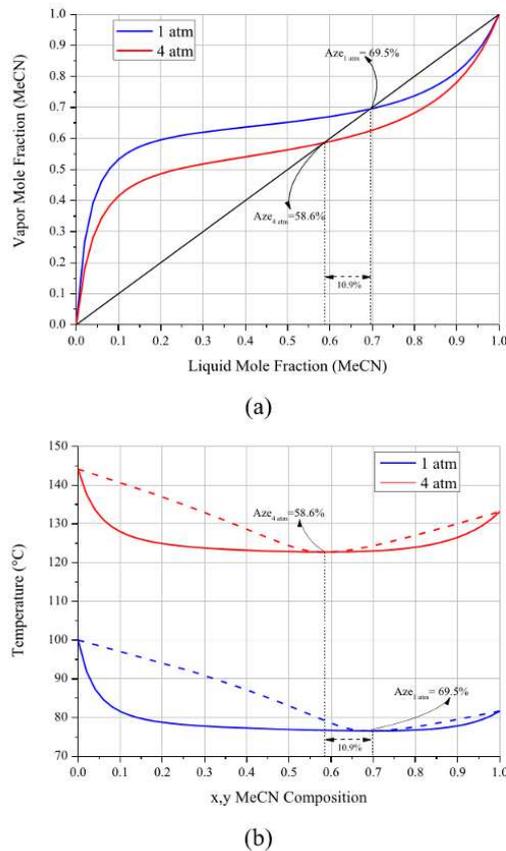


Fig. 1. Thermodynamics diagrams for MeCN-H₂O: xy (a) and Txy (b).

it is possible to use a partially flooded reboiler/condenser.

In the partially flooded reboiler/condenser, part of the heat exchange area is filled with liquid and the rest of the area is available for overhead condensation, as shown in Fig. 3. The level in the heat exchanger and in the reflux drum is equalized by a system of communicating vessels. Therefore, a change in the reflux drum level results in a change in the area available for condensation.

Fig. 3a shows the assumptions of the process steady state condition: the reflux drum is considered at 50% and the available heat exchange area is equivalent to 75% of the total heat exchanger area. Fig. 3b is the borderline case where the reflux drum is completely full and, in this case, the heat exchange area available for condensation in the heat exchanger is equivalent to 25% of the total area. The scenario shown in Fig. 3c is the case where the vessel level is at the height of the interconnection (25%) between the vessel and the heat exchanger; in this scenario, the entire heat exchange area of the heat exchanger is available for condensation. In Fig. 3d, the vessel level is below the interconnection (<25%) and the area available for condensation is also equal to the total heat exchanger area. These values were adopted in order to avoid emptying the reflux drum and loss of 100% of heat exchange area.

The reboiler/condenser can be a vertical thermosiphon with the overhead passing through the shell and the LPC liquid in tubes. Therefore, there is availability of heat exchange area for condensation inversely proportional to the liquid height in the reflux drum: the lower the liquid level, the greater the length of exposed tubes and the heat exchange area. This relationship is valid for the operating conditions of Cases 1, 2 and 3. For the condition presented in Case 4, the heat exchange area is always constant and independent on level.

The mathematical relationship between heat exchange area and reflux drum level is obtained through the two cases with known levels and areas (Cases 1 and 2). In Case 1, we have $A_{\text{exch}}(\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}} = 50\%) = 75\%$, and in Case 2, $A_{\text{exch}}(\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}} = 100\%) = 25\%$. With these two points, we can perform a linear regression that represents the behavior of the heat exchange area as a function of the vessel level for values of the level greater than 25%. Eq. (1) presents such a relationship for the case under study. Additionally, Fig. 4 shows the behavior of the heat exchange area available for condensation as a function of the vessel level.

$$A_{\text{exch}}(\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}) = \begin{cases} A_{\text{exch}}^{\text{Total}} (1.25 - 0.01 \cdot \%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}) & \text{if } \%_{\text{drum}}^{\text{HPC}} > 25\% \\ A_{\text{exch}}^{\text{Total}} & \text{if } \%_{\text{drum}}^{\text{HPC}} \leq 25\% \end{cases} \quad (1)$$

where:

A_{exch} – Heat exchange area available for condensation;
 $A_{\text{exch}}^{\text{Total}}$ – Total heat exchange area of the reboiler/condenser;
 $\%_{\text{drum}}^{\text{HPC}}$ – HPC reflux drum level in percentage value.

It is important to point out that there is heat exchange between the condensate stagnant in the exchanger shell and the boilup because the liquid in the hull is stagnant, its overall heat exchange coefficient is much less than that of the fluid in motion. Luyben [20] evaluated the influence of considering this effect in the modeling and concluded that this effect can be neglected, and the modeling of the present work only considers the heat exchange between the overhead and the boilup.

3. Process modeling

3.1. Steady state

Li et al. [9] performed the optimization of an FHPSD for the MeCN-H₂O binary mixture. The evaluated process is a plant capable of processing 100 kmol/h of feed with composition of 25 mol% MeCN and 75 mol% H₂O. The operating condition and optimal design found by Li et al. [9] was used as a basis for the modeling of the present work, and the design and process data are shown in Fig. 5.

The non-ideality of the liquid–vapor equilibrium for MeCN-H₂O can be satisfactorily represented by different thermodynamic models, such as Wilson, NRTL and UNIQUAC [21]. The present study used the Wilson model, with binary interaction parameters being obtained through the Aspen Plus™ V12.1 database (Table 1). The vapor phase was considered ideal. The equation for the Wilson model is:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j}{\sum_k A_{ik} x_k} \quad (2)$$

where:

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad (3)$$

To simulate the steady state process, the Aspen Plus™ commercial simulator was used. Both columns were modeled using the RadFrac routine. LPC was modeled without reboiler and HPC without condenser, which reduces one degree of freedom in each column. In columns, the convergence algorithm was changed to “strongly non-ideal liquid”,

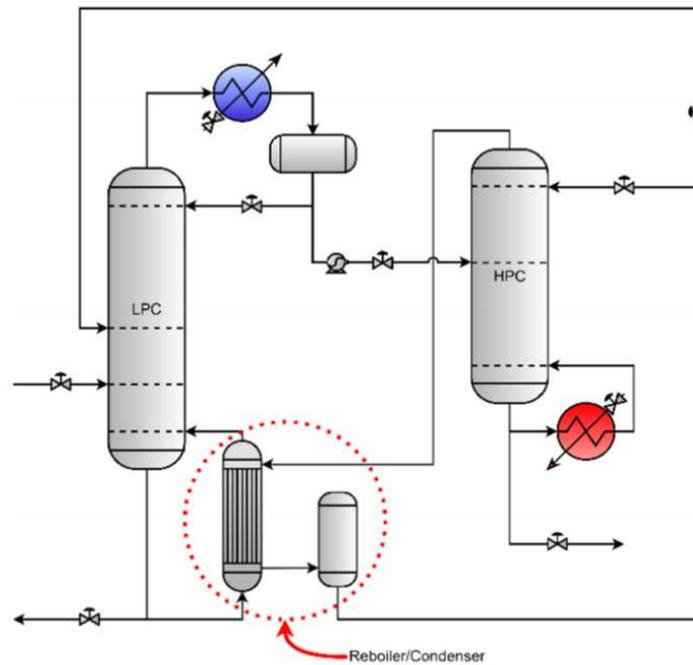


Fig. 2. Flowsheet of an FHPSD.

which significantly improved the convergence of the model. This algorithm is a variation of the standard inside-out solving method used in the RadFrac routine. The reboiler/condenser is simulated using the HeatX block, specifying that all overhead is condensed and the constant global heat exchange coefficient has value of $568 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ [20]. The LPC reflux drum was simulated using the Flash2 routine and configured as adiabatic with pressure drop equal to zero. The flowsheet implemented in the Aspen Plus™ simulator is shown in Fig. 6.

The area obtained in the steady state simulation is the heat exchange area available in a scenario where the LPC reflux drum level is 50% (Case 1). As shown in Fig. 5, the area obtained in the steady state regime was 121.8 m^2 and this value is equivalent to 75% of the total heat exchanger area. Therefore, the total reboiler/condenser area is approximately 162.4 m^2 , as shown in Fig. 3a.

3.2. Dynamic

To export the simulation from the steady state regime to the transient one, it is necessary to define the dimensions of vessels and columns. Column diameters were calculated using Aspen Plus™ Column Internal/Interactive Sizing. To determine the length and diameter of reflux drums and sumps, a 5-minute holdup was used for a 50% filled vessel [22].

To make the transient simulation more realistic, Pressure Driven approach was used as an export mode. This mode is able to faithfully represent what occurs in the operation of a plant [23]; the manipulation of flows occurs by changing the opening of valves, that is, by changing the pressure drop.

The procedure for adding Eq. (1) in the Aspen Plus Dynamics™

simulation is started by modifying the A_{exch} variable of the REB-COND block from fixed to free and then editing the Constrains Flowsheet as shown in Fig. 7. To make the implementation more didactic, two variables $VolPerc$ and A_{Total} were created, which are the percentage of liquid volume occupied in the reflux drum and the total reboiler/condenser area, respectively.

A Yes/No type parameter named "PartiallyRebCond" was also created to select the reboiler/condenser operating mode. When this parameter is set to "Yes", it indicates that the condensate area is a $VolPerc$ function as shown in Eq. (1); otherwise, the area has a fixed value equal to that obtained in the steady state regime and there is no partially flooded reboiler/condenser behavior.

3.3. Sensitive stages

The direct control of the product composition presents implementation difficulties, such as costs and delays in obtaining the composition measurement. A common practice in distillation processes is to control the composition through temperature inference. The main point for effective control is to determine the sensitive stage of each manipulated variable. Luyben [22] presents some techniques to define sensitive stages.

For LPC, the temperature profile slope criterion technique was used, where the stage with the highest slope is defined as the sensitive stage. This technique was chosen due to its simplicity and, also, to the difficulty of applying other techniques in this column due to the existence of the reboiler/condenser coupling. Fig. 8 shows that, through the slope criterion, it is possible to select stage 22 as the LPC sensitive stage.

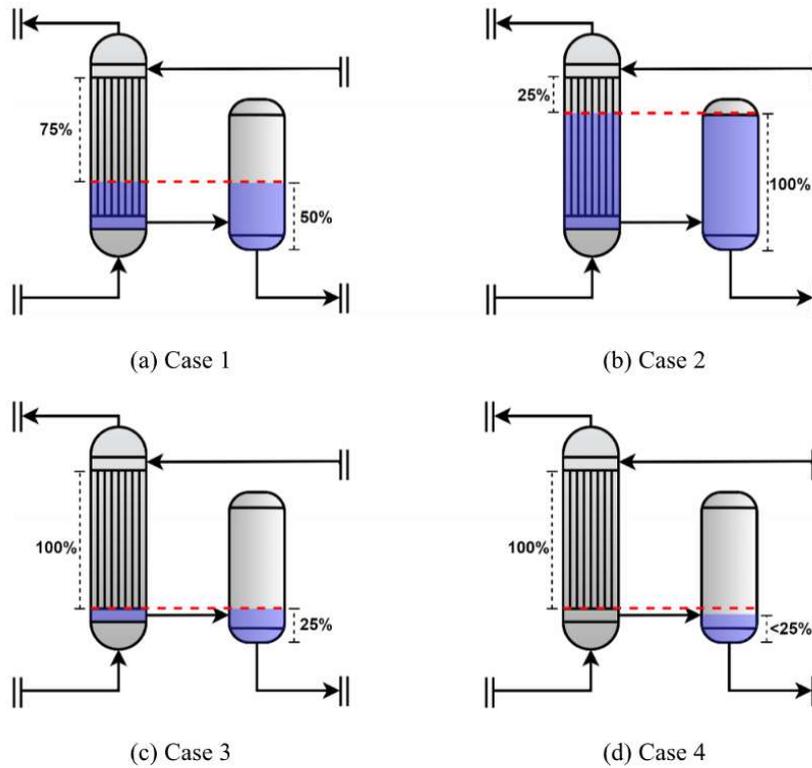


Fig. 3. Reflux drum level: 50% (a); full (b); at interconnection height (c); below interconnection (d).

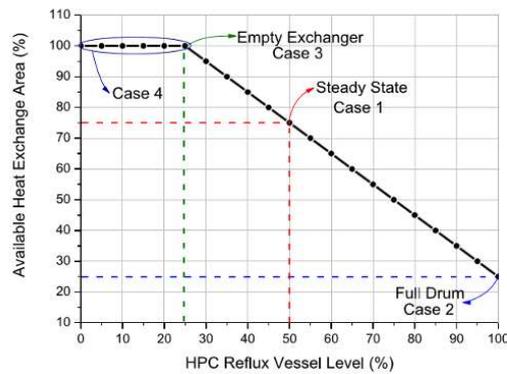


Fig. 4. Heat exchange area percentage as a function of the HPC reflux drum level.

For HPC, the sensitivity criterion was used to determine the sensitive stage. According to this technique, the selected stage must present the greatest temperature variation for a small variation ($\pm 0.1\%$) of the manipulated variable. Fig. 9 shows that stage 13 is the sensitive stage to variations in the heat duty of the HPC reboiler (Q_{HPC}). In addition, stage 13 was also the sensitive stage by the slope criterion.

4. Results and discussions

In this study, the effectiveness of the FHIPSD process for flow disturbances and feed composition was evaluated. The results of conventional FHIPSD and FHIPSD using partially flooded reboiler/condenser were compared. The disturbances carried out were in the order of 10% both in the feed flow (90 – 110 kmol/h) and in the MeCN composition (27.5 – 22.5 mol%).

For a quantitative evaluation of the performance of evaluated control structures, the Integral of Absolute Error (IAE) was calculated for MeCN and H₂O compositions in the respective product streams, considering for both compositions the value of 99.9 mol% as setpoint. Other performance indicators of the control system such as steady state error (SSE), maximum overshoot (Max_{OS}), overshoot percentage and settling time ($T_{Settling}$) are also evaluated in this work. IAE is calculated using Eq. (4).

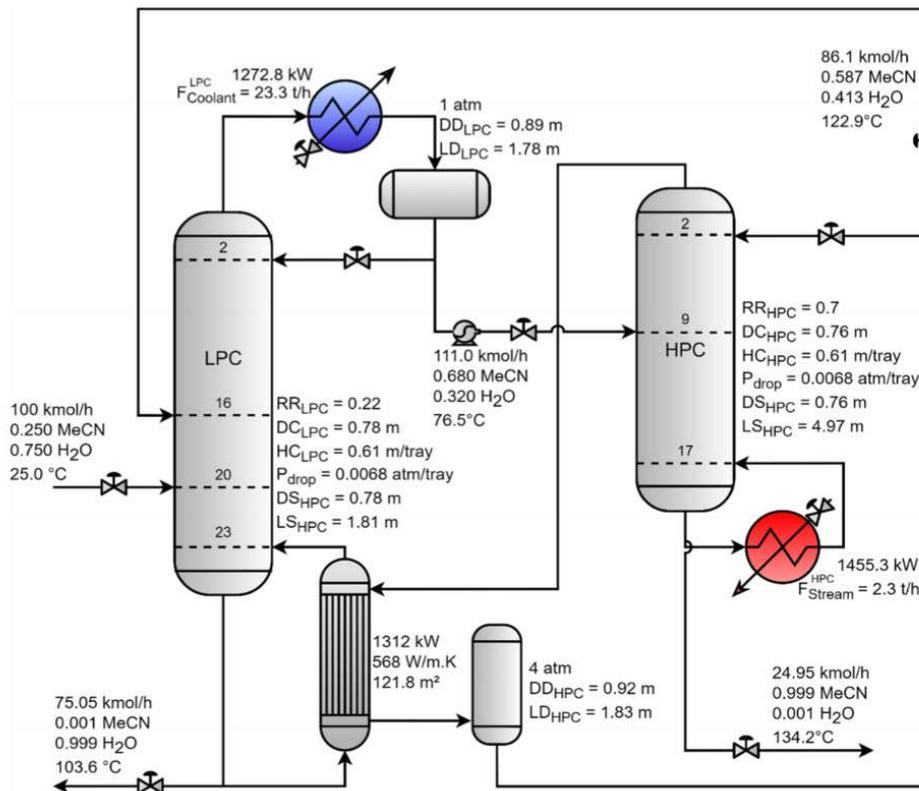


Fig. 5. Base case process information.

Table 1
Binary interaction parameters of the Wilson model.

Component i	Component j	a _{ij}	a _{ji}	b _{ij}	b _{ji}
MeCN	H ₂ O	-0.8487	1.0158	-386.606	-707.346

$$IAE = \int_{t_0}^t |y - y^{SP}| dt \quad (4)$$

where “y” is the response variable value and y^{SP} is the setpoint value; t₀ and t are the initial and final time values.

The SSE is the difference between the final value of the response variable (y^{final}) and the setpoint and the maximum overshoot is the maximum difference obtained between the response variable and the setpoint. The overshoot percentage is the difference between the maximum value of the response variable (y^{max}) and its final value divided by the final value, given by Eq. (5) [24].

$$\%OS = OS = \frac{y^{max} - y^{final}}{y^{final}} \times 100 \quad (5)$$

Settling time is defined as the time required for the response variable (product composition) to remain within a percentage range of the setpoint. In this work, a range of 0.05% (99.95 – 99.85 mol%) was adopted. The settling time interval was defined in order to restrict composition values distant from the product specification (99.9 mol%).

4.1. Conventional configuration

The conventional FHIPSD simulation control structure is shown in Fig. 10. The level controllers of reflux drums and sumps of both columns are of Proportional (P) type. The flow, pressure and temperature controllers are of PI (Proportional-Integral) type. A 1 min deadtime was considered for the temperature controllers of both columns.

The level control of sumps (LC-LPCS and LC-HPCS) of columns is carried out by manipulating the base flow of the respective column. In the case of the reflux drum level, controllers (LC-LPCD and LC-HPCD) manipulate the reflux flow of the respective column. This strategy was used to mitigate the snowball effect presented in Luyben [25].

The LPC distillate flow is manipulated by the FC-LPCD controller to keep the ratio between the feed flow and the distillate flow constant, and according to Fig. 5, the value of this ratio is 1.11. The HPC distillate flow is used by the TC-LPC22 controller to control the temperature of the LPC

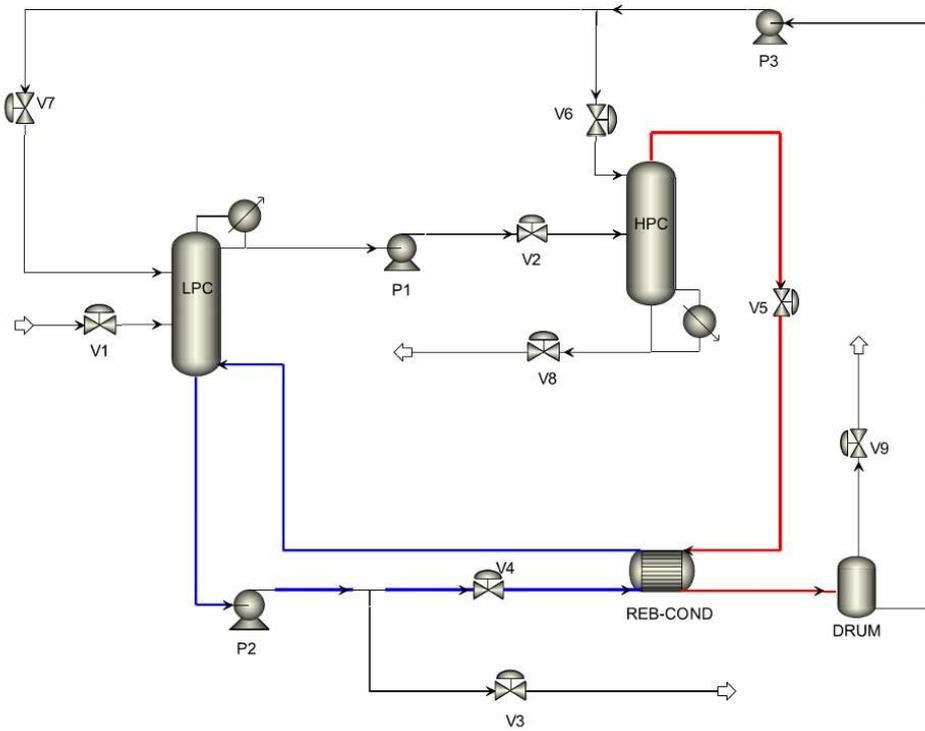


Fig. 6. FHIPSD implementation flowsheet in Aspen Plus™.

```

1 CONSTRAINTS
2 // Flowsheet variables and equations...
3 VolPerc as percent (description:"Percentage of reflux drum volume", lower:0, upper:100, spec:Free);
4 A_Total as area (description:"Total heat exchange area", lower:0, upper:1e+06, value:162.4, spec:Fixed);
5 PartiallyRebCond as YesNo (description:"Is a Partially Flooded Reboiler/Condenser?", value:"Yes");
6
7
8 EQ1: VolPerc = BLOCKS("DRUM").V1/BLOCKS("DRUM").V*100;
9
10 -IF PartiallyRebCond == "Yes" Then
11 - If VolPerc > 25 Then
12 EQ2: BLOCKS("REB-COND").A_exch = A_Total*(1.25 - 0.01*VolPerc);
13 - Else
14 EQ2: BLOCKS("REB-COND").A_exch = A_Total;
15 EndIf
16 -Else
17 EQ2: BLOCKS("REB-COND").A_exch = 121.8102080532009;
18 EndIf
19
20
21 END
22
    
```

Fig. 7. Implementation of Constraints in Aspen Plus Dynamics™.

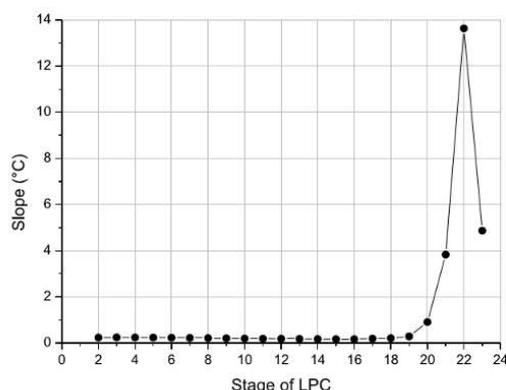


Fig. 8. LPC temperature profile slope.

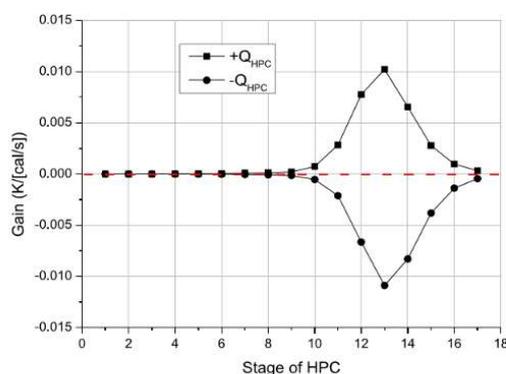


Fig. 9. HPC Heat duty sensitivity criterion.

sensitive stage (stage 22). The LPC sensitive stage temperature (stage 13) is controlled by the TC-HPC13 controller, manipulating the steam flow to the reboiler of this column. The LPC pressure is controlled by the PC-LPC, manipulating the coolant flow rate.

The control structure also has two flow controllers: one for the feed flow (FC-FEED) and another for the boilup flow in the LPC (FC-BOILUP).

TC-LPC22 and TC-HPC13 controllers were tuned in closed loop using Tyreus-Luyben as a tuning rule. Initially, the TC-HPC22 was tuned, then the TC-LPC13 was tuned. Some heuristic tests were performed to evaluate the tuning of the controllers and the parameters were smoothly adjusted in order to obtain greater stability.

The other controllers were configured according to the literature [22] with proportional level control of gain 2, PI flow control with gain of 0.5 and integral time of 0.3 min and pressure control using Aspen default values (gain 20 and integral time of 12 min). A summary of the main information of the tuning parameters, controller action and actuation element are presented in Table 2.

The behavior of the MeCN and H₂O composition for flow disturbances are shown in Fig. 11a and 11b. It could be observed that for

positive disturbances, the MeCN composition has significant transient, and the composition reaches minimum value of 95.85 mol%, that is, a deviation of 4.05 mol%. The final MeCN compositions for positive and negative disturbances were outside the defined range (99.95 – 99.85 mol %). Therefore, it was not possible to calculate the settling time. The H₂O composition for positive and negative disturbances reached final values of 99.89 and 99.91 mol%, respectively.

Fig. 12a presents the behavior of the reboiler/condenser heat duty, where it is possible to observe that for positive flow disturbances, the heat duty reaches a new steady state value greater than the initial condition. For negative flow disturbances, the new steady state value is smaller. These results are expected, since higher flow rates promote greater heat exchange in the process. Fig. 12b shows the behavior of the exchanger area over time, which remained constant throughout the simulation.

The difficulty of controlling the MeCN composition is due to the lack of control of the HPC pressure; the composition is indirectly controlled by controlling the temperature of the sensitive stage, which results in pressure fluctuations that alter the equilibrium conditions in the column. For positive disturbances, the column pressure varies from approximately 4.01 atm to 4.19 atm, and for negative disturbances, the final pressure is 3.84 atm.

The results for disturbances in the feed composition are shown in Fig. 13a and 13b. It could be observed that the conventional configuration has difficulty in controlling the MeCN composition, and the MeCN composition final values are outside the chosen range for determining the settling time (99.85 – 99.95 mol%) for positive and negative disturbances. However, the conventional configuration was effective for controlling the H₂O composition in the face of positive and negative disturbances in the feed composition, with SSE of 0.003% and 0.001% respectively.

The reboiler/condenser heat duty has a more stable behavior for composition disturbances, as shown in Fig. 14a. This greater stability allows the process to reach a new steady state condition more quickly. As shown in Fig. 14b, the heat exchange area remained constant throughout the simulation.

For disturbances in the feed composition, fluctuations in the HPC pressure were also observed; for positive disturbances, the pressure increased to approximately 4.17 atm and for negative disturbances, the pressure reduced to 3.89 atm. The increase in HPC pressure indicates an increase in the column steam flow, which promotes greater overhead flow in the HPC and, therefore, increase in the reboiler/condenser heat duty.

4.2. Partially flooded Reboiler/Condenser

As previously mentioned, the use of a partially flooded reboiler/condenser in FHPSD gives rise to a new degree of freedom: the manipulation of the heat exchanger area as a function of the reflux drum level. This new degree of freedom can be used to control the HPC pressure.

The scheme used for pressure control in the HPC was a cascade structure of the pressure controller (PC-HPC) with the HPC reflux drum level controller (LC-HPCD). To control the pressure, the PC-HPC controller changes the level setpoint in LC-HPCD. When the LC-HPCD setpoint is changed, the reflux flow rate is manipulated to reach the new level setpoint. The new height of liquid in the reflux drum modifies the reboiler/condenser heat exchange area and, consequently, the heat duty. Fig. 15 shows the flowsheet of the control structure with the addition of the pressure controller; the remainder of the control structure remains the same as in the conventional configuration.

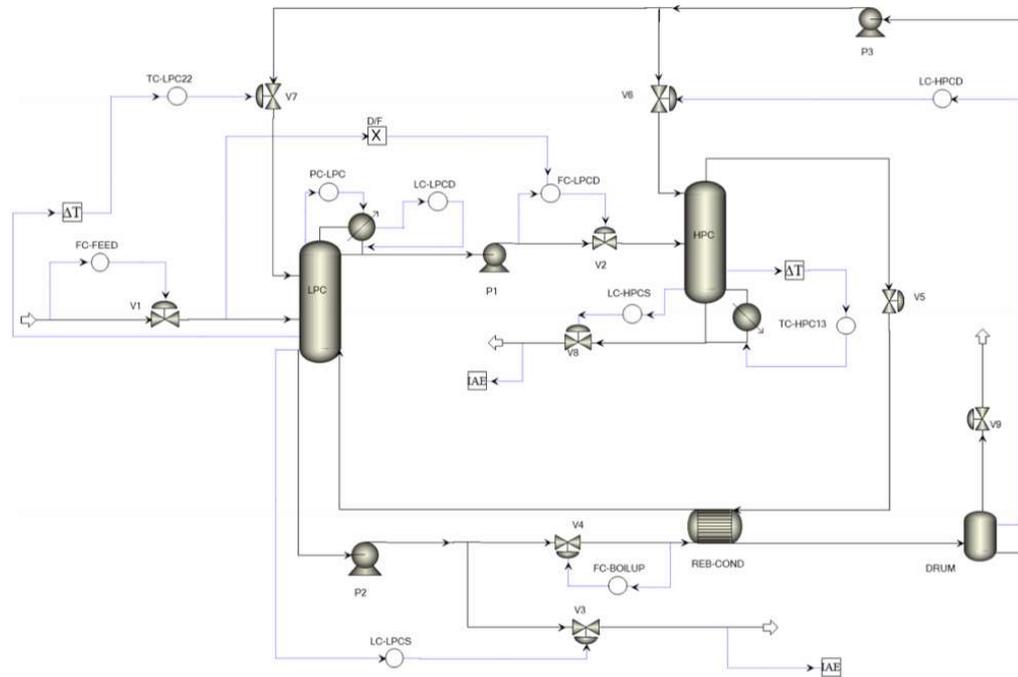


Fig. 10. Control structure for conventional FHIPSD.

Table 2
Conventional FHIPSD control configuration information.

Controller	Controlled	Manipulated	Gain	Integral	Derivative	Action
FC-FEED	F_{Feed}	V1	0.5	0.3	0	Reverse
FC-BOILUP	F_{Boilup}	V4	0.5	0.3	0	Reverse
PC-LPC	P_{LPC}^{LPC}	$F_{LPC}^{coolant}$	20	12	0	Direct
LC-LPCD	L_{V1}^{LPC}	V2	2	9999	0	Direct
LC-LPCS	L_{V1}^{LPC}	R_{LPC}	2	9999	0	Direct
FC-LPCD	D_{LPC}/F_{Feed}	V2	0.5	0.3	0	Reverse
TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	V7	0.27	17.2	0	Direct
LC-HPCD	L_{V1}^{HPC}	V6	2	9999	0	Direct
LC-HPCS	L_{V1}^{HPC}	V8	2	9999	0	Direct
TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	F_{HPC}^{steam}	3.15	7.92	0	Reverse

The procedure adopted for tuning the controllers was the same as used in the conventional configuration. However, before performing the tuning of the temperature controllers, the pressure controller was first tuned using Tyreus-Luyben as a tuning rule. Table 3 presents a summary of the main information about the tuning parameters, action of controllers and actuation element.

Fig. 16a shows that the inclusion of the pressure controller allowed the reduction in the SSE values of the MeCN composition for disturbances in the feed flow rate. Furthermore, in the scenario of positive disturbances, there was a maximum overshoot value smaller than that obtained in the conventional configuration. The evaluated configuration was able to control the H₂O composition well for both disturbances and presented a lower maximum overshoot value when compared to the

conventional structure, as shown in Fig. 16b.

The heat duty of the reboiler/condenser in the partially flooded configuration is higher than in the conventional configuration, as shown in Fig. 17 a). This increase in heat duty in the reboiler/condenser is due to the increased heat exchange area shown in Fig. 17 b). Furthermore, this increase in heat duty enables the control of the HPC pressure at approximately 4 atm, and this pressure control directly translates into improved control of the MeCN composition for positive and negative disturbances.

As shown in Fig. 18a and 18b, it could be observed that the configuration with partially flooded reboiler/condenser was able to satisfactorily control the MeCN and H₂O composition for positive and negative disturbances in the composition. For this configuration, the final product

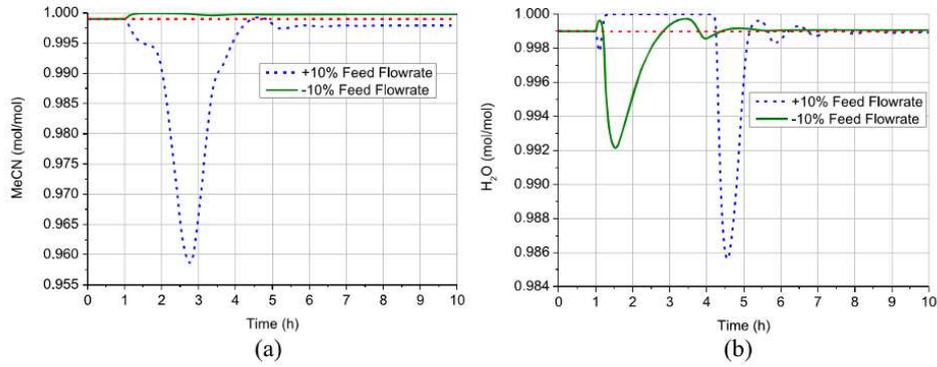


Fig. 11. Behavior of the MeCN (a) and H₂O (b) composition for feed flow disturbances for conventional configuration.

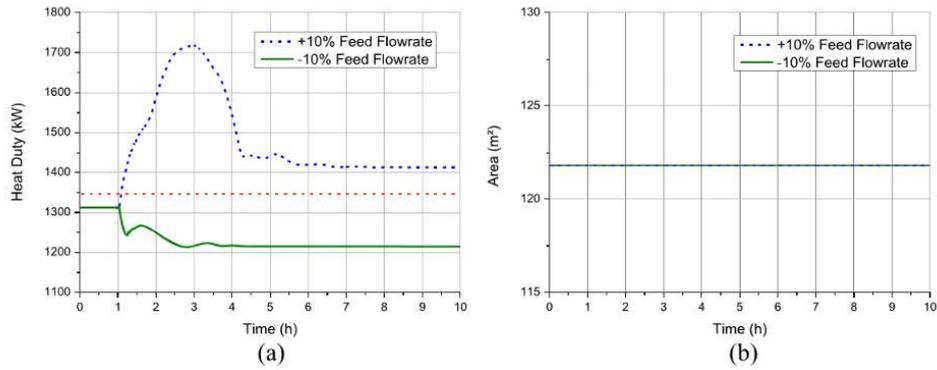


Fig. 12. Behavior of the heat duty (a) and heat exchange area (b) for feed flow disturbances for conventional configuration.

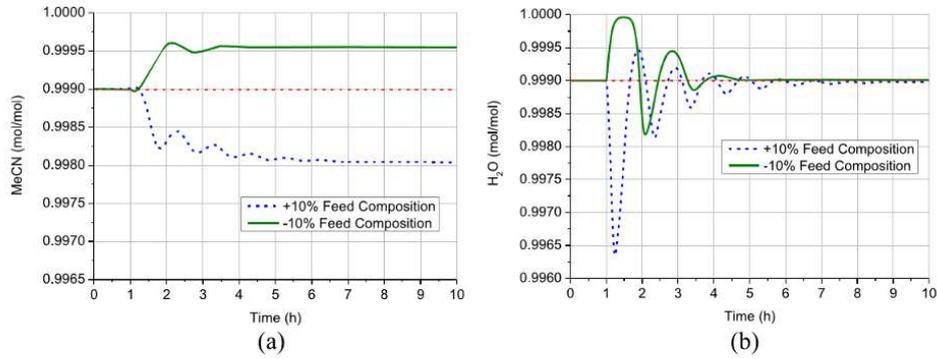


Fig. 13. Behavior of MeCN (a) and H₂O (b) composition for disturbances in the feed composition for conventional configuration.

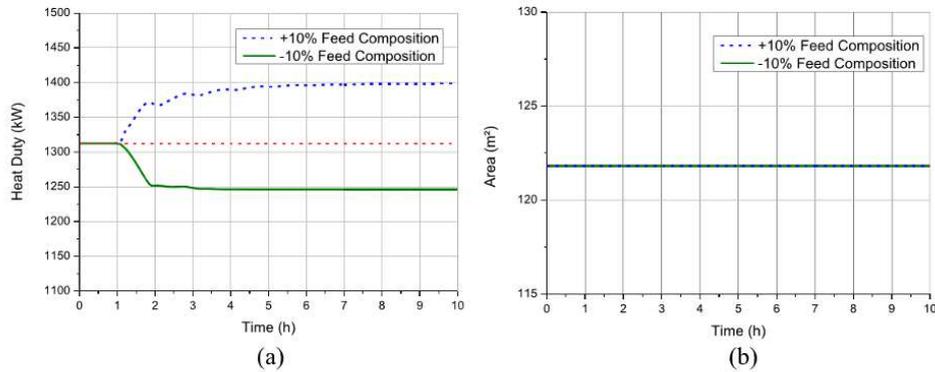


Fig. 14. Behavior of heat duty (a) and heat exchange area (b) for disturbances in the feed composition for conventional configuration.

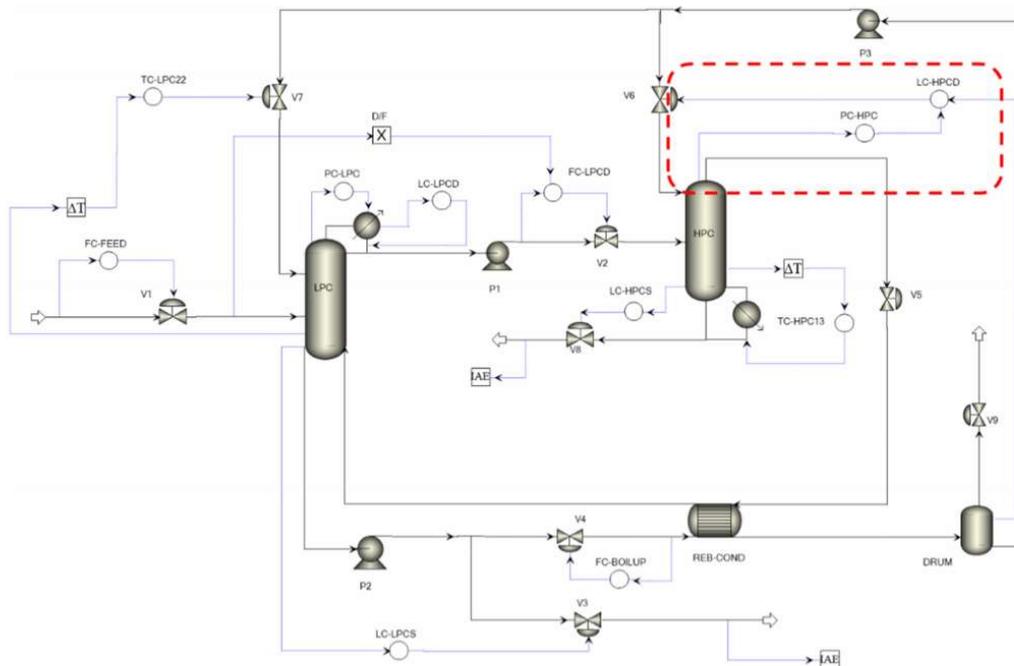


Fig. 15. Control structure for FHIPSD with partially flooded reboiler/condenser.

compositions reached deviations smaller than 0.006 mol%. Composition disturbances were also easier to control than flow disturbances.

The reboiler/condenser heat duty for composition disturbances is shown in Fig. 19a. Comparing the final reboiler heat duty values for both configurations, it was observed that for negative disturbances, the reboiler heat duty of the conventional configuration is greater than configuration with partially flooded reboiler/condenser. This smaller heat exchange of configuration with partially flooded reboiler/condenser is due to the smaller heat exchange area, Fig. 19b. The greater heat exchange in the conventional configuration leads to a reduction in

the HPC pressure. Therefore, the configuration with partially flooded reboiler/condenser corrects the heat exchange by manipulating the heat exchange area.

4.3. Quantitative assessment

Table 4 and Table 5 present the results of quantitative indicators referring to the feed flow disturbances and feed composition for MeCN and H₂O compositions, respectively.

Regarding the MeCN composition (Table 4), it could be observed that

Table 3
Partially flooded condenser/reboiler control configuration information.

Controller	Controlled	Manipulated	Gain	Integral	Derivative	Action
FC-FEED	F_{feed}	V1	0.5	0.3	0	Reverse
FC-BOILUP	F_{boilup}	V4	0.5	0.3	0	Reverse
PC-LPC	$p_{\text{LPC}}^{\text{LPC}}$	$p_{\text{coolant}}^{\text{LPC}}$	20	12	0	Direct
LC-LPCD	$Lv_{\text{drum}}^{\text{LPC}}$	V2	2	9999	0	Direct
LC-LPCS	$Lv_{\text{drum}}^{\text{LPC}}$	R_{LPC}	2	9999	0	Direct
FC-LPCD	$D_{\text{LPC}}/F_{\text{feed}}$	V2	0.5	0.3	0	Revers
TC-LPC22	T_{22}^{LPC}	V7	0.84	10.52	0	Direct
PC-HPC	$p_{\text{HPC}}^{\text{HPC}}$	$LC-LPCD_{\text{setpoint}}$	0.03	0.1	0	Reverse
LC-HPCD	$Lv_{\text{drum}}^{\text{HPC}}$	V6	2	9999	0	Direct
LC-HPCS	$Lv_{\text{drum}}^{\text{HPC}}$	V8	2	9999	0	Direct
TC-HPC13	T_{13}^{HPC}	$p_{\text{steam}}^{\text{HPC}}$	2.17	9.24	0	Reverse

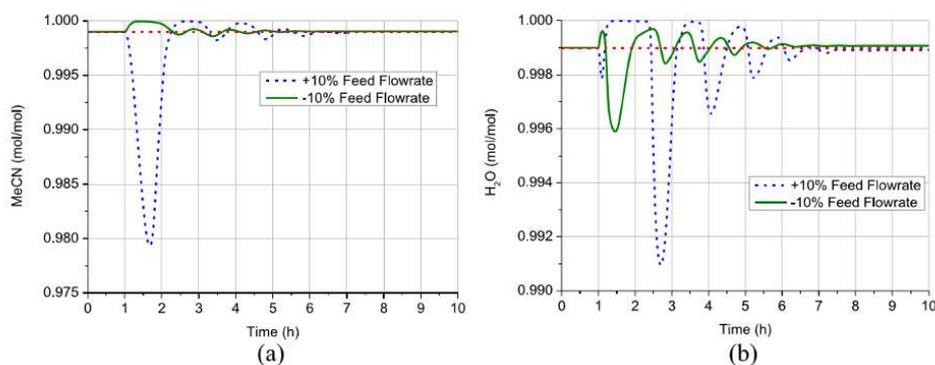


Fig. 16. Behavior of the MeCN (a) and H_2O (b) composition for disturbances in the feed flow rate for configuration with partially flooded reboiler/condenser.

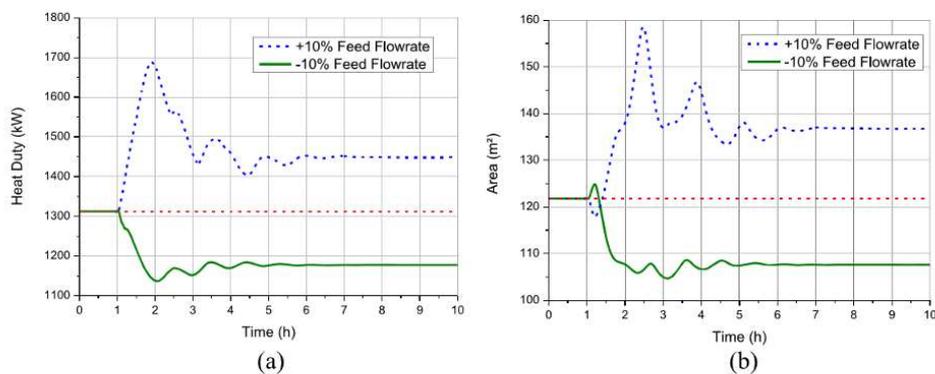


Fig. 17. Behavior of the heat duty (a) and heat exchange area (b) for disturbances in the feed flow for configuration with partially flooded reboiler/condenser.

the configuration with the partially flooded reboiler/condenser was the configuration that presented the best IAE values for both composition and feed flow disturbances. In general, the configuration with the partially flooded reboiler/condenser was the one that presented the best indicators for the MeCN. Furthermore, the conventional configuration in all disturbances had SSE greater than 0.05%, which made it impossible

to determine the settling time.

The results shown in Table 5 indicate that both control configurations perform well for the control of the H_2O composition. In all scenarios, both configurations obtained low SSE values. The configuration with the partially flooded reboiler/condenser obtained the lowest IAE values, except for the scenario of positive disturbance in the feed

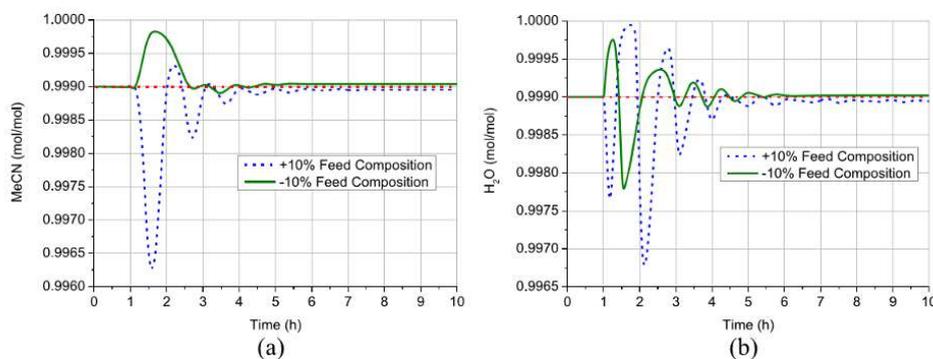


Fig. 18. Behavior of the MeCN (a) and H₂O (b) composition for disturbances in the feed composition for configuration with partially flooded reboiler/condenser.

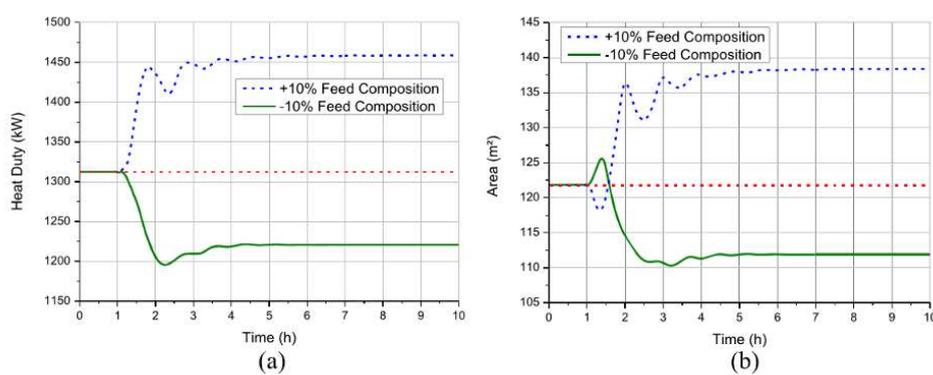


Fig. 19. Behavior of (a) Reboiler heat duty and (b) heat exchange area for disturbances in the feed composition for configuration with partially flooded reboiler/condenser.

Table 4
Quantitative evaluation for MeCN composition.

Disturbance	Type	Configuration	IAE (mol%)	SSE (mol%)	Max _{OS} (mol%)	%OSOS (%)	T _{Settling} (h)
Flow rate	Positive	Conventional	5.182	0.109	95.851	-3.949	-
		PFRC*	1.365	0.004	97.934	-1.964	4.95
	Negative	Conventional	0.684	0.075	99.996	0.021	-
		PFRC	0.151	0.004	99.996	0.096	2.12
Composition	Positive	Conventional	0.752	0.096	99.803	-0.001	-
		PFRC	0.209	0.004	99.627	-0.269	2.87
		Conventional	0.465	0.055	99.961	0.005	-
	Negative	PFRC	0.101	0.004	99.983	0.079	2.23

* PFRC - Partially Flooded Reboiler/Condenser.

composition. In addition, both configurations presented similar settling times.

4.4. Pressure analysis

Fig. 20 depicts the pressure response to disturbances in feed flow (Fig. 20a) and feed composition (Fig. 20b) for both configurations

investigated in this study. It is evident that manipulating the heat exchange area of the reboiler/condenser through the adjustment of the reflux vessel level setpoint proved to be a highly effective strategy for pressure control.

The greatest fluctuations in MeCN composition occurred during positive flow disturbances, as observed in Fig. 20a. Additionally, it can be observed that the largest pressure fluctuations also occur during

Table 5
Quantitative evaluation for H₂O composition.

Disturbance	Type	Configuration	IAE (mol%)	SSE (mol%)	Max OS(mol%)	% OSOS(%)	T _{Settling} (h)
Flow rate	Positive	Conventional	1.074	0.008	98.562	-1.331	5.99
		PFRB	0.744	0.008	99.094	-0.799	5.47
	Negative	Conventional	0.645	0.007	99.214	-0.693	3.66
		PFRB	0.287	0.007	99.590	-0.318	3.79
Composition	Positive	Conventional	0.180	0.003	99.635	-0.263	2.50
		PFRB	0.231	0.006	99.678	-0.216	3.27
	Negative	Conventional	0.135	0.001	99.996	0.095	2.29
		PFRB	0.113	0.002	99.779	-0.123	1.89

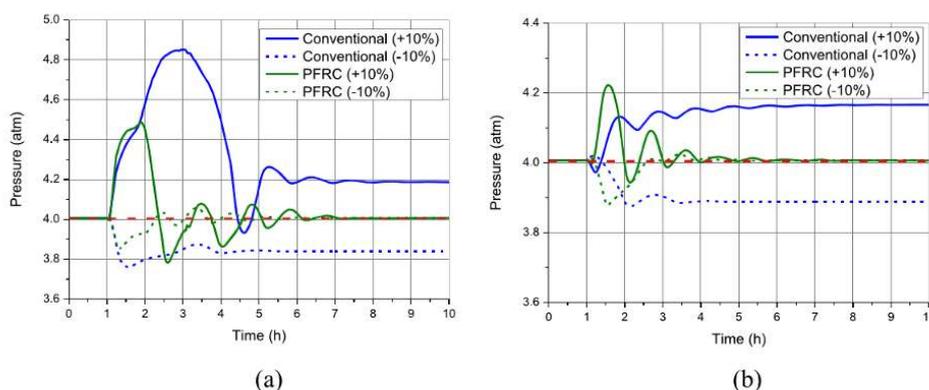


Fig. 20. Pressure behavior for disturbances in feed flow rate (a) and composition (b).

positive flow disturbances, highlighting the importance of pressure control in PSD.

The scenarios with the lowest amplitude of pressure fluctuations also correspond to the scenarios with the smallest composition SSE. For instance, disturbances in composition resulted in smaller pressure fluctuations compared to flow disturbances. Moreover, when comparing the SSE values of MeCN composition, it can be observed that composition disturbances also exhibit smaller SSE.

5. Conclusions

The strategy of using a partially flooded reboiler/condenser as a means to recover a degree of freedom in FHPSD has proven to be feasible, allowing for the utilization of a new degree of freedom for proper control of the HPC pressure without the need for an auxiliary heat exchanger.

We can observe a strong relationship between the fluctuation of HPC pressure and the composition of MeCN in the product, where an increase in pressure leads to a decrease in MeCN composition. Therefore, emphasizing the importance of pressure control to ensure the purity specification of MeCN.

The configuration with the partially flooded reboiler/condenser exhibited the best overall results in the evaluated indicators for MeCN composition, with significant reductions in IAE values and steady state error. Additionally, the conventional configuration failed to meet the criteria for determining the settling time.

In the present modeling proposal of a partially flooded reboiler/condenser, the effects of heat exchange were disregarded due to the small value of the overall heat transfer coefficient for the stagnant fluid. Additionally, the approach used does not allow for the assessment of the hydrodynamics of a partially flooded reboiler/condenser.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the financial support.

References

- [1] A. Gorak, E. Sorensen, *Distillation: Fundamentals and principles*, Elsevier Science, 2014.
- [2] Z. Lei, B. Chen, Z. Ding, *Special distillation processes*, Elsevier Science, 2005.
- [3] S. Liang, Y. Cao, X. Liu, X. Li, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Wang, Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control, *Chem. Eng. Res. Des.* 117 (2017) 318–335.
- [4] R.D. Presson, H. C. Wu, E.J. Scokell, *Continuous acetonitrile recovery process*, United States Patent 4,362,603 (1982).
- [5] K. Huang, L. Shan, Q. Zhu, J. Qian, Adding rectifying/stripping section type heat integration to a pressure-swing distillation (PSD) process, *Appl. Therm. Eng.* 28 (2008) 923–932.
- [6] K. Matsuda, K. Huang, K. Iwakabe, M. Nakaiwa, Separation of binary azeotropic mixture via pressure-swing distillation with heat integration, *J. Chem. Eng. Jpn.* 44 (2011) 969–975.
- [7] F. Huang, S. Zheng, Y. Chen, M. Zhou and X. Sun, "Simulation and Optimization of Pressure-Swing Distillation System for High Purity Acetonitrile," *2016 International Conference on Modeling, Simulation and Optimization Technologies and Applications (MSOTA2016)*, 2016 pp. 96–100.