



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SOLVENTE E DA
INTEGRAÇÃO TÉRMICA NO CONTROLE DO PROCESSO
DE OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA**

Wagner Brandão Ramos

Campina Grande - PB

Wagner Brandão Ramos

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SOLVENTE E DA
INTEGRAÇÃO TÉRMICA NO CONTROLE DO PROCESSO
DE OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores:

Dr. Romildo Pereira Brito

Dra. Marcella Feitosa de Figueiredo

Campina Grande – PB

Agosto, 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R175a Ramos, Wagner Brandão.
Avaliação do efeito do teor de solvente e da integração térmica no controle do processo de obtenção de etanol anidro via destilação extrativa / Wagner Brandão Ramos. – Campina Grande, 2016.
148 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Profª. Drª. Marcella Feitosa de Figueiredo".
Referências.

1. Destilação Extrativa. 2. Etanol Anidro. 3. Simulação. 4. Sistema de Controle. 5. Otimização - Métodos. I. Brito, Romildo Pereira. II. Figueiredo, Marcella Feitosa de. III. Título.

CDU 66.048.62(043)

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEOR DE SOLVENTE E DA
INTEGRAÇÃO TÉRMICA NO CONTROLE DO PROCESSO
DE OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA**

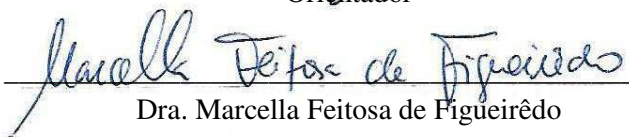
Wagner Brandão Ramos

Tese aprovada em: 22 / AGOSTO / 2016


Banca Examinadora:



Dr. Romildo Pereira Brito
Orientador



Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo
Orientadora




Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior
Examinador



Dra. Karoline Dantas Brito
Examinadora



Dr. José Nilton Silva
Examinador



Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador

Campina Grande – Paraíba

Agosto/2016

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Dr. Romildo Pereira Brito e Dra. Marcella Feitosa de Figueiredo, pelo acompanhamento, incentivo e ensinamentos repassados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos, Dra. Karoline Dantas Brito, Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior e Dr. José Nilton Silva pelas valiosas contribuições dadas ao trabalho.

Aos demais professores e funcionários da UAEQ.

A todos meus colegas e amigos do LARCA (Laboratório de Referência em Controle e Automação) pela ajuda em diversos momentos.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

A minha família e amigos pelo grande apoio ao longo desses quatro anos.

Resumo

A destilação extrativa é um método bastante utilizado em indústrias alcooleiras para se obter etanol anidro, cujo processo é composto por duas colunas de destilação, onde a primeira coluna (coluna de destilação extrativa) tem como função desidratar o etanol e a segunda coluna (coluna de recuperação) recuperar o solvente utilizado no processo. Colunas de destilação são responsáveis por um consumo bastante elevado de energia em uma planta e, por isso, diversos métodos de otimização têm sido publicados na literatura, cujos resultados propõem mudanças nas condições operacionais e *design* do sistema. Além da necessidade de que este sistema opere em condições ótimas, também é necessário se obter um sistema de controle eficiente e que seja capaz de manter o etanol anidro produzido dentro da especificação desejada, mesmo diante distúrbios que ocorrem normalmente neste processo. Sendo assim, o tema deste trabalho surgiu da união destes dois pontos importantes, otimização e controle, no qual o objetivo é estudar o comportamento dinâmico e o controle do processo de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro, utilizando etileno glicol como solvente e com integração térmica entre correntes do processo. Sob este escopo, traçou-se objetivos específicos inexistentes na literatura consultada, que são as influências da integração térmica, do teor de solvente e do grau de pureza de etanol anidro que se deseja obter sobre o controle de sistemas de destilação extrativa. Os resultados mostram que o teor de solvente e a presença da integração térmica causam desvios na composição do produto de interesse (etanol anidro), em comparação com o processo sem integração térmica, quando ocorrem distúrbios na alimentação para o mesmo sistema de controle. O grau de pureza de etanol anidro que se deseja obter também causa influência no controle da pureza. De maneira geral, estes efeitos se apresentaram de forma mais acentuada nos casos em que o sistema opera com alto teor de solvente (condição que representa menor consumo energético). Sendo assim, foram propostas modificações no esquema de controle, proporcionando melhores resultados para estes casos.

Palavras-chave: etanol anidro, destilação extrativa, simulação, controle, otimização.

Abstract

Extractive distillation is a method widely used in the alcohol industry to obtain anhydrous ethanol, which process consists of two distillation columns where the first column (extractive distillation column) has the function to dehydrate ethanol and the second column (recovery column) recovers the solvent used in the process. Distillation columns are responsible for a very high energy consumption in a plant and thus various methods of optimization, which results suggest changes in operating conditions and system design, have been published in the literature. In addition to the need for this system to operate in optimum conditions, it is also necessary to provide an efficient control system that is able to maintain anhydrous ethanol produced within the desired specification even after the disturbances that normally occur in this process. Thus, the theme of this work arose from the union of these two important points, optimization and control, in which the goal is to study the dynamic behavior and the control of the extractive distillation process for obtaining anhydrous ethanol, using ethylene glycol as a solvent and thermal integration between process streams. Under this scope, specific objectives nonexistent in the literature were drawn, which are the influences of thermal integration, solvent content and the degree of purity of anhydrous ethanol to be obtained on the control of extractive distillation systems. The results show that the solvent content and the presence of thermal integration causes deviations in the product composition of interest (anhydrous ethanol) compared to the process without heat integration, when disturbances occur in the feed for the same control system. The degree of purity of anhydrous ethanol to be obtained also causes influence over controllability. Generally, these effects are exhibited more markedly when the system operates with high solvent content (optimum operating point). So changes were proposed for the control scheme, providing better results for these cases.

Keywords: anhydrous ethanol, extractive distillation, simulation, control, optimization.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Fluxograma do processo de destilação extrativa com integração térmica para produção de etanol anidro.....	5
Figura 3.1. Representação de um estágio utilizado na modelagem matemática.	19
Figura 3.2. Representação de uma cascata de separação com N estágios.....	21
Figura 3.3. Esquema utilizado na representação matemática do prato perfurado.....	24
Figura 4.1. Perfis de composição para o etileno glicol na fase líquida da coluna extrativa....	27
Figura 4.2. Fluxograma de destilação extrativa sem integração térmica.	31
Figura 4.3. Fluxograma de destilação extrativa com integração térmica.	34
Figura 4.4. Fluxograma de destilação extrativa sem integração térmica com estrutura de controle.	39
Figura 4.5. Perfil de temperatura da coluna extrativa do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.....	40
Figura 4.6. Diferença de temperatura na coluna extrativa do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.....	41
Figura 4.7. Perfil de temperatura da coluna de recuperação do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.....	41
Figura 4.8. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na vazão de vapor do refeedor.	42
Figura 4.9. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na razão de refluxo.....	42
Figura 4.10. Fluxograma de destilação extrativa com integração térmica com estrutura de controle.	44
Figura 4.11. Perfil de temperatura da coluna extrativa do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.....	44
Figura 4.12. Diferença de temperatura na coluna extrativa do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.....	45
Figura 4.13. Perfil de temperatura da coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.....	45
Figura 4.14. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na vazão de vapor do refeedor.	46
Figura 4.15. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na razão de refluxo.....	46

Figura 4.16. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema sem integração térmica.	49
Figura 4.17. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na vazão de alimentação do sistema sem integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.	49
Figura 4.18. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição da alimentação do sistema sem integração térmica.	50
Figura 4.19. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na composição da alimentação do sistema sem integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.	50
Figura 4.20. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema com integração térmica.	52
Figura 4.21. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema com integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.	52
Figura 4.22. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição da alimentação do sistema com integração térmica.	53
Figura 4.23. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na composição da alimentação do sistema com integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.	53
Figura 4.24. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 30% em teor de solvente na coluna extrativa.	55
Figura 4.25. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 70% em teor de solvente na coluna extrativa.	55
Figura 5.1. Fluxograma de destilação extrativa com integração térmica com estrutura de controle para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.	61
Figura 5.2. Perfil de temperatura da coluna extrativa do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.	62
Figura 5.3. Diferença de temperatura na coluna extrativa do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.	62

Figura 5.4. Perfil de temperatura da coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.	62
Figura 5.5. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na vazão de vapor do refeedor.	63
Figura 5.6. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na razão de refluxo.	63
Figura 5.7. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.	65
Figura 5.8. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.	66
Figura 5.9. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.....	66
Figura 5.10. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na composição da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.	67
Figura 5.11. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 30% em teor de solvente na coluna extrativa.....	68
Figura 5.12. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 70% em teor de solvente na coluna extrativa.....	68
Figura 6.1. Fluxograma com integração térmica e corrente de bypass.	72
Figura 6.2. Esquema de controle do fluxograma com integração térmica e corrente de bypass.	73
Figura 6.3. Resultado da análise de seleção do segundo estágio de controle de temperatura da coluna extrativa: (a) distúrbios na vazão e (b) distúrbios na composição.	74
Figura 6.4. Fluxograma com esquema de controle incluindo uma malha de controle de temperatura de solvente e duas malhas de controle de temperatura na coluna extrativa.	75

Figura 6.5. Comparação entre as respostas dinâmicas da composição de etanol na corrente de destilado da coluna extrativa diante distúrbios na (a) vazão e (b) composição da alimentação do sistema com e sem *bypass*, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza. 76

Figura 6.6. Resposta dinâmica da temperatura da corrente de alimentação de solvente diante distúrbios na composição e na vazão de alimentação da mistura azeotrópica, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza. 76

Figura 6.7. Comparação entre as respostas dinâmicas da composição de etanol na corrente de destilado da coluna extrativa após distúrbios na (a) vazão e (b) composição da alimentação do sistema sem *bypass* e com *bypass* com controle dual de temperatura, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza. 76

Figura 6.8. Resposta dinâmica da (a) temperatura da corrente de alimentação de solvente e (b) temperatura do estágio 10, diante distúrbios na composição e na vazão de alimentação da mistura azeotrópica, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza..... 77

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Dados de entrada das correntes de alimentação e resultados das correntes de make-up do fluxograma sem integração térmica.....	32
Tabela 4.2. Dados de entrada e resultados dos equipamentos do fluxograma sem integração térmica.	33
Tabela 4.3. Dados de entrada das correntes de alimentação e resultados das correntes de make-up do fluxograma com integração térmica.	35
Tabela 4.4. Dados de entrada e resultados dos equipamentos do fluxograma	35
Tabela 4.5. Controladores e varáveis manipuladas.	38
Tabela 4.6. Especificações dos controladores do fluxograma completo sem integração térmica.	43
Tabela 4.7. Especificações dos controladores do fluxograma completo com integração térmica.	46
Tabela 4.8. Valores dos distúrbios aplicados na corrente de alimentação da coluna extrativa.	47
Tabela 5.1. Dados de entrada das correntes de alimentação do sistema para produção de	60
Tabela 5.2. Dados de entrada e resultados dos equipamentos do sistema para produção de etanol com 99,5% molar de pureza.	60
Tabela 5.3. Especificações dos controladores do fluxograma com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.	64
Tabela 6.1. Especificações dos trocadores de calor e consumo específico de energia.....	72
Tabela 6.2. Valores dos parâmetros dos controladores S_TC e 10_TC.	74

Nomenclatura

D - diâmetro do prato

E - relação de equilíbrio

F - vazão de alimentação

F_j - vazão molar de alimentação do estágio j

F_j^L - vazão de alimentação do estágio j na fase líquida

F_j^V - vazão de alimentação do estágio j na fase vapor

H - balanço de energia

h_{Fj} - entalpia molar

h_{Lj} - entalpia da fase líquida no estágio j

h_{Lj-1} - entalpia da fase líquida no estágio superior

h_{ow} - nível de líquido acima da altura do vertedouro

h_{Vj} - entalpia da fase vapor no estágio j

h_{Vj+1} - entalpia da fase vapor do estágio inferior

h_w - altura do vertedouro

K - constante de equilíbrio/volatilidade

K_c - ganho do controlador

K_u - ganho máximo

L - vazão de líquido

L_1 - vazão de refluxo

L_j - vazão molar de líquido entre estágios

L_{j+1} - fluxo líquido molar do estágio inferior

L_{j-1} - fluxo líquido molar do estágio superior

L_N - vazão do produto de base

L_w - comprimento do vertedouro

$L_{w,j}$ - comprimento do vertedouro do estágio j

M - balanço de massa

M_j - vazão mássica global no estágio j

N - número de estágios

P_{Fj} - pressão de alimentação do estágio j
 P_j - pressão no estágio j
 P_{j+1} - pressão do estágio inferior
 P_{j-1} - pressão do estágio superior
 P_u - período máximo
 Q - carga térmica
 Q_1 - carga térmica do condensador
 Q_j - taxa de calor transferido do estágio j
 Q_r - carga térmica do refeedor
 Q_{r1} - carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa
 Q_{r2} - carga térmica do refeedor da coluna de recuperação
 s - somatório das frações molares
 S - vazão de solvente
 T - temperatura
 T_r - temperatura reduzida
 T_{Fj} - temperatura de alimentação do estágio j
 T_j - temperatura do estágio j
 T_{j+1} - temperatura do estágio inferior
 T_{j-1} - temperatura do estágio superior
 U_j - vazão de retirada lateral na fase líquida
 V_j - vazão molar de vapor entre estágios
 V_{j+1} - vazão molar de vapor do estágio superior
 V_{j-1} - fluxo molar de vapor do estágio superior
 W_j - vazão de retirada lateral do estágio j
 W_j^L - vazão de retirada lateral do estágio j na fase líquida
 W_j^V - vazão de retirada lateral do estágio j na fase vapor
 x - fração do elemento químico na fase líquida
 $x_{i,j}$ - composição na fase líquida do elemento i no estágio j
 $x_{i,j-1}$ - composição em fração molar do componente i no estágio superior

y - fração do elemento químico na fase vapor
 $y_{i,j}$ - composição na fase vapor do elemento i no estágio j
 $y_m(t)$ - valor medido da variável controlada
 $y_{sp}(t)$ - *setpoint*
 z - fração mássica do componente na alimentação
 $z_{i,j}$ - fração molar do componente i no estágio j
 $e(t)$ - sinal de erro
 $p(t)$ - saída do controlador
 ϕ_i - coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
 γ_i - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida
 ρ - massa específica
 τ_D - tempo derivativo
 τ_I - tempo integral

Subscritos

i - componente i (1,2,...,C)
 j - estágio j (1,2,...,N)
 $j-1$ - estágio superior
 $j+1$ - estágio inferior

Siglas e definições

AEAC - Álcool Etílico Anidro Combustível
CCD - Central Composite Design (Delineamento Composto Central)
EG - Etileno glicol
ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor
GA - Genetic Algorithm (Algoritmo Genético)
GAMS - General Algebraic Modeling System (Sistema Geral de Modelagem Algébrica)
IMC - Internal Model Control (Modelo de Controle Interno)

IPOPT - Interior Point Optimizer (Otimizador de Ponto Interior)

LMTD - Logarithmic Mean Temperature Difference (Diferença de Temperatura Média Logarítmica)

MA48 - Solver linear do Aspen Plus Dynamics®

MESH – Conjunto de equações de balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S), balanços de energia (H).

MINLP - Mixed Integer Nonlinear Programming (Programação Inteira Não-Linear Mista)

MPCC - Mathematical Program With Complementarity Constraints (Programa Matemático com Restrições de Complementaridade)

NMP - N-metil-2-pirrolidona

NRTL - Non-Random Two Liquid, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade

PID - Proporcional-Integral-Derivativo (Controlador)

SEC - Specific Energy Consumption (Consumo Específico de Energia)

SQP - Sequential Quadratic Programming (Programação Quadrática Sequencial)

TAC -Total Annual Cost (Custo Anual Total)

ZN - Ziegler Nichols

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Problemática	3
1.3 Objetivos	5
1.4 Contribuições	6
1.5 Organização da Tese	7
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	10
2.1 Destilação Extrativa	10
2.2 Otimização	11
2.3 Controle de Destilação Extrativa	13
2.4 Conclusão	15
Capítulo 3 – Modelagem Matemática	18
3.1 Modelagem Estacionária	18
3.2 Modelagem Transiente	22
3.3 Conclusão	25
Capítulo 4 – Efeito do Teor de Solvente e Integração Térmica no Controle do Sistema de Destilação Extrativa	27
4.1 Simulação em regime estacionário	27
4.1.1 Sistema de destilação extrativa sem integração térmica	30
4.1.2 Sistema de destilação extrativa com integração térmica	33
4.2 Simulação em regime transiente e configuração de controle	36
4.2.1 Sistema de destilação extrativa sem integração térmica	36
4.2.2 Sistema de destilação extrativa com integração térmica	44
4.3 Resultados e Discussões	47
4.4 Conclusões	56
Capítulo 5 – Avaliação do Controle do Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica para Obtenção de Etanol Anidro com Diferente Grau de Pureza	59
5.1 Simulação em regime estacionário	59
5.2 Simulação em regime transiente e configuração de controle	61
5.3 Resultados e Discussões	63
5.4 Conclusões	69
Capítulo 6 – Nova Configuração de Controle para o Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica	71
6.1 Simulação em regime estacionário	71

6.2 Simulação em regime transiente e configuração de controle.....	73
6.3 Resultados e discussões	75
6.4 Conclusões	77
Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	79
7.1 Conclusões	79
7.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	80
Referências Bibliográficas	81
Apêndice A	86
Apêndice B	118
Apêndice C	124

Capítulo 1 - Introdução

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Contextualização

O etanol anidro é largamente utilizado em indústrias químicas como matéria-prima na síntese de ésteres e éteres, como solvente na produção de tintas, cosméticos, perfumes, medicina, alimentos, entre outros (GIL et al., 2012). Além disso, o etanol anidro misturado à gasolina é utilizado como combustível, reduzindo a contaminação do meio ambiente e aumentando a octanagem da gasolina (CHIANESE e ZINNAMOSCA, 1990; MEIRELLES et al., 1992).

Etanol e água formam um azeótropo de mínimo na composição de 89% em mol de etanol à 78,15°C e a pressão atmosférica padrão. Para utilização em combustíveis (AEAC) é necessário que a composição molar seja de no mínimo 0,995, a fim de evitar a formação de duas fases quando misturados com gasolina (RAMOS et al., 2013). Esta composição está acima da composição do ponto azeotrópico, sendo, portanto, inviável obter etanol anidro combustível a partir da destilação convencional. Por isso, recorre-se à outras técnicas de separação, tais como: destilação azeotrópica, destilação extrativa, adsorção com peneiras moleculares, destilação por *pressure-swing*, pervaporação, extração líquido-líquido, ou uma combinação entre algumas destas técnicas (KISS et al., 2012; LEI e CHEN; 2003; ERRICO et al., 2014). Dentre estes métodos de separação, a destilação extrativa continua sendo uma das alternativas mais eficientes para desidratação do etanol devido ao seu menor consumo de energia, comparativamente à destilação azeotrópica e capacidade de produção em grande escala, com relação as demais técnicas (MEIRELLES et al., 1992; BRITO, 1997; GIL et al., 2012; LEI e CHEN, 2003; ERRICO et al., 2014; FIGUEIRÊDO et al., 2015).

De acordo com Bastidas et al. (2010), no Brasil e Estados Unidos, maiores produtores de etanol no mundo, os métodos para a produção de etanol anidro mais utilizados são a destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa com o etileno glicol e a adsorção com peneiras moleculares. Estes autores fizeram uma análise comparativa destas técnicas de separação, determinando as principais condições de funcionamento, tendo como base a produção de 300 metros cúbicos por dia de etanol anidro. Os resultados mostraram que o processo de destilação extrativa é a tecnologia mais viável em termos operacionais e econômicos.

A destilação extrativa tem sido investigada intensivamente. De acordo com Yuan et al. (2015), a escolha do solvente adequado para um determinado sistema a ser separado, a otimização de melhores condições de funcionamento do processo, cujas metodologias podem incluir o uso de simuladores, métodos gráficos, análise de sensibilidade, planejamento experimental, métodos heurísticos e métodos estocásticos e validação experimental de processos de destilação extrativa são os passos fundamentais para se atingir *design* e condições operacionais economicamente viáveis para processos de destilação extrativa.

Este trabalho tem como objeto de estudo o sistema de destilação extrativa convencional para produção de etanol anidro, utilizando etileno glicol como solvente. Este sistema é composto de duas colunas de destilação, sendo a primeira uma coluna extrativa que recebe duas alimentações, uma da mistura azeotrópica e outra de solvente e tem como função produzir o etanol anidro. A segunda coluna tem como função recuperar o solvente, o qual é reciclado de volta para a primeira coluna.

A implementação de uma estrutura de controle adequada é tão importante quanto a otimização do processo; impactando diretamente no desempenho de um processo de destilação extrativa e, conseqüentemente, nos custos econômicos associados. Alguns trabalhos que abordam a dinâmica e controle do sistema de destilação extrativa têm sido publicados nos últimos anos (WANG et al., 2011; GIL et al., 2012; FAN et al., 2013; RAMOS et al., 2013; ERRICO et al., 2014; HOSGOR et al., 2014; BAO et al., 2014; LUO et al., 2014). Alguns trabalhos também abordam o controle dos processos convencionais de destilação extrativa, especificamente, no processo de produção de etanol anidro (MACIEL e BRITO, 1997; GIL et al., 2012; RAMOS et al., 2013; TUTUTI-AVILA et al., 2014). A avaliação feita por Maciel e Brito (1997) do comportamento dinâmico da destilação extrativa de etanol, utilizando etileno glicol como solvente sugere boas possibilidades para o controle do processo.

De acordo com Ramos et al. (2013), a fim de estabelecer a viabilidade do processo proposto para a produção industrial de etanol de qualidade combustível, é necessário analisar seu comportamento dinâmico e controlabilidade. A estabilidade dinâmica da destilação extrativa pode representar uma vantagem forte sobre a destilação azeotrópica, método ainda utilizado para a produção de etanol de grau combustível. O comportamento dinâmico da destilação azeotrópica é complexo e há a presença de múltiplos estados estacionários (ROVAGLIO e DOHERTY, 1990; WONG et al., 1991; WIDAGDO e SEIDER, 1996; CHIEN, et al., 1997; KAMINSKI et al., 2007).

No trabalho de Gil et al. (2012) é estudado o projeto e o controle do processo de destilação extrativa para a produção do etanol anidro utilizando glicerol como solvente, no qual duas estruturas de controle são desenvolvidas e testadas. Os autores utilizaram o glicerol como solvente alegando que o mesmo é disponível a baixo custo, como consequência da alta produção desta substância no processo de biodiesel. Além disso, tem sido demonstrado o grande efeito do glicerol em modificar o equilíbrio líquido-vapor eliminando o azeótropo da mistura de etanol-água. No entanto, o glicerol é um solvente que apresenta ponto de ebulição extremamente alto (290°C), indicando o uso de colunas operando a vácuo (maior investimento de capital, incluindo custo com refrigeração para resfriamento da corrente de topo da coluna de recuperação). Desta forma, a destilação extrativa usando etileno glicol como solvente ainda é o processo mais utilizado para promover a separação etanol/água (MEIRELLES et al., 1992; BRITO e MACIEL, 1995; DIAS et al., 2008; BASTIDAS et al., 2010; KISS e SUSZWALAK, 2012; ERRICO et al., 2013; OJEDA et al., 2013).

1.2 Problemática

Considerando que o *design* de uma coluna de destilação extrativa está fixo, as variáveis que resultam em maior impacto no consumo energético são a razão de refluxo e a vazão de solvente (BRUGGEMANN e MARQUARDT, 2004). Recentemente, um trabalho publicado por Figueirêdo et al. (2015a) incluiu um novo parâmetro na análise para uma coluna de destilação extrativa, o teor de solvente na região extrativa, mais especificamente, a composição da fase líquida do solvente no prato de alimentação da coluna extrativa. Ao avaliar o teor de solvente, a razão de refluxo e a vazão de solvente estão sendo consideradas simultaneamente. Segundo os autores, o uso deste parâmetro permite encontrar o intervalo das possíveis soluções que necessariamente irá contemplar o ponto ótimo global de operação.

Diante dos resultados obtidos a partir do procedimento de análise sugerido por Figueiredo et al. (2015a), observou-se que o ponto de operação com maior teor de solvente na seção extrativa apresenta menor consumo de energia no refeedor da coluna extrativa. Os resultados também indicam que o aumento do teor de solvente faz com que o consumo de energia se torne independente do número de estágios da coluna.

Posteriormente, Figueiredo et al. (2015a), estenderam o uso de tal procedimento para o processo completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação), rendendo assim o estudo de Figueirêdo et al. (2015b). A abordagem adotada

permitiu uma avaliação minuciosa do processo como um todo, incluindo o pré-aquecimento da corrente de azeótropo. O procedimento permitiu a determinação dos valores das variáveis de processo e de *design* que fornecem o mínimo global para o custo anual total (TAC) e o consumo específico de energia (SEC) do processo de destilação extrativa (colunas de extração e de recuperação). A obtenção de etanol anidro utilizando etileno glicol como solvente foi novamente o estudo de caso deste trabalho. Contrariamente ao avaliar apenas a coluna extrativa, uma alta vazão de solvente resultou numa inversão do comportamento do TAC (e SEC), devido ao aumento da carga térmica do refeedor da coluna de recuperação. Neste sentido, os resultados mostram a importância de se considerar a coluna de recuperação na avaliação do TAC e SEC do processo. Quanto ao número de estágios das colunas, os resultados indicaram que o TAC (e SEC) foi menor com um aumento do tamanho da coluna de recuperação. A integração térmica entre a parte inferior da coluna de recuperação e a vazão de alimentação do azeótropo reduziu significativamente o TAC e SEC; mais precisamente, houve uma redução em cerca de 17,9% do consumo específico de energia (SEC) e 21,9% para a custo total anual (TAC) (FIGUEIRÊDO et al., 2015b). É importante enfatizar que o SEC da configuração com integração energética é competitivo com a destilação extrativa usando colunas termicamente acopladas.

A ideia de incluir o teor de solvente na busca pelo ótimo global de operação no processo de destilação extrativa representa uma nova fase para o entendimento e busca por condições operacionais ótimas deste processo, uma vez que elimina um dos principais problemas de destilações extrativas: a existência de ótimos locais. Entretanto, esta ideia é recente e ainda requer estudos adicionais para embasar o seu uso em problemas de destilação extrativa, especificamente sob escopo do comportamento dinâmico e da controlabilidade, cuja análise é de suma importância para a utilidade deste processo de separação em uma planta industrial.

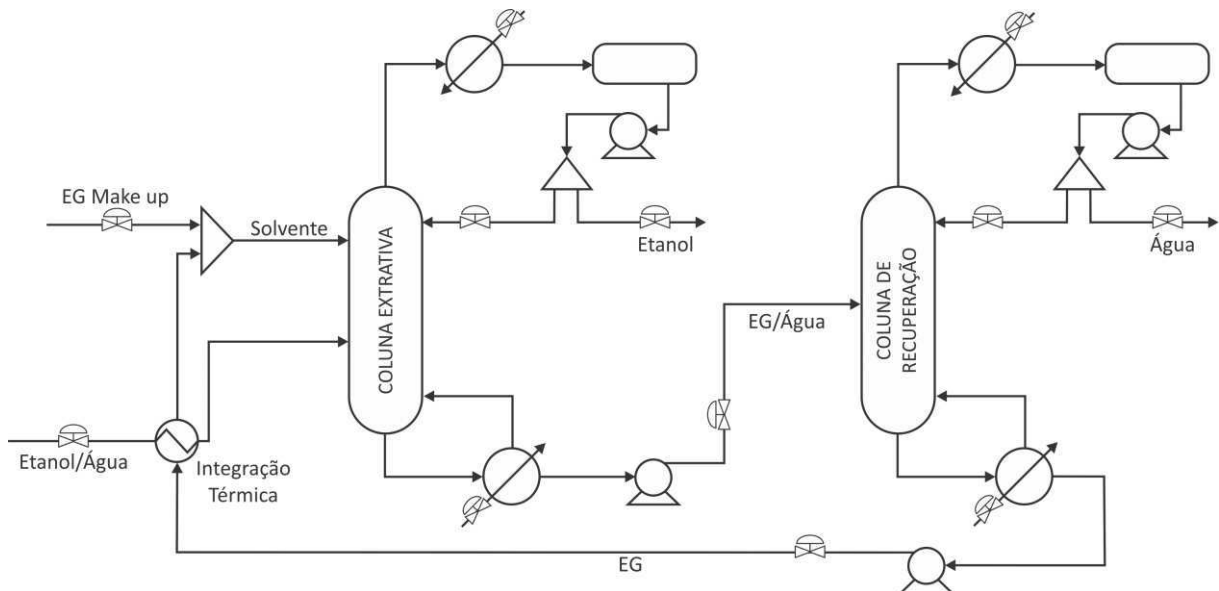
Além da ideia do teor de solvente, põe-se um questionamento quanto ao comportamento dinâmico e à controlabilidade, ao incluir a integração térmica (pré-aquecimento da corrente de azeótropo) no processo de destilação extrativa, além da influência do grau de pureza de etanol anidro que se deseja obter sobre o controle de sistemas de destilação extrativa.

Um outro aspecto importante diz respeito as mudanças nas condições operacionais para que se obtenha o produto com especificações diferentes, gerando questionamentos em relação ao funcionamento da estrutura de controle utilizada, considerando também o teor de solvente e integração térmica.

Portanto, tem-se como meta abordar aos seguintes questionamentos:

- a) Qual a influência do teor de solvente na controlabilidade do processo de destilação extrativa?
- b) Qual a influência da integração na controlabilidade do processo de destilação extrativa?
- c) A estratégia de controle utilizada no sistema sem integração térmica também se aplica de forma eficiente ao sistema com integração térmica (Figura 1.1)?
- d) No caso de mudanças nas condições operacionais para se obter etanol com diferente grau de pureza, seria necessário modificar o sistema de controle?

Figura 1.1. Fluxograma do processo de destilação extrativa com integração térmica para produção de etanol anidro.



1.3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência da integração térmica, do teor de solvente e do grau de pureza na dinâmica e controlabilidade do processo de destilação extrativa para produção de etanol anidro e propor uma estrutura de controle para o processo otimizado com integração térmica.

O trabalho tem como objetivos específicos:

1. Simular o fluxograma convencional de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza, nos regimes estacionário e transiente, considerando

quatro casos diferentes: (i) baixo teor de solvente, sem integração térmica; (ii) alto teor de solvente, sem integração térmica; (iii) baixo teor de solvente, com integração térmica e (iv) alto teor de solvente (ponto ótimo), com integração térmica;

2. Simular o fluxograma convencional de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza, nos regimes estacionário e transiente, considerando dois casos diferentes: (i) baixo teor de solvente, com integração térmica; (ii) alto teor de solvente, com integração térmica;

3. Implementar uma estrutura de controle para os casos dos itens 1 e 2 e avaliar dinamicamente os resultados com a inserção de distúrbios na alimentação do processo;

4. Propor novo esquema de controle para os fluxogramas com integração térmica.

1.4 Contribuições

Uma vez atingido os objetivos específicos para este trabalho, as principais contribuições são:

- Comprovação de que a quantidade de solvente presente na coluna de destilação extrativa e existência da integração térmica influenciam no controle de pureza do etanol anidro produzido, quando ocorrem distúrbios na vazão e na composição de alimentação da mistura azeotrópica.
- Comprovação de que o esquema de controle comumente utilizado nos sistemas de destilação extrativa sem integração térmica pode não ser eficiente, caso seja utilizado em sistemas com integração térmica; neste caso deve-se levar em consideração o teor de solvente e a pureza de etanol anidro que se deseja obter.
- Com a implementação da integração térmica entre as correntes de alimentação em um sistema de destilação extrativa, deve-se incluir uma malha de controle com o objetivo de controlar a temperatura de alimentação do solvente;
- Dependendo do grau de pureza de etanol que se deseja obter, o controle desta pureza pode ser melhorado selecionando-se dois estágios para controle de temperatura na coluna extrativa.

Dois artigos foram gerados diretamente a partir deste trabalho. O primeiro encontra-se submetido a um congresso internacional, com posterior publicação em revista, e o outro encontra-se sob revisão, também em revista internacional:

1. “*Control of an Extractive Distillation Column with Thermal Integration*”, aceito para ser apresentado no 26th *European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26* e publicado no periódico *Computer-Aided Chemical Engineering*, e que se encontra no Apêndice A deste trabalho.
2. “*Effect of Solvent Content on the Controllability of Extractive Distillation Process with Heat Integration for Anhydrous Ethanol Production*”, submetido ao periódico *Industrial & Engineering Chemistry Research*, e que se encontra no Apêndice B deste trabalho.

1.5 Organização da Tese

A tese está dividida em 7 capítulos, sendo o primeiro referente a introdução e os demais capítulos conforme descritos nos itens abaixo:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: Este capítulo aborda as pesquisas consideradas mais relevantes relacionadas ao tema da tese, incluindo o estado da arte referente à otimização e controle de sistemas de destilação extrativa.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática: Este capítulo apresenta a fundamentação teórica sobre a modelagem matemática de colunas de destilação nos estados estacionários e transiente.

Capítulo 4 – Efeito do Teor de Solvente no Controle do Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica: Neste capítulo está descrito como foram realizadas as simulações em regime estacionário e transiente do sistema de destilação extrativa com e sem integração térmica, a implementação do esquema de controle e discussão dos resultados.

Capítulo 5 – Avaliação do Controle do Sistema de Destilação Extrativa para Obtenção de Etanol Anidro com Diferente Grau de Pureza: Este capítulo descreve como foi simulado o modelo para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza, em regime estacionário e transiente, do sistema de destilação extrativa com integração térmica, bem como a implementação do esquema de controle e discussão dos resultados.

Capítulo 6 – Nova Configuração de Controle para o Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica: Este capítulo aborda as modificações propostas para os esquemas de

controle que foram implementados nos sistemas com alto teor de solvente, para obtenção de etanol com 99,9% e 99,5% molar de pureza, respectivamente.

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros: Neste capítulo estão apresentadas as conclusões obtidas a partir da análise comparativa dos resultados obtidos. Também estão listados temas que poderão servir para dar continuidade a este trabalho, bem como expandir o conhecimento referente a controle de sistemas de destilação extrativa.

Apêndice A – Resultados adicionais dos capítulos 4, 5 e 6.

Apêndice B – Divulgação do primeiro artigo gerado.

Apêndice C – Divulgação do segundo artigo gerado.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica relacionada aos trabalhos utilizados como base para o desenvolvimento desta tese. Aqui serão apresentados de forma mais detalhada as principais contribuições obtidas dos trabalhos mais recentes da literatura, relacionadas aos temas otimização e controle de sistemas de destilação extrativa.

2.1 Destilação Extrativa

Dentre as alternativas disponíveis para separar misturas azeotrópicas, a destilação extrativa é uma das mais utilizadas industrialmente, por causa do baixo consumo de energia e flexibilidade em relação a escolha do solvente (HUANG et al., 2016). Sendo assim, é possível encontrar diversas publicações relacionadas à destilação extrativa que abordam o *design* de sistemas, escolha do solvente, condições operacionais, dinâmica do processo, etc.

A aplicação da destilação extrativa na separação de misturas onde os componentes possuem valores de pontos de ebulição próximos tem sido largamente aceita e comercializada, substituindo a destilação convencional que também pode ser viável, porém necessitando de um investimento substancial na coluna. Por outro lado, o *design* do sistema de destilação extrativa é mais complexo que o do esquema convencional. (LEK-UTAIWAN, 2011)

A destilação extrativa é amplamente utilizada para separação de misturas azeotrópicas ou outras misturas com volatilidade relativa do componente chave abaixo de 1.1 (SEADER e HENLEY, 1998). Na destilação extrativa típica, utiliza-se um solvente com alto ponto de ebulição, que é alimentado perto do topo da coluna extrativa, com o objetivo de alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura binária que alimenta o sistema. Este componente sai junto com o solvente na corrente de fundo. O outro componente chave sai na corrente de destilado da coluna com alta pureza. (LUIBEN, 2012). O solvente é de grande importância na destilação extrativa; dele depende a facilidade de separação, a toxicidade, a quantidade a ser utilizada em relação à alimentação e o requisito de energia do processo (FIGUEROA et al., 2012). Os líquidos iônicos têm sido utilizados como solvente na destilação extrativa para vários tipos de misturas e são apresentados como solventes de extração com grande potencial (ZHANG et al., 2007; FIGUEROA et al., 2012).

No contexto da produção de etanol anidro, existem vários processos de desidratação, dentre os quais a destilação extrativa é o mais simples de executar (FIGUEROA et al, 2012). Além disso, vários solventes líquidos podem ser utilizados, como o etileno glicol, éter dietílico, tolueno e furfural (KUMAR et al. 2010). A destilação extrativa para desidratação do etanol utilizando etileno-glicol como solvente tem como características a elevada qualidade do produto, capacidade de produção em larga escala, quantidade relativamente menor de volatilização e menor consumo de solvente (KUMAR et al., 2010). De acordo com Li e Bai (2012), a destilação extrativa com o etileno glicol representa a alternativa mais interessante porque os custos de consumo de energia e de investimento de capital são competitivos, representando uma economia importante no custo final do etanol produzido. Gil et al. (2014), através de simulação, estudaram a mistura etileno glicol-glicerol como solvente na destilação extrativa para produção de etanol anidro com uma pureza de 99,9% molar, na qual verificou-se que a mistura de etileno glicol e glicerol é positiva para a operação, uma vez que a alta capacidade de retenção de água pelo glicerol é aproveitado e ao mesmo tempo, as temperaturas de operação na base da coluna são mantido em níveis moderados devido à presença de etileno glicol, que apresenta um ponto de ebulição mais baixo do que o de glicerol.

Bastidas et al. (2010) utilizaram o simulador de processos *Aspen Plus*[®] para fazer uma análise comparativa entre as três principais tecnologias de desidratação de etanol, determinando as principais condições operacionais dos processos de destilação azeotrópica, extrativa e o processo de adsorção. Os resultados mostraram que o processo de destilação extrativa é a tecnologia mais promissora do ponto de vista econômico e operacional, sendo necessário investigar novos solventes que melhoram a eficiência e a sustentabilidade da produção de álcool.

2.2 Otimização

A otimização de colunas de destilação tem sido um grande desafio desde o trabalho pioneiro de Sargent e Gaminibandara (1976). O interesse em otimizar colunas de destilação é bem justificado devido aos altos custos de investimento e operação envolvidos nestes sistemas. As tendências recentes nesta área abordam modelos de complexidade crescente com o uso de programação matemática. No entanto, o elevado grau de não linearidade e não convexidade destes modelos impedem que estes métodos se tornem ferramentas que possam ser facilmente utilizadas pela indústria (CABALLERO e GROSSMANN, 2010).

Diversos trabalhos que abordam diferentes técnicas de otimização de sistemas de destilação extrativa têm sido publicados ao longo dos anos. Batista et al. (2012) testaram duas metodologias de otimização: o Delineamento Composto Central (CCD) e a Programação Quadrática Sequencial (SQP). Ambas as abordagens permitiram a otimização da configuração convencional e proporcionaram condições ideais semelhantes. Os resultados mostraram que a simulação foi capaz de reproduzir uma planta real de destilação de bioetanol e que as condições ótimas garantiram a produção de bioetanol de acordo com a legislação, com baixo consumo de vapor e alta recuperação de etanol. Kiss e Ignat (2012) também utilizaram a Programação Quadrática Sequencial (SQP) para otimizar as configurações clássicas de destilação extrativa e destilação azeotrópica e a configuração alternativa com parede dividida.

Modla (2013) utilizou um método de otimização baseado em Algoritmo Genético (GA) em estado estacionário para determinar a geometria e os parâmetros operacionais da sequência de destilação extrativa convencional, com o objetivo de minimizar o custo anual total (TAC) e reduzir o consumo de energia. Tututi-Avila et al. (2014) também utilizaram Algoritmos Genéticos, juntamente com o simulador de processos *Aspen Plus*[®], para otimizar a sequência convencional.

Fan et al. (2013) desenvolveram uma função objetivo envolvendo o custo anual total e propuseram um método iterativo para otimizar o processo de destilação extrativa para desidratação de tetraidrofurano, utilizando etileno glicol como solvente. Shirsat et al. (2013) simularam e otimizaram o processo de desidratação do etanol, via destilação extrativa, utilizando n-butil como solvente. Os autores realizaram análises de sensibilidade, utilizando o *software CHEMCAD*, variando a razão entre alimentação de solvente e alimentação da mistura etanol-água e os estágios de alimentação das colunas. Wang et al. (2014) também utilizaram análise de sensibilidade com o objetivo de minimizar o custo anual total do processo de destilação extrativa para separação da mistura tetraidrofurano-etanol, utilizando etileno glicol como solvente.

Figueiredo et al. (2015) propuseram um novo método de otimização no qual o teor de solvente na região extrativa da coluna de destilação foi incluído como principal parâmetro de análise. O teor de solvente é determinado através da manipulação simultânea da razão de refluxo e vazão de alimentação do solvente. Através deste método foi possível determinar o ponto ótimo global de operação de um sistema convencional de destilação extrativa para a produção de etanol anidro, simulado no *software* comercial *Aspen Plus*[®], minimizando o consumo específico de energia e o custo anual total (TAC). Além disso, foi proposto uma

integração térmica entre as correntes de alimentação da mistura azeotrópica e reciclo de solvente, garantindo uma redução no consumo de energia bastante considerável.

2.3 Controle de Destilação Extrativa

Assim como na área de otimização, diversos trabalhos que abordam o controle de sistemas de destilação extrativa também têm sido publicados nos últimos anos. Gil et al. (2012) propuseram dois esquemas de controle para o sistema convencional para produção de etanol anidro utilizando glicerol como solvente. As pressões de topo de ambas as colunas foram controladas manipulando-se a carga térmica do condensador, enquanto que os níveis dos vasos de refluxo foram controlados manipulando-se as vazões de destilado. Além disso, foram mantidas fixas as razões de refluxo e a razão entre as vazões de alimentação de solvente e alimentação da mistura azeotrópica. No primeiro esquema, os autores utilizaram a vazão da corrente de *make-up* para controlar o nível de líquido da base da coluna de recuperação, enquanto que a vazão da corrente de base desta coluna foi utilizada como variável manipulada para manter fixa a razão entre a vazão de alimentação de solvente e a vazão de alimentação da mistura azeotrópica. No segundo esquema, a variável manipulada para o controle de nível da base da coluna de recuperação foi a vazão da corrente de base desta coluna, enquanto que a razão S/F foi mantida fixa manipulando-se a vazão de *make-up*. Os resultados mostraram que é possível manter as especificações de pureza de etanol na coluna extrativa e água na coluna de recuperação utilizando apenas uma malha de controle de temperatura em cada coluna, para ambas as estruturas de controle testadas. No entanto, os autores alegaram a necessidade de se ajustar o nível da base da coluna de recuperação, no caso do primeiro esquema de controle, utilizando um *holdup* maior, uma vez que a baixa vazão da corrente de *make-up* não era capaz de compensar os distúrbios na vazão de alimentação, causando oscilações no nível da base.

Dois esquemas de controle foram propostos por Fan et al. (2013) em um sistema de destilação extrativa para desidratação do tetraidrofurano, utilizando etileno glicol como solvente. O primeiro esquema foi o mesmo utilizado por Gil et al. (2012), que utiliza a vazão da corrente de *make-up* como variável manipulada para controlar o nível da base da coluna de recuperação. No entanto, de acordo com os resultados, os autores concluíram que a estratégia de manter fixa a razão de refluxo da coluna de recuperação, não é capaz de manter o nível de líquido na base desta coluna, levando ao esvaziamento da mesma em aproximadamente 10 horas após a aplicação de um distúrbio na composição de alimentação da mistura azeotrópica.

A solução para este problema foi proposta em um segundo esquema de controle, no qual foi mantida fixa a razão entre a vazão de refluxo e vazão de alimentação da coluna de recuperação. Para a coluna extrativa, a razão de refluxo continuou sendo fixa. Os autores também utilizaram a razão entre a carga térmica do refeedor e vazão de alimentação (Q_r/F), como variável manipulada, para o controle de temperatura em ambas as colunas. Os resultados mostraram que o segundo esquema de controle foi capaz de manter as composições do produto de topo, em ambas as colunas, bem próximo dos valores de especificação, após distúrbios na vazão e composição de alimentação do sistema.

Ramos e Gómez (2013) abordaram de forma simultânea, controle e otimização da destilação extrativa para produção de etanol grau combustível utilizando glicerol como solvente, usando um programa matemático com restrições de complementaridade. O problema é modelado utilizando a plataforma GAMS e resolvido usando IPOPT. O estudo demonstrou que o projeto de coluna de destilação pode ser abordado como um problema MPCC em vez de programação não linear inteira mista problema (MINLP), contendo milhares de variáveis e restrições contínuas, e como ele pode ser resolvido em tempos razoáveis utilizando algoritmos do estado da arte.

Os autores Chien e Arifin (2008), investigaram o controle do sistema de destilação extrativa para desidratação de álcool isopropil utilizando dimetil isopropílico como solvente. O estudo foi realizado através da comparação dos resultados obtidos a partir de dois esquemas de controle. No primeiro esquema de controle foram mantidas fixas as razões de refluxo, em ambas as colunas, e a razão entre as vazões de alimentação de solvente e mistura azeotrópica. O nível da base da coluna de recuperação foi controlado manipulando a vazão de *make-up*. Os autores concluíram que a estratégia de manter a razão de refluxo fixa em ambas as colunas não foi viável para o sistema em estudo, uma vez que a resposta dinâmica, diante distúrbio positivo na composição de alimentação da mistura azeotrópica, ocasionou o esvaziamento do líquido da base da coluna de recuperação. Como solução para o problema, os autores modificaram o primeiro esquema de controle, fixando a razão entre vazão de alimentação da mistura azeotrópica e vazão de refluxo em ambas as colunas. Os resultados obtidos mostram que o segundo esquema de controle é capaz de manter a pureza do álcool isopropil dentro da especificação, após distúrbios na vazão e composição da alimentação do sistema.

Tututi-Avila et al. (2014) realizaram um estudo comparativo entre a performance de controle da destilação extrativa utilizando o sistema convencional e uma coluna extrativa com

parede dividida. Em relação ao sistema convencional, os autores consideraram a estratégia de manter fixas as razões de refluxo das colunas extrativa e de recuperação. Também foi mantida fixa a razão S/F e utilizou-se a vazão de *make-up* como variável manipulada para controlar o nível de líquido na base da coluna de recuperação. Na coluna extrativa utilizou-se uma malha de controle de temperatura e na coluna de recuperação foram selecionados dois pratos para terem a temperatura controlada, sendo um próximo do topo da coluna, utilizando a razão de refluxo como variável manipulada e outro próximo da base, utilizando a razão entre a carga do refeedor e vazão de alimentação da coluna (Q_r/F) como variável manipulada. A utilização da razão Q_r/F como variável manipulada reduz o desvio transiente na pureza do produto de base (LUYBEN, 2008; LING e LUYBEN, 2009). A justificativa para se controlar a temperatura de um prato a mais na coluna de recuperação foi que a análise de sensibilidade realizada aplicando-se distúrbios na razão de refluxo apresentou ganhos maiores quando comparados a análise de sensibilidade realizada aplicando-se distúrbios na carga térmica do refeedor. Os autores utilizaram controladores do tipo proporcional para controlar os níveis dos vasos de refluxo e das bases das colunas extrativa e de recuperação, enquanto que os demais controladores são do tipo proporcional-integral. Considerou-se um tempo morto de 1 minuto em cada controlador de temperatura. Para testar o esquema de controle, os autores aplicaram distúrbios na vazão e composição de alimentação da mistura etanol-água. Os resultados obtidos apresentaram uma boa controlabilidade para ambas as colunas, mantendo a alta pureza dos produtos após aplicação de distúrbios na vazão e composição da corrente de alimentação da mistura azeotrópica.

2.4 Conclusão

A destilação extrativa continua sendo uma das melhores alternativas nos casos em que se deseja separar misturas que formam azeótropo ou misturas com ponto de ebulição próximos. O seu uso na indústria é justificado pela sua capacidade em alcançar um alto grau de separação e produção em larga escala, dentre outros fatores.

O elevado consumo de energia deste tipo de processo tem levado pesquisadores a buscarem constantemente condições otimizadas de operação e *design*. Sendo assim, alguns trabalhos que abordam diferentes técnicas de otimização têm sido publicados recentemente. A integração térmica entre correntes do processo, juntamente com o método de otimização que inclui o teor de solvente como parâmetro, propostos por Figueirêdo et al. (2015b), representam uma evolução bastante significativa em termos de economia de energia deste processo.

No que diz respeito aos estudos que abordam o comportamento dinâmico e o controle do processo de destilação extrativa, de forma geral, percebe-se que as estruturas de controle propostas se assemelham umas com as outras em vários aspectos e se mostram como sendo boas alternativas para este tipo processo. No entanto, em nenhum trabalho foi avaliada a influência do teor de solvente na controlabilidade, e os esquemas de controle não foram avaliados considerando casos em que as condições operacionais sejam modificadas para se obter produtos com especificações diferentes. Além disso, os fluxogramas utilizados não utilizam integração térmica entre as correntes de reciclo e alimentação do processo.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática

Capítulo 3 – Modelagem Matemática

Este capítulo aborda a fundamentação teórica sobre modelagem matemática de colunas de destilação em regimes estacionário e transiente. Serão apresentadas as equações que descrevem o comportamento no interior de uma coluna de destilação, entre elas as equações de balanço de massa e energia e as relações de equilíbrio de fases. O *software Aspen Plus*[®] utiliza o método *Inside-out* para resolver o sistema de equações que descrevem o comportamento das colunas de destilação, utilizadas neste trabalho, em regime estacionário (HENLEY e SEADER, 2006). No *Aspen Plus Dynamics*[®], o método de integração utilizado foi o Euler Explícito, padrão do *Aspen Plus*[®]; o solver linear utilizado foi o MA48, aplicável para maioria das situações e o *solver* não-linear utilizado foi o padrão do *Aspen*, que utiliza o método de Newton, tido como o método mais robusto entre as opções disponíveis.

3.1 Modelagem Estacionária

Considerando uma coluna de destilação que opera em estado estacionário e assumindo que o equilíbrio entre as fases é alcançado em cada estágio, que não ocorra reação química e que o arraste de líquido pelo vapor e oclusões de bolhas na fase líquida sejam negligenciáveis (HENLEY e SEADER, 1998). Uma representação geral de um estágio j em equilíbrio para uma coluna de destilação, onde os estágios são numerados do topo para a base, é ilustrado na Figura 3.1. A mesma representação é aplicável no caso da separação líquido-líquido, onde o líquido de maior e menor densidade representam a fase líquida e a fase vapor, respectivamente.

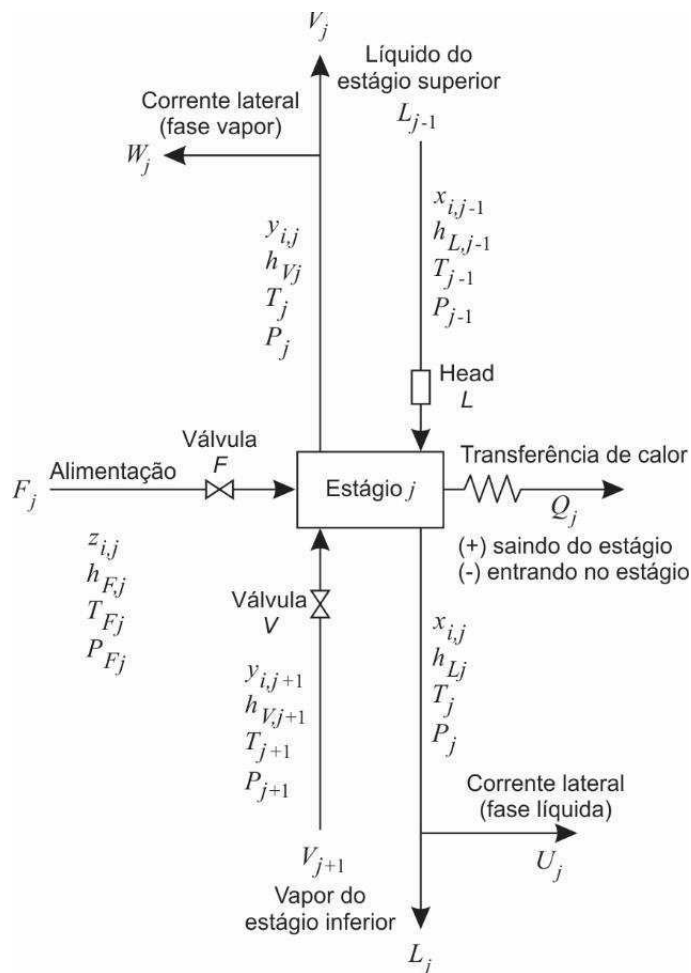
O estágio j pode ser alimentado por uma mistura em uma única fase ou em duas fases a uma vazão molar F_j , com composição em fração molar $z_{i,j}$ do componente i , temperatura T_{F_j} , pressão P_{F_j} e entalpia molar h_{F_j} . Assume-se que a pressão na alimentação seja igual ou maior que a pressão no estágio P_j . O líquido do estágio superior $j-1$ também alimenta o estágio j com fluxo molar L_{j-1} , composição em fração molar $x_{i,j-1}$, entalpia $h_{L_{j-1}}$, temperatura T_{j-1} , e pressão P_{j-1} , sendo menor ou igual a pressão do estágio j .

Semelhantemente, do estágio inferior $j+1$, vapor com vazão molar V_{j+1} , entalpia $h_{V_{j+1}}$, temperatura T_{j+1} e pressão P_{j+1} alimenta o estágio j . Do estágio j sai vapor de propriedades intensivas $y_{i,j}$, h_{V_j} , T_j e P_j . Esta corrente pode ser dividida em uma corrente lateral na fase vapor

com fluxo molar W_j e uma corrente entre estágios com fluxo molar V_j que segue para o estágio $j-1$ ou, se $j=1$, sairá da coluna como produto de topo.

Do estágio j também sai líquido de propriedades intensivas $x_{i,j}$, h_{Lj} , T_j e P_j . Esta corrente líquida também pode ser dividida em uma corrente lateral com vazão molar U_j e uma corrente entre estágios com vazão molar L_j que segue para o estágio $j+1$ ou, se $j=N$, sairá da coluna como produto de base. O calor é transferido a uma taxa Q_j , sendo negativo quando calor estiver sendo retirado do estágio e positivo quando o estágio estiver recebendo calor.

Figura 3.1. Representação de um estágio utilizado na modelagem matemática.



Fonte: Adaptado de Henley e Seader, 1981.

As equações que se aplicam ao sistema representado pela Figura 3.1 são chamadas de equações MESH: balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H).

- Equações M – Balanço material para cada componente (C equações para cada estágio), conforme Equação 3.1:

$$M_{i,j} = L_{j-i} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad (3.1)$$

- Equações E – Relações de equilíbrio de fases para cada componente (C equações para cada estágio), de acordo com a Equação 3.2:

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (3.2)$$

Onde $K_{i,j}$ é a relação de equilíbrio de fase.

- Equações S – Somatório das frações molares (uma equação para cada estágio), representados de acordo com as Equações 3.3 e 3.4:

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3.3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3.4)$$

- Equações H – Balanço de energia (uma equação para cada estágio) representado de acordo com a Equação 3.5:

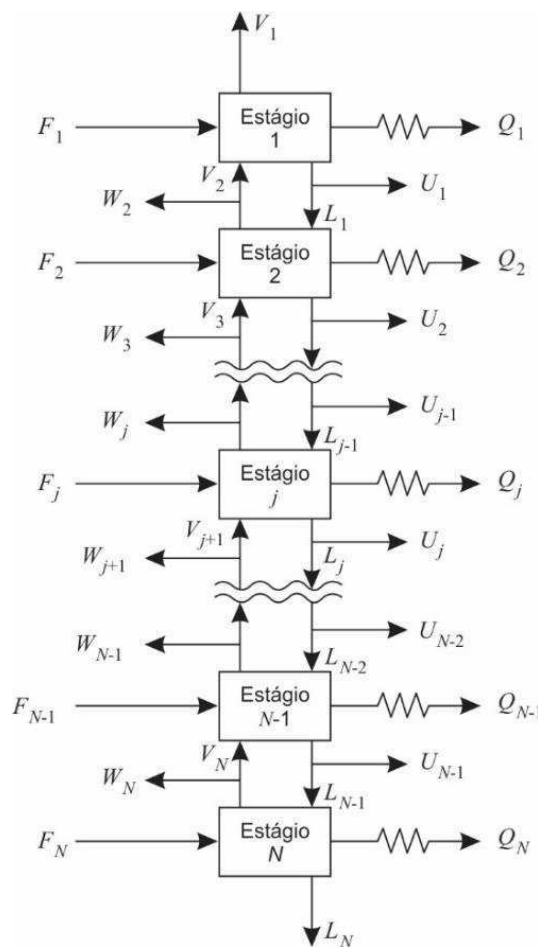
$$H_j = L_{j-1} \cdot h_{Lj-1} + V_{j+1} \cdot h_{Vj+1} + F_j \cdot h_{Fj} - (L_j + U_j) \cdot H_{Lj} - (V_j + W_j) \cdot H_{Vj} - Q_j = 0 \quad (3.5)$$

Uma equação de balanço de massa total pode ser usada para substituir a equação (3.3) ou (3.4). Esta equação é obtida através da combinação das equações (3.3) e (3.4) e $\sum_j z_{i,j} = 1.0$ com a equação (3.1) somado aos C componentes ao longo dos estágios 1 ao j, fornecendo:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (3.6)$$

A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 3.2. Nessa figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 (U_1), enquanto a vazão de refluxo pela variável (L_1). A razão de refluxo é dada pela razão (L_1/ U_1). A vazão de vapor (V_1) indicará se o condensador é total ($V_1=0.0$) ou parcial ($V_1 \neq 0.0$). A carga térmica do condensador e refeedor são representadas, respectivamente, por Q_1 e Q_N . A vazão do produto de base é dada pela corrente L_N .

Figura 3.2. Representação de uma cascata de separação com N estágios.



Fonte: Adaptado de Henley e Seader, 1981.

A partir das equações MESH podemos obter $N(2C+3)$ equações algébricas não lineares. Analisando a cascata apresentada na Figura 3.2 temos as seguintes variáveis: $x_{i,j}$, $Y_{i,j}$, L_j , V_j e T_j , além das cargas térmicas do refeedor e condensador. Temos assim, $N(2C+3)+2$ variáveis e o sistema, dessa forma, está indeterminado. O número de graus de liberdade do sistema é,

portanto, igual a dois, de modo que teremos de especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para tornar o sistema determinado. Vale salientar que no procedimento acima se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (HENLEY e SEADER, 1998).

3.2 Modelagem Transiente

O comportamento dinâmico de uma coluna de destilação é representado por um modelo matemático composto por equações algébricas, obtidas a partir das relações de equilíbrio e hidráulica, e por equações diferenciais ordinárias, provenientes do balanço global de massa e de energia em cada prato da coluna, balanço global de energia no refeedor e do balanço parcial para cada um dos componentes (BRITO, 1997).

Estes cálculos são realizados considerando os *holdups* (acúmulo de líquido) no refeedor e condensador constantes. Na fase vapor, o *holdup* é considerado desprezível em todos os pratos. Esta suposição pode ser levada em conta desde que a pressão seja de baixa a moderada. Considerando a representação em cascata utilizada para o modelo matemático no estado estacionário, as equações diferenciais para o modelo prato-a-prato são descritos a seguir:

- Balanço global para o prato j

$$\frac{d}{dt}(M_j) = L_{j+1} + V_{j-1} - L_j - V_j + F_j^L + F_j^V - W_j^V - W_j^L \quad (3.7)$$

- Balanço de massa para o componente i no prato j

$$M_j \frac{d}{dt}(x_{i,j}) = L_{j+1} \cdot x_{i,j+1} + V_{j-1} \cdot y_{i,j-1} - L_j \cdot x_{i,j} - V_j \cdot y_{i,j} + F_j^L \cdot x_{i,j}^F + F_j^V \cdot y_{i,j}^F - W_j^V \cdot y_{i,j} - W_j^L \cdot x_{i,j} - x_{i,j} \frac{d}{dt}(M_j) \quad (3.8)$$

- Balanço global de energia no prato j

$$M_j \frac{d}{dt}(h_j) = L_{j+1} \cdot h_{j+1} + V_{j-1} \cdot H_{j-1} - L_j \cdot h_j - V_j \cdot H_j + F_j^L \cdot h_j^F + F_j^V \cdot H_j^F - W_j^V \cdot H_j - W_j^L \cdot h_j - h_j \frac{d}{dt}(M_j) \quad (3.9)$$

- Balanço de energia no refeededor

$$C_{mr} \frac{d}{dt}(T_r) = Q_r - U_{rar} \cdot (T_r - t_1) \quad (3.10)$$

O modelo dinâmico apresenta dois graus de liberdade e normalmente são fixadas a vazão de refluxo e a vazão de vapor do refeededor. Devido a existência simultânea de equações diferenciais e algébricas, tem-se um sistema de resolução complexa, no entanto, vários modelos podem ser obtidos a partir de simplificações. A seguir serão apresentaremos dois modelos matemáticos que podem ser obtidos a partir dessas simplificações.

O primeiro modelo apresenta o *holdup* de líquido variável e o balanço de energia expresso na forma algébrica. Como o *holdup* de líquido é variável, as vazões de líquido que deixam um prato podem ser calculadas a partir da quantidade de líquido que chega neste prato e as vazões de vapor continuam sendo calculadas através do balanço de energia. Quando se considera a variação da pressão em cada estágio, faz-se necessário incluir o balanço de energia na forma diferencial, ou seja, considerando o acúmulo de energia com o tempo em cada prato. Este é o caso do segundo modelo, onde todos os balanços são representados por equações diferenciais. Logo, uma vez que o balanço global de energia se encontra na forma diferencial, a equação a vazão de vapor que deixa o prato não pode ser calculada através do balanço global de energia. Sendo assim, para o cálculo da vazão de vapor utiliza-se a abordagem da “hidrodinâmica do vapor”.

Admitindo-se que o prato é do tipo perfurado, considera-se a perda de carga existente através dos orifícios quando o prato está seco e a perda de carga causada pelo nível de líquido no prato. Neste caso, a pressão é calculada através da entalpia da fase líquida e não é necessário realizar cálculo de ponto de bolha. Para este modelo, os valores iniciais são os mesmos adotados no primeiro caso, incluindo a entalpia da fase líquida em cada prato. Ainda neste caso, a pressão no condensador é considerada constante e este valor deve ser fornecido no início dos cálculos (BRITO, 1997).

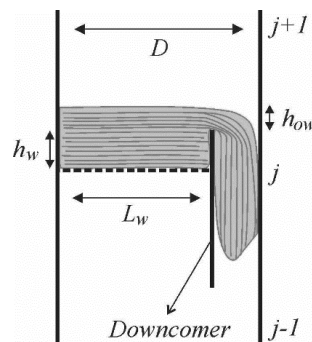
Para os modelos matemáticos que não consideram constante o *holdup* de líquido de cada prato, faz-se necessário utilizar uma equação que relacione o *holdup* de líquido do prato com a vazão de líquido que deixa este prato. Nesta abordagem, a equação de Francis foi utilizada para obter a relação entre o *holdup* de líquido e a vazão de líquido que deixa o prato. A Figura 3.3 mostra o esquema utilizado na modelagem da hidráulica de um prato da coluna. A especificação

do prato é conseguida através da fixação do diâmetro do prato (D), da altura do vertedouro (h_w) e do comprimento do vertedouro (L_w). A variável h_{ow} representa o nível de líquido acima da altura do vertedouro e é responsável direta pela vazão de líquido que deixa o prato. A dinâmica do vertedouro não foi considerada nesta abordagem. Para todos os modelos, incluindo os que consideram o *holdup* de líquido variável, a equação de Francis é utilizada para calcular o *holdup* de líquido inicial.

$$L_j = L_{w,j} \cdot 1,839 \cdot h_{ow}^{1,5} \quad (3.11)$$

O valor da altura h_{ow} é calculado transformando-se o *holdup* molar em *holdup* volumétrico e em seguida, divide-se o *holdup* volumétrico pela área do prato, obtendo-se a altura total de líquido no prato. Ao subtrair o valor da altura do vertedouro, h_w , da altura total de líquido, obtém-se o valor de h_{ow} .

Figura 3.3. Esquema utilizado na representação matemática do prato perfurado.



Fonte: Adaptado de Brito, 1997.

Como citado anteriormente, o segundo modelo considera a pressão em cada prato variável com o tempo. Neste caso, a vazão de vapor é calculada a partir da perda de carga quando o prato está vazio e, da perda de carga causada pela altura de líquido no prato, conforme as equações 3.12 e 3.13 (BRITO, 1997).

$$P_{j-1} - P_j = \rho_{L,j} \cdot (h_{L,j} + h_{ow,j}) + K_{dh,j} \cdot \rho_{v,j-1} \cdot v_j^2 \quad (3.12)$$

$$V_j = v_j \cdot \rho_{v,j} \cdot A_h \quad (3.13)$$

3.3 Conclusão

A modelagem matemática de colunas de destilação é um tópico consolidado na literatura e o seu entendimento é de grande importância para o desenvolvimento de estudos relacionados a esta operação unitária, em especial quando se deseja utilizar *softwares* de simulação de processos, como o *Aspen Plus*[®] ou *Aspen Plus Dynamics*[®].

A existência simultânea de equações diferenciais e algébricas na modelagem dinâmica torna a resolução do sistema de equações complexa. Devido a este fato, vários modelos são obtidos a partir de considerações que visam simplificar a resolução destes sistemas. No entanto, devido a disponibilidade de *softwares* computacionais, capazes de realizar cálculos com bastante rapidez e alta precisão, é possível simular colunas de destilação levando-se em consideração a maior quantidade possível de dados e características do processo, gerando resultados bem próximos dos obtidos em sistemas reais.

Capítulo 4 – Efeito do Teor de Solvente e Integração Térmica no Controle do Sistema de Destilação Extrativa

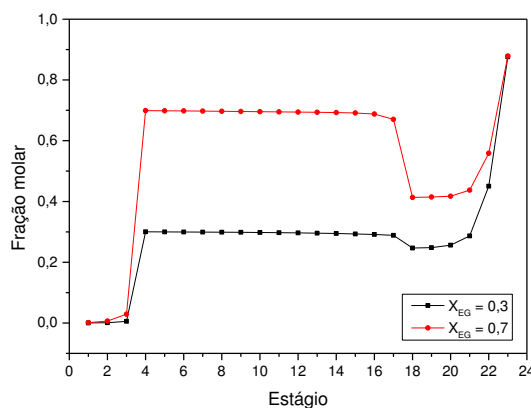
Capítulo 4 – Efeito do Teor de Solvente e Integração Térmica no Controle do Sistema de Destilação Extrativa

Neste capítulo se inicia o trabalho de tese proposto, abordando o estudo do efeito do teor de solvente no controle do sistema completo de destilação extrativa com integração térmica. Um estudo do controle do sistema sem integração térmica também foi incluído com o intuito de evidenciar o efeito causado pela existência da integração térmica, através da comparação dos resultados.

4.1 Simulação em regime estacionário

O trabalho desenvolvido nesta tese partiu das simulações em estado estacionário do sistema de destilação extrativa sem integração térmica e com integração térmica, com os teores de 30 e 70% de solvente na região extrativa. A Figura 4.1 mostra os perfis de composição da fase líquida para o etileno glicol, na coluna extrativa, nos dois casos (30 e 70%), onde é possível observar o teor de solvente praticamente constante na região entre os estágios de alimentação do solvente e alimentação da mistura azeotrópica.

Figura 4.1. Perfis de composição para o etileno glicol na fase líquida da coluna extrativa.



As simulações em estado estacionário são necessárias para que em seguida possam ser exportadas para o modo transiente, de onde foram extraídos os principais resultados apresentados nesta tese. Cada simulação foi realizada com dois teores diferentes de solvente, totalizando quatro casos diferentes simulados. Para todos os casos, a primeira etapa foi a seleção dos componentes utilizados no sistema na seção *Properties* do *Aspen Plus*[®]. Sendo assim, foram

selecionados os componentes etanol, água e etileno glicol. Para ambas as colunas, utilizou-se a eficiência de Murphree fixada em 85%. As pressões de topo e base foram mantidas constantes para ambas as colunas de destilação, bem como a perda de carga ao longo de cada coluna. Para representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi utilizada uma abordagem do tipo $\gamma - \phi$. A fugacidade da fase vapor é representada pela Equação 4.1:

$$f_i^v = \phi_i^v y_i P \quad (4.1)$$

onde,

ϕ_i^v é o coeficiente de fugacidade da fase vapor do componente i;

y_i é a fração molar do componente i na fase vapor;

P é a pressão do sistema.

Com o objetivo de garantir a representação do sistema, algumas simplificações tornam as equações mais simples de serem resolvidas matematicamente. Neste estudo, a fase vapor pode ser considerada ideal, uma vez que trabalha-se com pressão atmosférica. Assim, $\phi_i^v = 1$, portanto, a Equação 4.1 é reescrita na forma da Equação 4.2:

$$f_i^v = y_i P \quad (4.2)$$

A fase líquida do sistema estudado neste trabalho apresenta uma não-idealidade, assim esta fase é descrita utilizando um coeficiente de atividade (γ_i) que representa o desvio da idealidade da mistura, sendo a fugacidade da fase líquida representada pela Equação 4.3:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^{*,1} \quad (4.3)$$

onde

x_i é a fração molar do componente i na fase líquida;

$f_i^{*,1}$ fugacidade de referência da fase líquida do componente i;

γ_i coeficiente de atividade da fase líquida;

A fugacidade de referência da fase líquida ($f_i^{*,1}$) é dada por:

$$f_i^{*,1} = \varphi_i^{*,V}(T, P_i^*)P_i^*\theta_i^* \quad (4.4)$$

onde

$\varphi_i^{*,V}$ é o coeficiente de fugacidade do componente puro i, a temperatura e pressão de vapor do sistema, tal como calculado a partir da equação de estado da fase vapor;

P_i^* é a pressão de vapor do componente i a temperatura do sistema;

θ_i^* é a correção de Poynting para pressão, expressa pela Equação 4.5:

$$\theta_i^* = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_1^*}^P V_i^{*,1} dP\right) \quad (4.5)$$

Em baixas pressões, θ_i^* é próxima da unidade, podendo ser ignorada. Assim, a relação de equilíbrio global de líquido-vapor (ELV) para o sistema etanol/água pode ser descrita pela seguinte equação:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^* \quad (4.6)$$

Para o cálculo da pressão de vapor, a equação de Antoine, Equação 4.7, estendida é usada, tal como função da temperatura T do sistema:

$$\ln P_i^* = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T+C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i} \ln T^{7i} \quad \text{para} \quad C_{8i} \leq T \leq C_{9i} \quad (4.7)$$

onde C_{1i} a C_{7i} são os parâmetros do modelo, e C_{8i} e C_{9i} representam o intervalo de temperatura válido.

O coeficiente de atividade da fase líquida, γ_i , foi calculado através da equação NRTL. O modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) baseia-se no conceito de composição local e é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente

não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (HENLEY e SEADER, 1981).

Para sistemas fortemente não ideais, a equação NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os seus parâmetros de interação. Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade é dada pela Equação 4.8:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_k (G_{ki} x_k)} + \sum_j \left[\frac{(x_j G_{ij})}{(G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m^c (\tau_{mj} G_{mj} x_m)}{\sum_k (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (4.8)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (4.9)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15K) \quad (4.10)$$

$$\tau_{ij} = 0 \quad (4.11)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (4.12)$$

onde,

α_{ij} é a constante não-randômica para interação binária;

a_{ij} é o parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j , não dependente da temperatura;

b_{ij} é o parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j , dependente da temperatura;

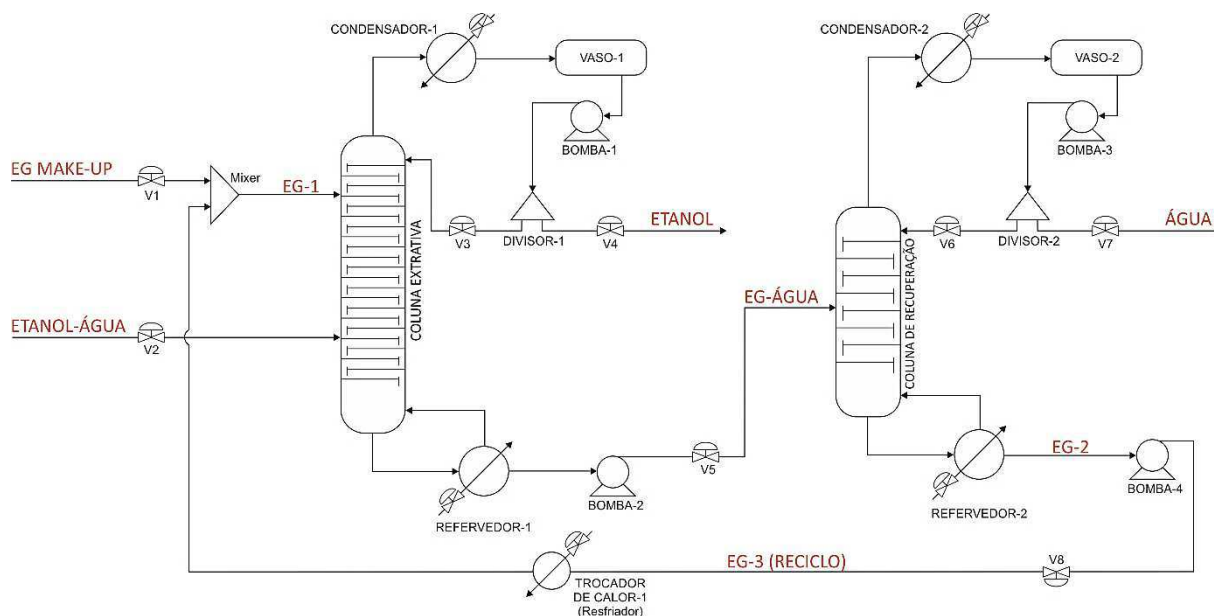
4.1.1 Sistema de destilação extrativa sem integração térmica

O sistema de destilação extrativa envolve duas colunas de destilação, sendo a primeira uma coluna extrativa e a segunda uma coluna de recuperação, responsável por separar o solvente presente no produto de base da coluna extrativa, cuja composição é de

aproximadamente 14% em mol de água e 86% em mol de etileno glicol. O fluxograma também apresenta uma corrente de reciclo, cuja finalidade é transportar o solvente recuperado para ser reutilizado no processo, além de uma corrente de *make-up*, utilizada para repor o solvente perdido nas correntes de topo das colunas de destilação.

A rotina *RadFrac* foi utilizada para simular as colunas extrativa e de recuperação, ambas com o condensador e vaso de refluxo desacoplados, de forma a se ter uma simulação mais rigorosa. As rotinas do *Aspen Plus*[®] utilizadas foram *Heater* e *Flash2* para o condensador e vaso de refluxo, respectivamente. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma completo de destilação extrativa para a produção de etanol anidro sem integração térmica utilizado na simulação.

Figura 4.2. Fluxograma de destilação extrativa sem integração térmica.



Também faz parte deste fluxograma um trocador de calor (resfriador) na corrente de reciclo, responsável por resfriar o solvente recuperado na coluna de recuperação até a temperatura de 80 °C. Neste trocador de calor, utilizou-se a abordagem LMTD (*log-mean temperature difference*) no cálculo da área de troca térmica, sendo especificadas a temperatura de entrada do fluido e a diferença entre a temperatura do fluido do processo e a de saída do fluido de resfriamento, respectivamente, nos valores de 28 e 30°C. Os dados de entrada das correntes de alimentação e dos equipamentos presentes no sistema, mostrados na Tabela 4.1, foram obtidos a partir do trabalho de Figueirêdo et al. (2015b). Com estes dados, foi possível obter etanol anidro na corrente de topo da coluna extrativa com a pureza de 99,9 % em mol e

na corrente de base uma mistura com aproximadamente 14,0 % em mol de água e 86,0 % em mol de etileno glicol. Estes resultados foram obtidos para os dois teores de solvente considerados (30% e 70%) na região extrativa.

A abordagem LMTD também foi utilizada no cálculo dos condensadores de ambas as colunas, para os dois teores de solvente considerados, com a temperatura de entrada do fluido de resfriamento especificada em 28 °C e a diferença entre a temperatura do fluido do processo e a temperatura de saída do fluido de resfriamento especificada em 30 °C. Para os refeedores, a opção de transferência de calor *Condensing* foi utilizada, no qual o calor latente específico do fluido de aquecimento foi especificado com valor padrão do *Aspen Plus*[®] de 409,5 cal/gm. Ambas abordagens, LMTD e *Condensing*, permitem que seja possível selecionar a vazão de fluido de resfriamento ou aquecimento como variável manipulada no *Aspen Plus Dynamics*[®]. As dimensões dos vasos de refluxos e altura das bases das colunas foram inicialmente calculadas com um *holdup* de 10 minutos, para cada teor de solvente, porém, durante as simulações dinâmicas, verificou-se a ocorrência de transbordamentos nos vasos de refluxo. Devido a isso, as dimensões foram calculadas novamente para um *holdup* de 20 minutos e o problema foi solucionado. Os valores estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Dados de entrada das correntes de alimentação e resultados das correntes de make-up do fluxograma sem integração térmica.

Variáveis	30% de solvente		70% de solvente	
	EG MAKE-UP	ETANOL-ÁGUA	EG MAKE-UP	ETANOL-ÁGUA
Temperatura (°C)	80,0	40,0	80,0	40,0
Pressão (bar)	3,0	3,0	3,0	3,0
Vazão (kmol/h)	0,095	100,0	0,104	100,0
Fração molar:				
Água	0	0,15	0	0,15
Etanol	0	0,85	0	0,85
Etileno glicol	1,0	0	1,0	0

Para assegurar o fechamento do balanço de massa, utilizou-se a ferramenta *Calculator* do *Aspen Plus*[®] para calcular a vazão da corrente EG MAKE-UP, onde as variáveis medidas foram especificadas como sendo as perdas de etileno glicol em kmol/h nas correntes de topo das duas colunas de destilação. Em seguida especificou-se, em linguagem Fortran, a vazão de corrente de *make-up* como sendo a soma das perdas de etileno glicol previamente definidas.

Tabela 4.2. Dados de entrada e resultados dos equipamentos do fluxograma sem integração térmica.

Variáveis	30% de solvente		70% de solvente	
	Coluna extrativa	Coluna de recuperação	Coluna extrativa	Coluna de recuperação
Número de estágios	23	9	23	9
Carga térmica do refeedor (kW)	4484,93	635,55	2039,44	679,81
Vazão de refluxo (kmol/h)	273,93	33,86	46,32	36,96
Estágio de alimentação do solvente	4	-	4	-
Estágio de alimentação da mistura azeotrópica	18	-	18	-
Estágio de alimentação da coluna de recuperação	-	5	-	5
Pressão de topo (bar)	1,0	0,6	1,0	0,6
Queda de pressão da coluna (bar)	0,2	0,1	0,2	0,1
Carga térmica do CONDENSADOR-1 (kW)	-3884,5	-	-1422,0	-
Carga térmica do CONDENSADOR-2 (kW)	-	-565,26	-	-601,32
Pressão do vaso de refluxo VASO-1 (bar)	1,01	-	1,01	-
Pressão do vaso de refluxo VASO-2 (bar)	-	0,6	-	0,6
Vazão de destilado (kmol/h)	85,07	15,02	85,07	15,03
Pressão de descarga da BOMBA-1 (bar)	3,5	-	3,5	-
Pressão de descarga da BOMBA-2 (bar)	3,0	-	3,0	-
Pressão de descarga da BOMBA-3 (bar)	-	3,5	-	3,5
Pressão de descarga da BOMBA-4 (bar)	-	3,5	-	3,5
Diâmetro do vaso de refluxo (m)	1,34	0,56	0,95	0,47
Comprimento do vaso de refluxo (m)	2,70	1,13	1,91	0,95
Altura da base da coluna (m)	1,72	2,01	1,31	2,50
Diâmetro da coluna (m)	1,42	0,60	0,84	0,62

5.1.2 Sistema de destilação extrativa com integração térmica

O fluxograma de destilação extrativa abordado neste tópico (Figura 4.3) contém um trocador de calor (TROCADOR DE CALOR-2), responsável por promover a integração térmica entre as correntes de alimentação da mistura azeotrópica e corrente de reciclo de solvente.

As especificações das correntes de alimentação e dos equipamentos que compõem o fluxograma, apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente, correspondem aos valores extraídos do trabalho de Figueirêdo (2015b) e obtidos a partir das simulações realizadas neste trabalho. A abordagem utilizada nos cálculos dos condensadores e dos refeedores das duas

Tabela 4.3. Dados de entrada das correntes de alimentação e resultados das correntes de make-up do fluxograma com integração térmica.

Variáveis	30% de solvente		70% de solvente	
	EG MAKE-UP	ETANOL-ÁGUA	EG MAKE-UP	ETANOL-ÁGUA
Temperatura (°C)	80,0	40,0	80,0	40,0
Pressão (bar)	3,0	3,0	3,0	3,0
Vazão (kmol/h)	0,095	100,0	0,104	100,0
Fração molar:				
Água	0	0,15	0	0,15
Etanol	0	0,85	0	0,85
Etileno glicol	1,0	0	1,0	0

Tabela 4.4. Dados de entrada e resultados dos equipamentos do fluxograma com integração térmica.

Variáveis	30% de solvente		70% de solvente	
	Coluna extrativa	Coluna de recuperação	Coluna extrativa	Coluna de recuperação
Número de estágios	23	9	23	9
Carga térmica do refeedor (kW)	4005,26	635,52	1480,73	679,34
Vazão de refluxo (kmol/h)	247,07	33,04	43,25	36,53
Estágio de alimentação do solvente	4	-	4	-
Estágio de alimentação da mistura azeotrópica	18	-	18	-
Estágio de alimentação da coluna de recuperação	-	5	-	5
Pressão de topo (bar)	1,0	0,6	1,0	0,6
Queda de pressão da coluna (bar)	0,2	0,1	0,2	0,1
Carga térmica do CONDENSADOR-1 (kW)	-3949,07	-	-1422,11	-
Carga térmica do CONDENSADOR-2 (kW)	-	-556,54	-	-600,90
Pressão do vaso de refluxo VASO-1 (bar)	1,01	-	1,01	-
Pressão do vaso de refluxo VASO-2 (bar)	-	0,6	-	0,6
Vazão de destilado (kmol/h)	84,99	15,02	84,99	15,03
Pressão de descarga da BOMBA-1 (bar)	3,5	-	3,5	-
Pressão de descarga da BOMBA-2 (bar)	3,0	-	3,0	-
Pressão de descarga da BOMBA-3 (bar)	-	3,5	-	3,5
Pressão de descarga da BOMBA-4 (bar)	-	3,5	-	3,5
Diâmetro do vaso de refluxo (m)	1,3	0,46	0,94	0,47
Comprimento do vaso de refluxo (m)	2,6	0,92	1,89	0,95
Altura da base da coluna (m)	1,68	2,71	1,84	2,24
Diâmetro da coluna (m)	1,36	0,60	0,83	0,61

4.2 Simulação em regime transiente e configuração de controle

Após concluídas as simulações em estado estacionário, ainda no *Aspen Plus*[®], o modo dinâmico foi acionado, de onde são fornecidas as opções de exportação para o *Aspen Plus Dynamics*[®]. Para todos os casos simulados, a opção *Pressure Driven* foi escolhida. Esta abordagem leva em consideração o efeito das pressões sobre as vazões das correntes do processo. As quedas de pressão de cada uma das válvulas de controle presentes nos fluxogramas foram especificadas de modo que a simulação, utilizando a abordagem *Pressure Driven*, pudesse ser utilizada corretamente. Feito isso, a opção *Pressure Checker* foi acionada, indicando que os fluxogramas estavam prontos para serem exportados para o modo dinâmico.

Depois que as simulações foram exportadas para o *Aspen Plus Dynamics*[®], o primeiro passo foi implementar a estruturas de controle. As estruturas de controle utilizadas nos quatro casos estudados foram estabelecidas de acordo com as propostas na literatura (LUYBEN, 2008; GIL et al., 2012; FAN et al., 2013; TUTUTI-AVILA et al., 2014). De maneira geral, foram utilizadas as mesmas configurações de controle regulatório para todos os casos, bem como foram mantidas constantes a razão de refluxo e a razão entre a vazão de alimentação de solvente e mistura azeotrópica através do uso de controladores. O controle de composição das correntes de produto foi feito por inferência, através do controle de temperatura dos estágios mais sensíveis às mudanças desta variável. O controle de composição por inferência é largamente utilizado por ser uma forma mais econômica e eficiente se comparado a um leitor *on-line*, que apresenta custos de aquisição e manutenção bastante elevados. Os tópicos a seguir apresentam de maneira detalhada as configurações de controle para os casos estudados.

4.2.1 Sistema de destilação extrativa sem integração térmica

Inicialmente, no *Aspen Plus Dynamics*[®], foram implementadas as malhas de controle regulatório, cuja finalidade é manter estáveis as pressões das colunas, os níveis de líquido nas bases e os níveis de líquido nos vasos de refluxo. Sendo assim, as malhas de controle de pressão foram configuradas inserindo-se um controlador em cada vaso de refluxo (VASO1_PC e VASO2_PC), nos quais as variáveis de processo a serem medidas foram as pressões dos vasos de refluxo (VASO-1 e VASO-2) e as saídas dos controladores foram conectadas aos condensadores (CONDENSADOR-1 e CONDENSADOR-2), respectivamente, onde selecionaram-se as vazões de fluido refrigerante como variáveis manipuladas. Em seguida, dois novos controladores (VASO1_LC e VASO2_LC) foram adicionados, desta vez selecionaram-

se os níveis de líquido dos vasos de refluxo VASO1 e VASO2 como variáveis de processo e as saídas dos controladores foram conectadas as válvulas V4 e V7, respectivamente, sendo assim, os níveis dos vasos de refluxo passaram a ser controlados manipulando-se as vazões de destilado das colunas. Para o controle de nível de líquido nas bases das colunas, foram inseridos outros dois controladores, o primeiro nomeado SUMP1_LC, tendo sua saída conectada a válvula V5 presente na corrente de produto de base da coluna extrativa, e o segundo SUMP2_LC, cuja saída foi conectada a válvula V1 presente na corrente de *make-up*, de acordo com o que foi proposto por Luyben (2008).

As malhas de controle adicionais presentes no sistema de destilação extrativa são as seguintes:

- 1) Controle da vazão molar da corrente de alimentação da mistura azeotrópica, no qual o controlador foi nomeado como AZ_FC. Este controlador foi inserido com o objetivo de aplicar distúrbios na vazão de alimentação da coluna, através da alteração do valor do *setpoint* em um dado instante de tempo.
- 2) Controle da vazão molar de refluxo com o objetivo de manter constante as razões de refluxo. Para isso, foram inseridos dois multiplicadores, nomeados RR1 e RR2, nas colunas extrativa e de recuperação, respectivamente. Em cada controlador, o sinal de entrada 1, que é variável, foi definido como sendo a vazão de destilado e o sinal de entrada 2, que é constante, foi definido como sendo o valor da razão de refluxo. As saídas dos multiplicadores fornecem os valores das vazões de refluxo necessários para manter as razões de refluxo fixas. Estes valores serão os *setpoints* dos controladores RR1_C e RR2_C, que operam em cascata.
- 3) Controle de vazão molar de solvente com o objetivo de manter constante a razão entre a vazão de alimentação de solvente e a vazão de alimentação da mistura azeotrópica. Neste caso, também foi utilizado um multiplicador, nomeado S/F, cujo o sinal de entrada 1 é a vazão molar da mistura azeotrópica e o sinal de entrada 2 é a razão entre os valores de vazão das duas correntes. A saída do multiplicador será o *setpoint* do controlador S/F_C, operando em cascata, cuja saída está conectada a válvula V8.
- 4) Controle de temperatura do estágio próximo da base da coluna extrativa utilizando o controlador 20_TC, manipulando a vazão de vapor do refeedor da coluna, com o objetivo de controlar a composição do etanol nas correntes de produto. Um bloco de tempo morto, nomeado DT1, com o tempo de 1,0 minuto foi inserido a montante do

controlador, com o objetivo de levar em consideração os atrasos comuns na medição de temperatura.

- 5) Controle de temperatura do estágio próximo da base da coluna de recuperação utilizando o controlador 6_TC, manipulando a razão entre a vazão de vapor do refervedor e vazão de alimentação da coluna, com o objetivo de controlar a composição de água nas correntes de produto. Um bloco de tempo morto, nomeado DT2, com o tempo de 1,0 minuto foi inserido a montante do controlador.
- 6) Controle de temperatura do estágio próximo do topo da coluna de recuperação utilizando o controlador 3_TC, manipulando a razão de refluxo, com o objetivo de controlar a composição de água nas correntes de produto. Um bloco de tempo morto, nomeado DT3, com o tempo de 1,0 minuto foi inserido a montante do controlador.
- 7) Controle de temperatura da corrente de reciclo de solvente utilizando o controlador S_TC, manipulando a vazão de fluido de resfriamento do trocador de calor (TROCADOR DE CALOR-1).

A Tabela 4.5 apresenta um resumo dos controladores utilizados no sistema de destilação extrativa com suas respectivas variáveis manipuladas.

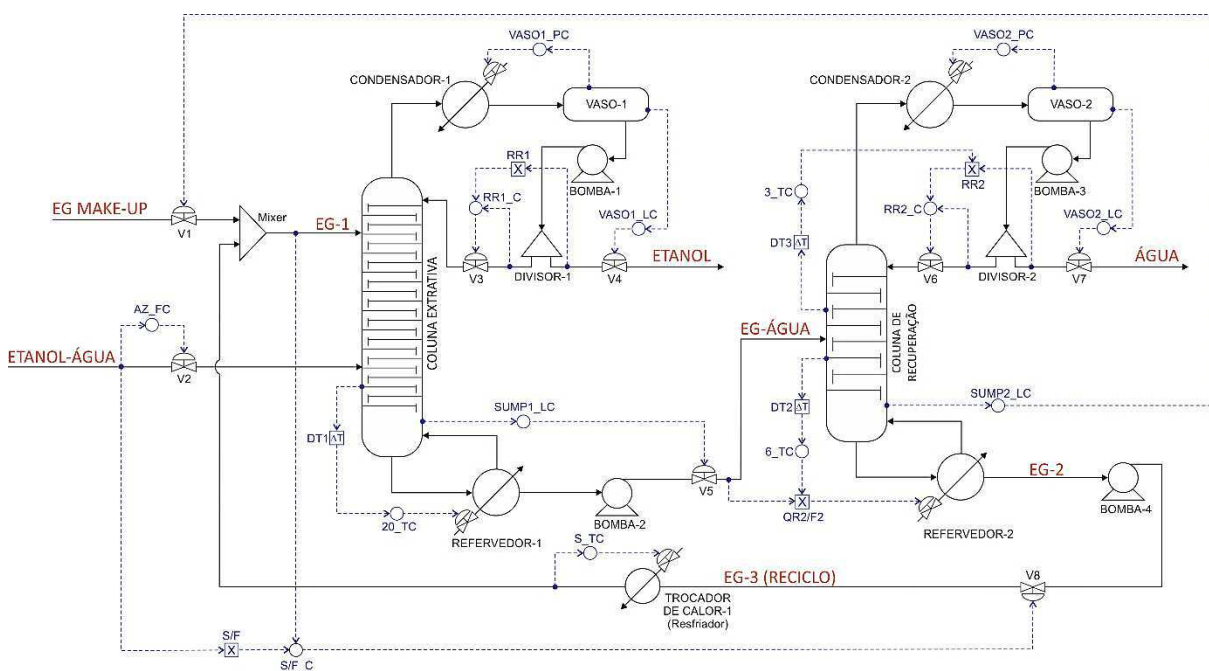
Tabela 4.5. Controladores e variáveis manipuladas.

Controlador	Variável Manipulada
VASO1_PC	Vazão de fluido de resfriamento do COONDENSADOR-1
VASO1_LC	Vazão de destilado (Válvula V4)
SUMP1_LC	Vazão de produto de base (Válvula V5)
VASO2_PC	Vazão de fluido de resfriamento do COONDENSADOR-2
VASO2_LC	Vazão de destilado (Válvula V7)
SUMP2_LC	Vazão da corrente de <i>make-up</i> (Válvula V1)
AZ_FC	Percentual de abertura da Válvula V2
S/F_C	Vazão da corrente EG-3 (Válvula V8)
RR1_C	Vazão de refluxo (Válvula V3)
RR2_C	Vazão de refluxo (Válvula V6)
S_TC	Vazão de fluido de resfriamento do TROCADOR DE CALOR-1
20_TC	Vazão de vapor do REFERVEDOR-1
3_TC	Vazão de refluxo (Válvula V6)
6_TC	Vazão de vapor do REFERVEDOR-2

Após inseridos, os controladores foram inicializados com o objetivo de adquirir os valores de *setpoint* das variáveis a serem controladas. Também foram configurados os modos de ação do controlador como sendo de ação direta para cada uma das três malhas de controle regulatório da coluna extrativa, controle de pressão, nível do vaso de refluxo e temperatura do estágio próximo do topo da coluna de recuperação e controle das razões S/F e refluxo; o controle de nível de líquido na base da coluna de recuperação, os demais controladores de temperatura e o controlador de vazão de alimentação da mistura azeotrópica foram configurados como sendo de ação reversa.

Os tipos dos controladores, bem como os parâmetros de sintonia dos controladores de nível foram configurados de acordo com o trabalho de Luyben (2002), que estabelece estes como sendo do tipo proporcional apenas. Os valores padrão do *Aspen Plus Dynamics*[®] dos parâmetros do controlador de pressão foram mantidos, de acordo com o trabalho de Gil et al. (2012), que sugere que estes valores proporcionam um desempenho satisfatório. Vale salientar que a mesma estrutura de controle foi utilizada para os dois teores de solvente estudados, com mudanças apenas nos valores dos *setpoints* e parâmetros dos controladores de temperatura. A Figura 4.4 mostra o sistema de destilação extrativa com a configuração de controle implementada no *Aspen Plus Dynamics*[®].

Figura 4.4. Fluxograma de destilação extrativa sem integração térmica com estrutura de controle.

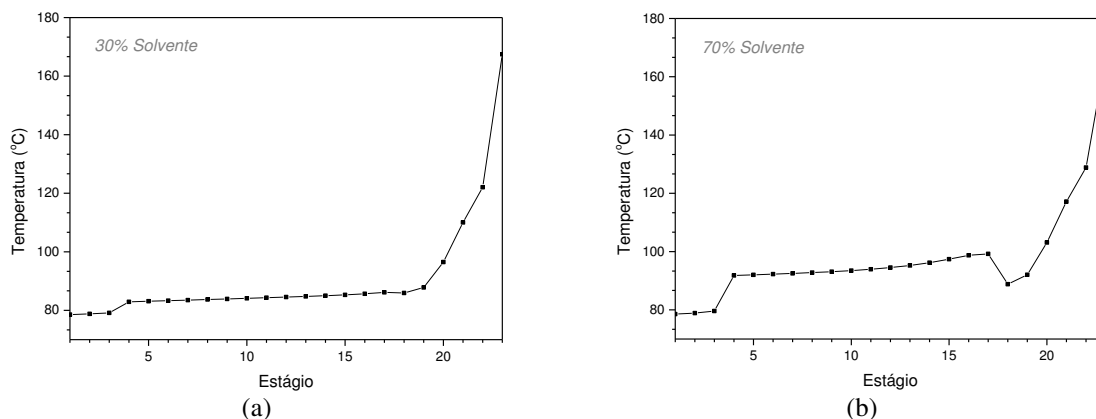


A identificação dos estágios mais sensíveis de temperatura controlada foi realizada utilizando-se dois critérios. O primeiro é baseado na análise da curva do perfil de temperatura da coluna, no qual o ponto que apresentar maior inclinação pode ter sua temperatura controlada utilizando a carga térmica do refeedor da coluna como variável manipulada. O segundo critério é baseado na análise da curva de ganhos do perfil de temperatura após distúrbios na variável manipulada. De acordo com este critério, o estágio que apresentar maior diferença de temperatura deverá ter sua temperatura controlada.

Na coluna de recuperação, o segundo critério também foi aplicado na razão de refluxo, seguindo o estudo de Tututi-Avila et al. (2014), no qual os resultados mostraram que o efeito da razão de refluxo na coluna de recuperação proporcionou um ganho mais elevado se comparado ao efeito do refeedor. Neste caso, dois pratos foram selecionados na coluna de recuperação, sendo um mais próximo do topo, na seção de retificação e outro mais próximo da base, na seção de esgotamento.

A Figura 4.5 mostra os perfis de temperatura da coluna extrativa para os dois teores de solvente considerados. Observa-se que os pontos que apresentam maior inclinação na curva correspondem aos pratos próximos da base da coluna. Para se determinar com clareza qual estágio deveria ter a temperatura controlada, executou-se o segundo critério, no qual foram aplicados distúrbios de $\pm 0,1\%$ na carga térmica do refeedor. Analisando-se os resultados obtidos a partir do segundo critério (Figura 4.6), conclui-se que o melhor prato para se ter a temperatura controlada na coluna extrativa é o prato 20, para os dois teores de solvente.

Figura 4.5. Perfil de temperatura da coluna extrativa do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.



A Figura 4.7 mostra os perfis de temperatura da coluna de recuperação, para os teores de 30 e 70% de solvente. Observa-se que os pontos com maior inclinação estão relacionados aos estágios próximos ao topo da coluna de recuperação. Como não é usual controlar temperatura de estágios próximo ao topo da coluna manipulando a carga térmica do refeedor, optou-se por levar em consideração apenas o segundo critério, no qual foram aplicados distúrbios de $\pm 0,1\%$ na carga térmica do refeedor. Observa-se nas Figuras 4.8(a) e (b) que o prato 5 apresenta maior diferença de temperatura, no entanto, como a alimentação da coluna é realizada no prato 5, optou-se por escolher o prato seguinte mais abaixo (prato 6) para o controle de temperatura. O segundo critério foi aplicado novamente na coluna extrativa, desta vez aplicando-se distúrbios de $\pm 0,1\%$ na razão de refluxo. De acordo com os resultados, que podem ser observados na Figura 4.9, conclui-se que o prato 3 da coluna de recuperação deverá ter sua temperatura controlada.

Figura 4.6. Diferença de temperatura na coluna extrativa do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

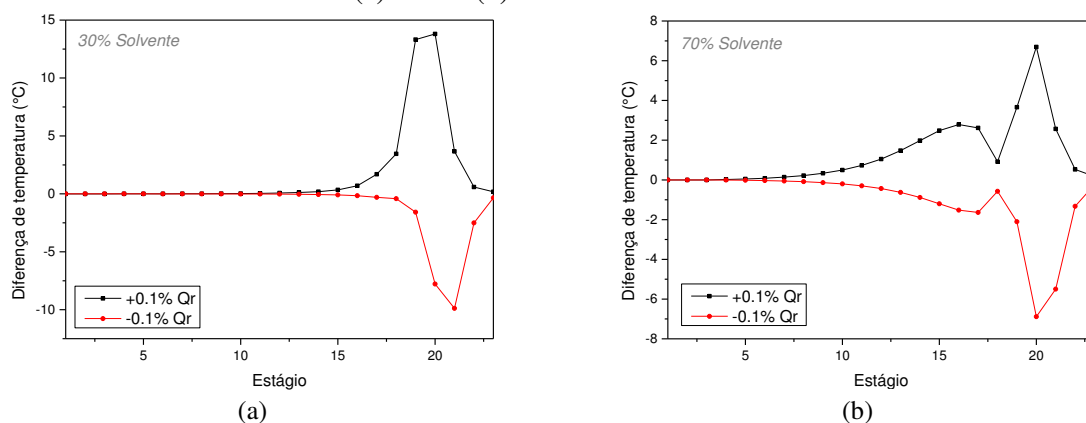


Figura 4.7. Perfil de temperatura da coluna de recuperação do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

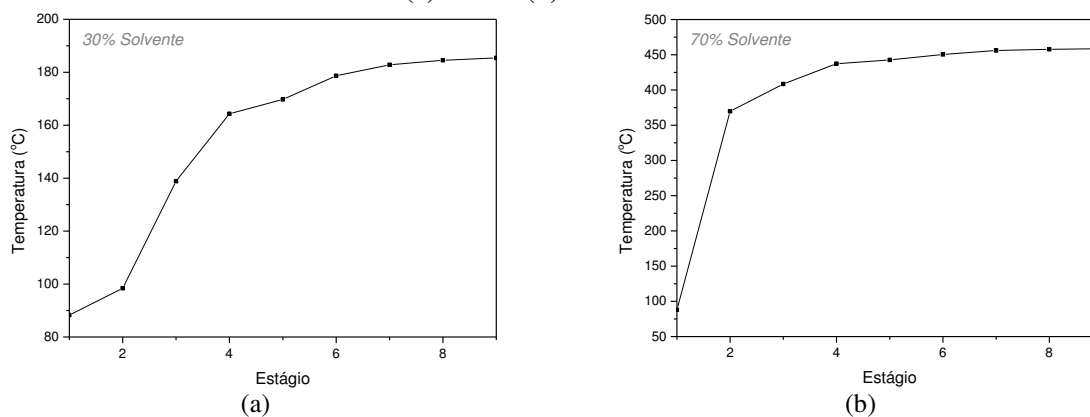


Figura 4.8. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na vazão de vapor do refeedor.

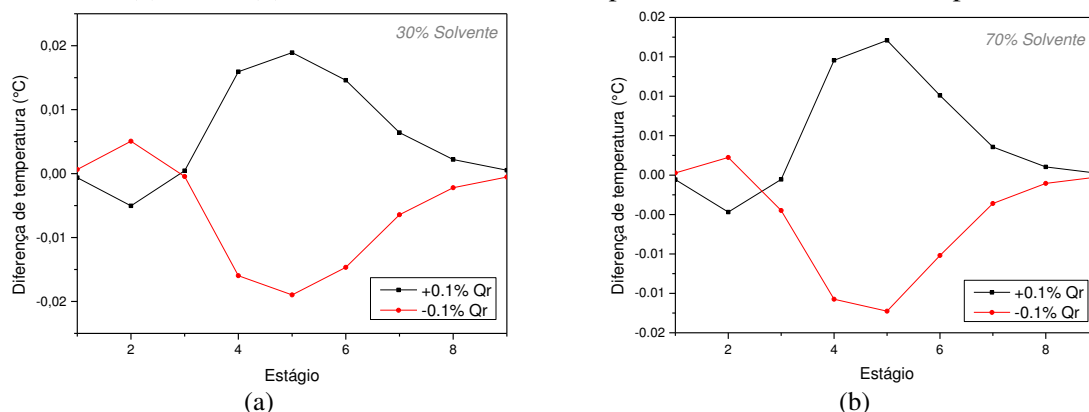
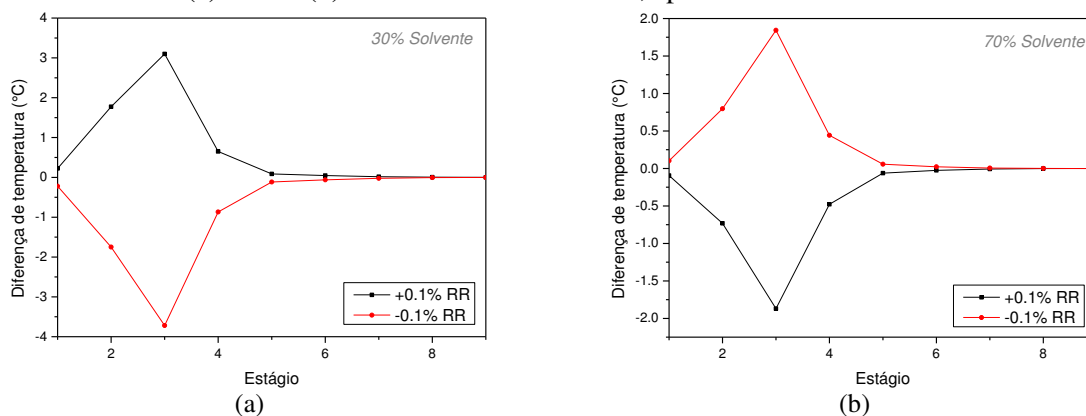


Figura 4.9. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo sem integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na razão de refluxo.



Para controlar a temperatura do prato 3, o controlador 3_TC foi inserido com um bloco tempo morto introduzido a montante, especificado em 1,0 minuto, e a saída conectada no bloco RR2. Para o controle de temperatura do prato 6, utilizou-se como variável manipulada a vazão de vapor de aquecimento do refeedor da coluna de recuperação, cujo sinal para altera-la é o valor da razão $QR2/F2$. De acordo com alguns autores, esta configuração reduz o desvio transiente na pureza do produto de base da coluna de recuperação (TUTUTI-AVILA et al., 2014; LUYBEN, 2006; LING e LUYBEN, 2009). Neste caso, inseriu-se o bloco multiplicador, nomeado $QR2/F2$, cujo sinal de entrada 1 foi definido como sendo a vazão mássica da corrente de alimentação da coluna de recuperação e sinal 2 foi definido como sendo o valor da razão $QR2/F2$. O sinal de saída do multiplicador fornece o valor da vazão de vapor do refeedor.

As sintonias dos controladores de temperatura foram realizadas no próprio *Aspen Plus Dynamics*[®] utilizando a ferramenta *Tune*, em malha fechada. A sintonia foi realizada em cada controlador por vez. Para realizar a sintonia, o modo dinâmico foi acionado e o teste foi iniciado com uma variação de $\pm 5\%$ do intervalo de saída da variável manipulada. Depois de um certo tempo o teste foi finalizado e os parâmetros de sintonia foram calculados pelo método de Tyreus-Luyben (TYREUS e LUYBEN, 1992), para um controlador do tipo Proporcional-Integral (PI).

Os controladores de vazão são do tipo Proporcional-Integral com as configurações recomendadas por Luyben (2002). Para a malha de controle do resfriador, aplicou-se o teste em malha aberta para se determinar os parâmetros do controlador PI utilizado seguindo a regra de sintonia IMC (*Internal Model Control*), de acordo com o trabalho de Gil et al. (2012). Os valores dos parâmetros dos controladores presentes no fluxograma completo sem integração térmica estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Especificações dos controladores do fluxograma completo sem integração térmica.

Controlador	Tipo	Ação	30% de solvente			70% de solvente		
			Setpoint	k_C	τ_I	Setpoint	k_C	τ_I
VASO1_PC	PI	Direta	1 atm	20	12	1 atm	20	12
VASO1_LC	P	Direta	0,35 m	2	9999	0,35 m	2	9999
SUMP1_LC	P	Direta	1,63 m	10	9999	1,62 m	10	9999
VASO2_PC	PI	Direta	0,6 atm	20	12	0,6 atm	20	12
VASO2_LC	P	Direta	0,11 m	2	9999	0,18 m	2	9999
SUMP2_LC	P	Direta	2,78 m	10	9999	2,77 m	10	9999
AZ_FC	PI	Reversa	100 kmol/h	0,5	0,3	100 kmol/h	0,5	0,3
S/F_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
RR1_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
RR2_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
S_TC	PI	Direta	80 °C	0,73	1,20	80 °C	0,95	1,20
20_TC	PI	Reversa	93,14 °C	0,61	9,24	103,1 °C	0,86	9,24
3_TC	PI	Direta	134,85 °C	0,93	7,92	135,30 °C	1,99	10,56
6_TC	PI	Reversa	178,26 °C	2,01	6,60	179,94 °C	5,96	6,6

4.2.2 Sistema de destilação extrativa com integração térmica

A configuração de controle utilizada no fluxograma com integração térmica é a mesma utilizada no fluxograma sem integração térmica apresentado no tópico anterior, exceto pela eliminação do controlador S_TC, já que neste fluxograma o TROCADOR DE CALOR-1 foi substituído pelo TROCADOR DE CALOR-2. A Figura 4.10 apresenta o fluxograma completo com integração térmica com a estrutura de controle implementada. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os resultados das análises para identificação do prato de controle de temperatura na coluna extrativa, onde conclui-se que o prato 20 é o mais sensível diante distúrbios no refeedor da coluna, para ambos teores de solvente.

Figura 4.10. Fluxograma de destilação extrativa com integração térmica com estrutura de controle.

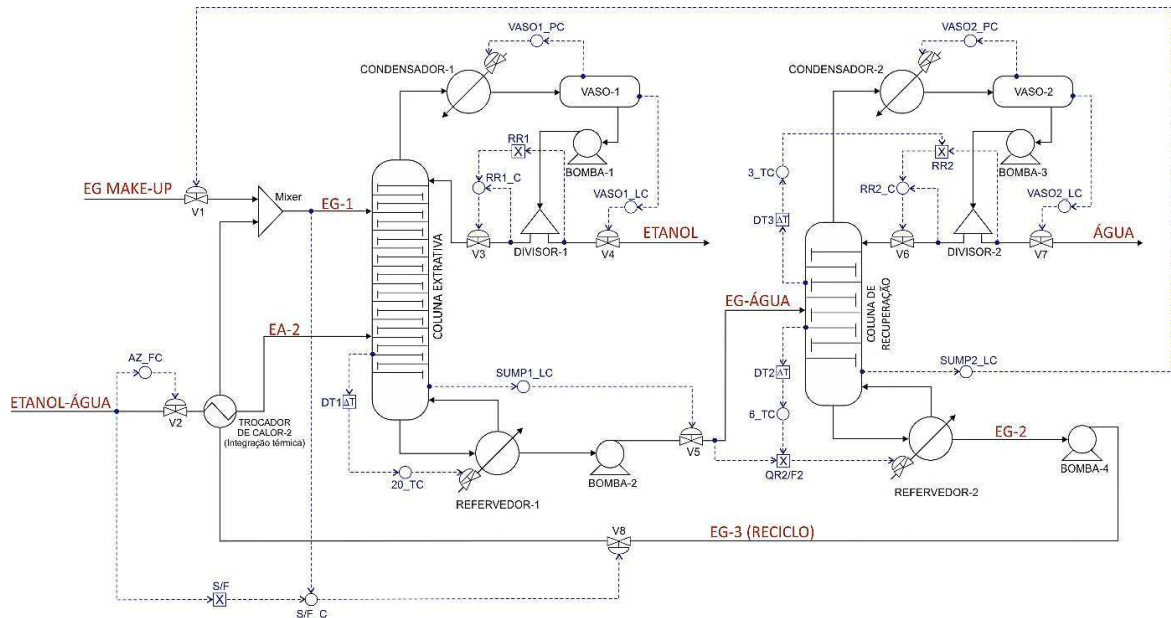


Figura 4.11. Perfil de temperatura da coluna extrativa do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

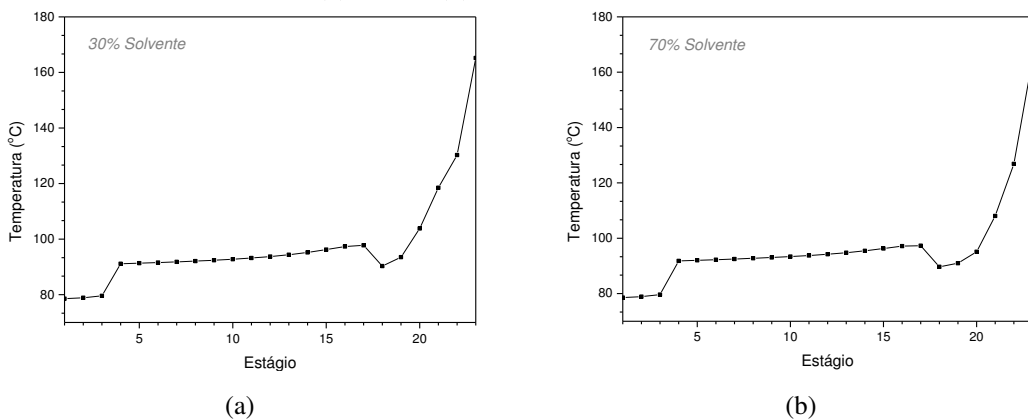
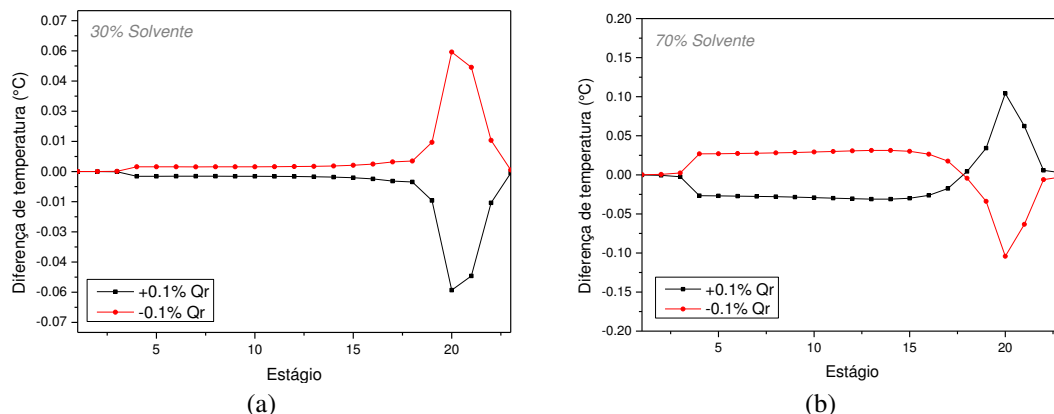


Figura 4.12. Diferença de temperatura na coluna extrativa do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.



A Figura 4.13 apresenta os perfis de temperatura da coluna de recuperação para os dois teores de solvente. Observa-se que os pontos com maior inclinação estão relacionados aos estágios próximos ao topo da coluna de recuperação. Sendo assim, optou-se por levar em consideração apenas o segundo critério para determinação do prato de controle de temperatura. Os resultados apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15 mostram que os pratos 6 e 3, da coluna de recuperação, são os indicados a terem suas temperaturas controladas.

Os parâmetros dos controladores de temperatura foram sintonizados através do mesmo método (Tyreus-Luyben) utilizado no fluxograma sem integração térmica. Os valores dos parâmetros dos demais controladores foram mantidos os mesmos. A Tabela 4.7

Tabela 4.7 apresenta as especificações de todos os controladores existentes no fluxograma.

Figura 4.13. Perfil de temperatura da coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

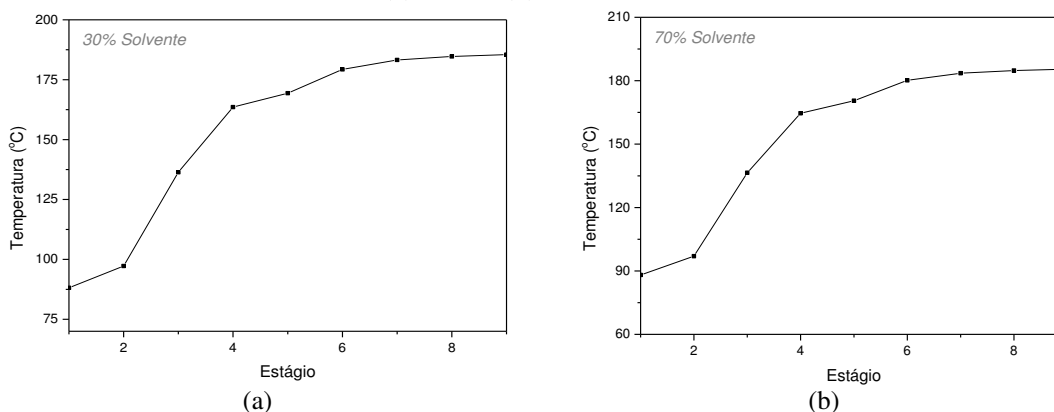


Figura 4.14. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na vazão de vapor do refeedor.

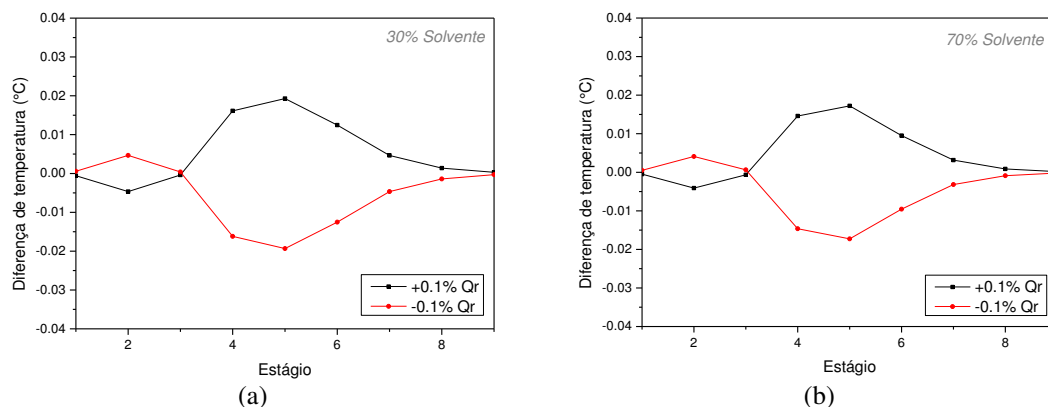


Figura 4.15. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na razão de refluxo.

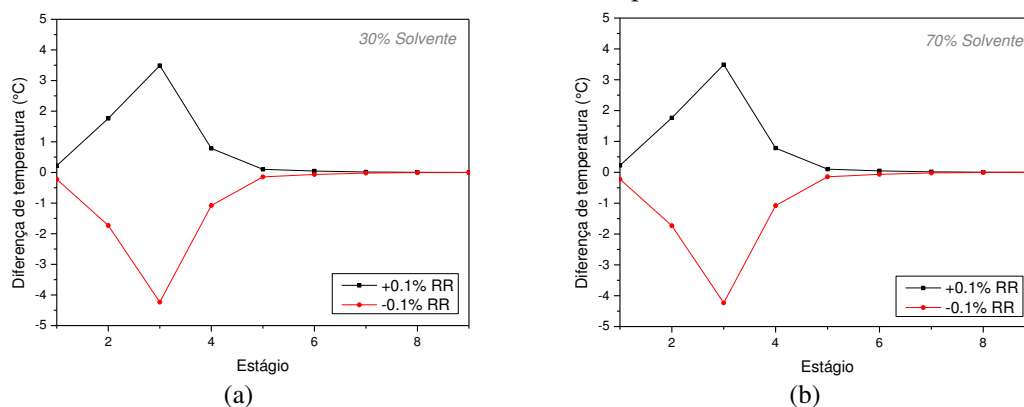


Tabela 4.7. Especificações dos controladores do fluxograma completo com integração térmica.

Controlador	Tipo	Ação	30% de solvente			70% de solvente		
			Setpoint	k_c	τ_i	Setpoint	k_c	τ_i
VASO1_PC	PI	Direta	1 atm	20	12	1 atm	20	12
VASO1_LC	P	Direta	0,25 m	2	9999	0,53 m	2	9999
SUMP1_LC	P	Direta	1,63 m	10	9999	1,63 m	10	9999
VASO2_PC	PI	Direta	0,6 atm	20	12	0,6 atm	20	12
VASO2_LC	P	Direta	0,078 m	2	9999	0,30 m	2	9999
SUMP2_LC	P	Direta	2,78 m	10	9999	2,78 m	10	9999
AZ_FC	PI	Reversa	100 kmol/h	0,5	0,3	100 kmol/h	0,5	0,3
S/F_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
RR1_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
RR2_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
20_TC	PI	Reversa	94,13 °C	0,64	9,24	109,77 °C	1,00	7,92
3_TC	PI	Direta	135,44 °C	2,03	10,56	135,31 °C	2,08	10,56
6_TC	PI	Reversa	179,26 °C	5,42	6,60	179,94 °C	5,80	6,60

4.3 Resultados e Discussões

Neste tópico serão apresentadas as respostas dinâmicas das principais variáveis de cada caso estudado diante distúrbios na corrente de alimentação. Considerou-se a composição do produto das colunas de destilação (etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e água na corrente de destilado da coluna de recuperação), bem como as temperaturas dos pratos com malha de controle, como as principais variáveis a serem analisadas. Sabe-se que o sistema de destilação extrativa é a etapa final do processo de produção de etanol anidro e que a coluna extrativa é alimentada pela mistura etanol e água no ponto azeotrópico advinda de uma coluna de retificação. Logo, mudanças nas condições operacionais desta coluna podem ocasionar distúrbios na alimentação da coluna extrativa, como a alteração da composição ou da vazão desta corrente.

Sendo assim, as respostas dinâmicas das principais variáveis do processo foram avaliadas diante distúrbios aplicados na vazão e na composição da corrente de alimentação da coluna extrativa. Os distúrbios na vazão foram realizados no tempo igual a 1,0 hora, alterando o *setpoint* do controlador AZ_FC, presente em cada um dos fluxogramas simulados, mantendo a composição da alimentação fixa. Os distúrbios de composição foram aplicados também no tempo igual a 1,0 hora, alterando os valores das frações molares de etanol e água da corrente de alimentação, utilizando a opção *Manipulate* do *Aspen Plus Dynamics*[®], mantendo a vazão de alimentação fixa. Cada caso foi simulado durante 10 horas, tempo observado como sendo suficiente para que a simulação atingisse o regime estacionário. A Tabela 4.8 apresenta os valores dos distúrbios aplicados. Estes mesmos valores foram aplicados em todos os casos estudados.

Tabela 4.8. Valores dos distúrbios aplicados na corrente de alimentação da coluna extrativa.

Variável	Valor Inicial	Distúrbio 1	Distúrbio 2
Vazão (kmol/h)	100	110	90
Composição molar	0,85 Etanol	0,88 Etanol	0,80 Etanol
	0,15 Água	0,12 Água	0,20 Água

Primeiro foram analisadas as respostas dinâmicas do sistema de destilação extrativa sem integração térmica, observando a influência do teor de solvente no controle da composição de etanol e água nas correntes de destilado das colunas extrativas e de recuperação,

respectivamente, e no controle de temperatura dos pratos. Em seguida a mesma análise foi feita para o sistema com integração térmica.

Os resultados da análise feita no fluxograma completo sem integração térmica estão apresentados nas Figuras 4.16 a 4.19. Além da fração molar de etanol na corrente de destilado e temperatura do prato de controle da coluna extrativa, também foram obtidas as respostas dinâmicas da fração molar de água na corrente de destilado e temperatura dos pratos de controle da coluna de recuperação. Pela Figura 4.16(a), observou-se que o sistema de controle foi capaz de manter a composição do etanol bem próximo do valor de especificação em aproximadamente 2h após o distúrbio, para os dois teores de solvente considerados.

Em relação ao controle da pureza da água no topo da coluna de recuperação, pode-se afirmar que o esquema de controle foi capaz de manter a composição no valor de especificação quando foram aplicados distúrbios na vazão de alimentação, como observa-se na Figura 4.16(b). As malhas de controle de temperatura dos pratos 20 (coluna extrativa), 3 e 6 (coluna de recuperação) controlaram as temperaturas destes estágios em um tempo médio de 2h após a aplicação dos distúrbios para ambos os teores de solvente considerados. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.17.

Em relação aos distúrbios na composição da alimentação do sistema, observou-se que a composição do etanol se aproxima mais do valor de especificação quando a coluna opera com 70% em teor de solvente, como pode ser visto na Figura 4.18(a). Sendo assim, pode-se dizer que a influência do teor de solvente no controle da pureza de etanol é observada de maneira mais acentuada quando ocorrem distúrbios na composição da mistura azeotrópica que alimenta o sistema, apresentando um menor desvio do valor de especificação quando o teor de solvente é alto. A Figura 4.18(b) apresenta as respostas dinâmicas da fração de água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição. Observa-se que o esquema de controle foi capaz de manter a composição da água bem próxima do valor de especificação. A Figura 4.19 apresenta as respostas dinâmicas das temperaturas dos pratos 20, 3 e 6. Os resultados mostram que, para o sistema com 70% em teor de solvente, a temperatura do estágio 20 atingiu o valor de *setpoint* em aproximadamente 1h, enquanto que para o sistema com 30% em teor de solvente, o tempo foi de aproximadamente 2h. Na coluna de recuperação, a temperatura do estágio 3 atingiu o valor de *setpoint* em aproximadamente 2h no sistema com 30% em teor de solvente, e 3h no sistema com 70% em teor de solvente, enquanto que a temperatura do estágio 6 foi controlada após uma hora para os dois casos.

Figura 4.16. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema sem integração térmica.

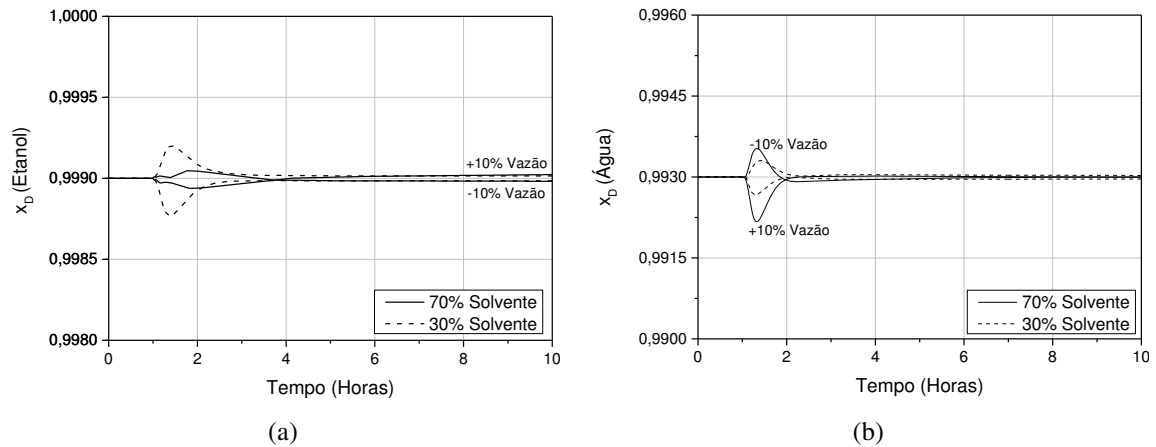


Figura 4.17. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na vazão de alimentação do sistema sem integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.

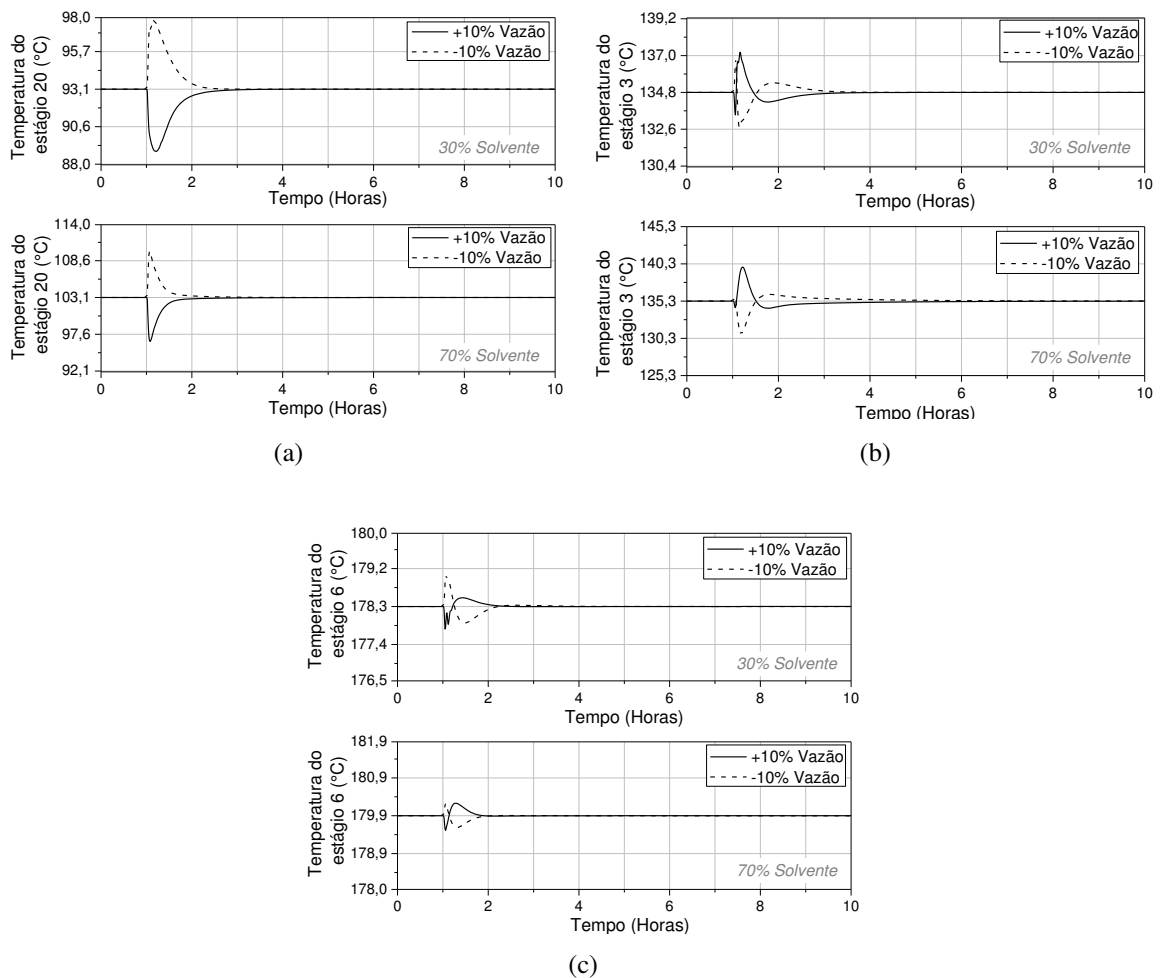


Figura 4.18. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição da alimentação do sistema sem integração térmica.

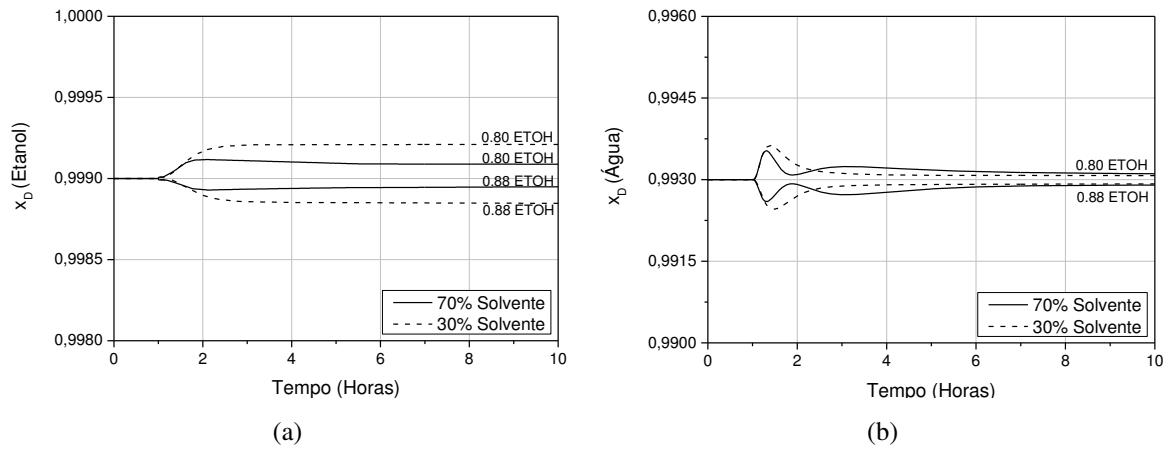
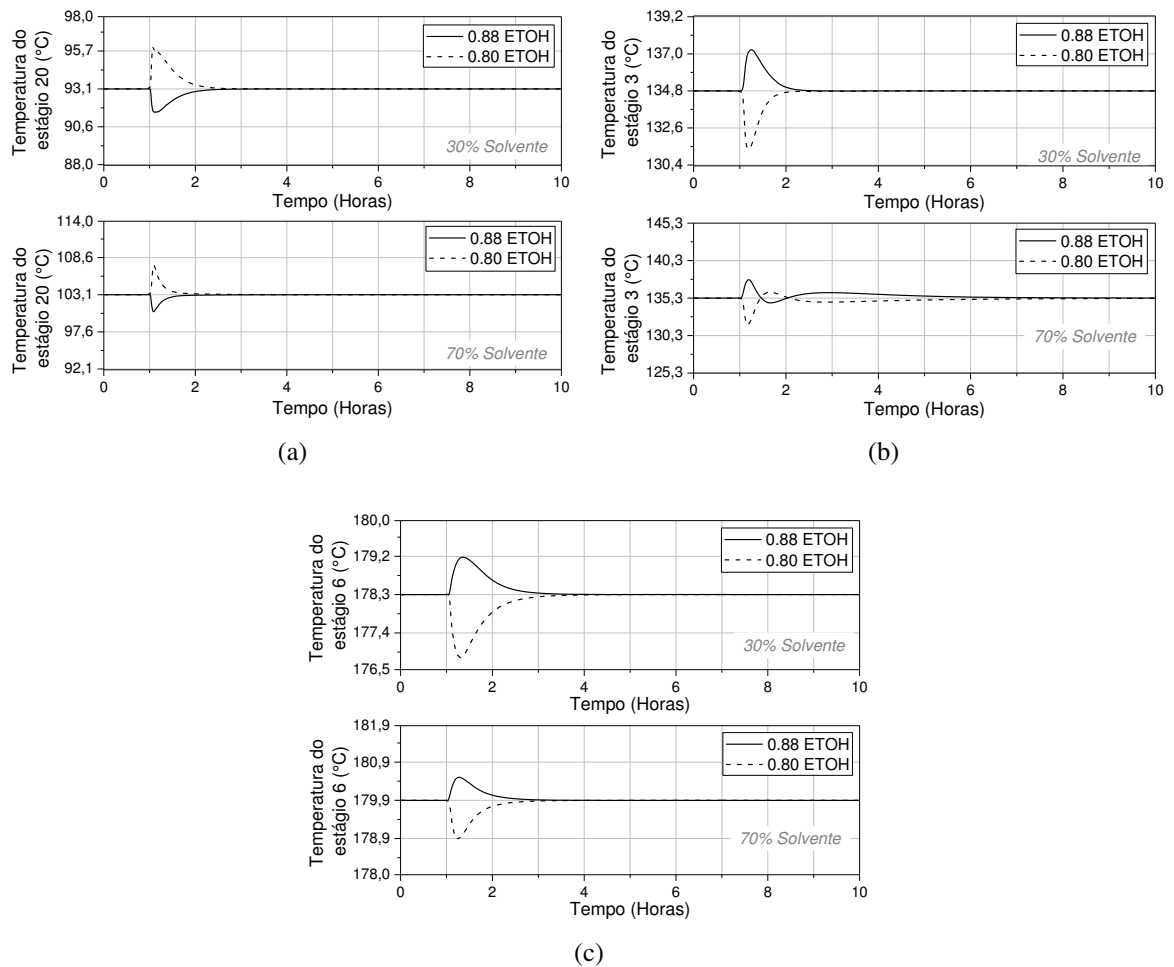


Figura 4.19. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na composição da alimentação do sistema sem integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.



A Figura 4.20(a) mostra a comparação entre as respostas dinâmicas da fração molar de etanol no destilado para distúrbios na vazão de alimentação da coluna extrativa do sistema completo com integração térmica, onde é possível ver que a configuração de controle utilizada foi capaz de manter a pureza do etanol mais próximo do valor nominal no sistema no qual a coluna extrativa opera com 30% em teor de solvente na região extrativa. Na coluna de recuperação, a composição de água no destilado alcançou o valor de especificação para ambos teores de solvente considerados, como pode ser visto na Figura 4.20(b). A Figura 4.21 apresenta as respostas dinâmicas da temperatura dos estágios 20 (coluna extrativa), 3 e 6 (coluna de recuperação). A Figura 4.21(a) mostra que a temperatura do estágio 20 atingiu o valor de *setpoint* em aproximadamente 2h no sistema com 30% em teor de solvente, e em 1h no sistema com 70% em teor de solvente. Na coluna de recuperação, a temperatura do estágio 3 atingiu o valor de *setpoint* em aproximadamente 4h após o distúrbio, para ambos teores de solvente, como pode ser visto na Figura 4.21(b). A temperatura do estágio 6 atingiu o *setpoint* em um tempo médio de 1h, para ambos teores de solvente.

As respostas dinâmicas aos distúrbios na composição da mistura azeotrópica apresentaram um comportamento oposto aos distúrbios na vazão, onde observa-se que o teor de 70% de solvente na coluna extrativa proporciona um desvio menor na composição de etanol no destilado em relação a coluna com teor de 30% de solvente (Figura 4.22(a)). A Figura 4.22(b) mostra os resultados para a coluna de recuperação, onde observa-se que a estrutura de controle utilizada foi capaz de manter a pureza da água próximo do valor de especificação para os dois teores de solvente considerados. A Figura 4.23 mostra que as malhas de controle de temperatura mantiveram as temperaturas dos estágios 20, 3 e 6 nos seus respectivos valores de *setpoint* após aplicação de distúrbios na composição da alimentação. Ao comparar as respostas dinâmicas das temperaturas destes estágios, percebe-se novamente que o tempo necessário para se atingir o valor de *setpoint* é menor no sistema com 70% em teor de solvente.

Comparando-se os resultados do sistema completo sem integração térmica com o sistema com integração térmica, conclui-se que há influência do teor de solvente no controle de pureza do etanol, quando ocorrem distúrbios na composição da mistura azeotrópica, em ambos os casos. Em relação aos distúrbios na vazão, a influência do teor de solvente, no que diz respeito aos desvios da pureza do etanol ao atingir estado estacionário, foi observada apenas no sistema com integração térmica. Logo, pode-se afirmar que o teor de solvente e a integração térmica podem influenciar, independentes um do outro, no controle da pureza de etanol para o esquema de controle utilizado. As respostas dinâmicas dos demais controladores presentes nos

quatro fluxogramas estudados neste capítulo estão apresentadas no Apêndice A, nas Figuras A1 a A16.

Figura 4.20. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema com integração térmica.

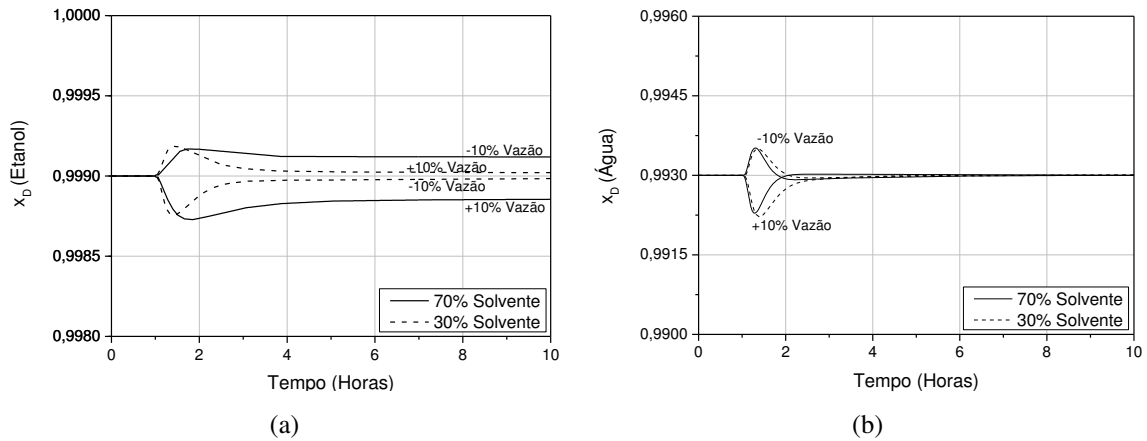


Figura 4.21. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema com integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.

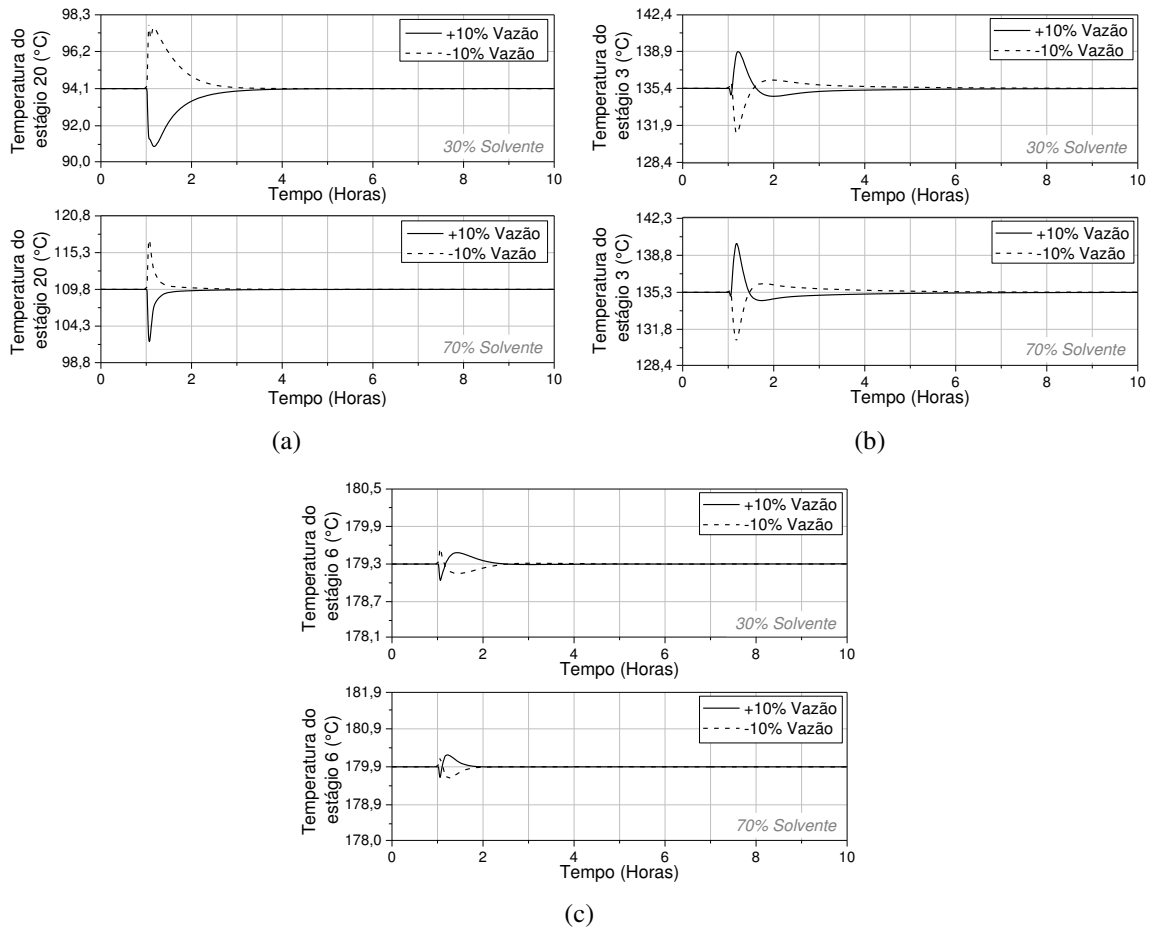


Figura 4.22. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição da alimentação do sistema com integração térmica.

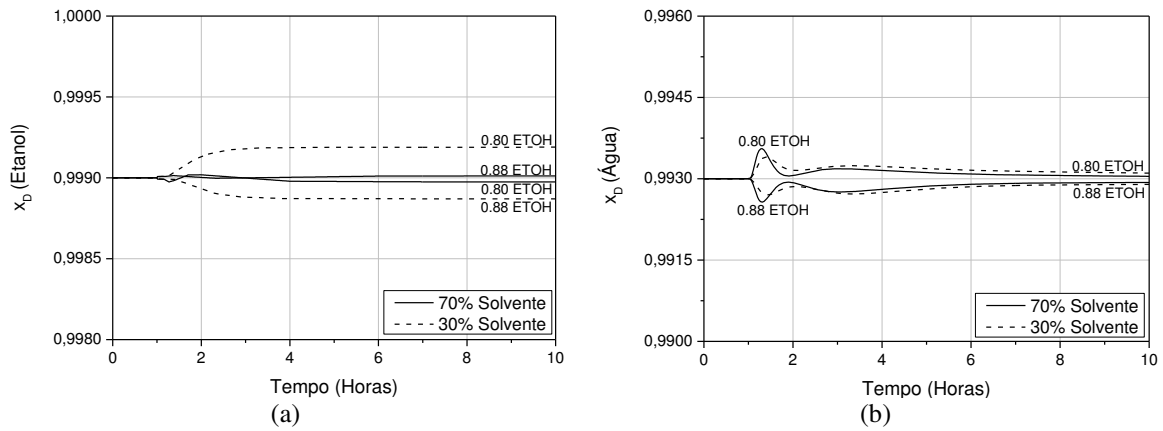
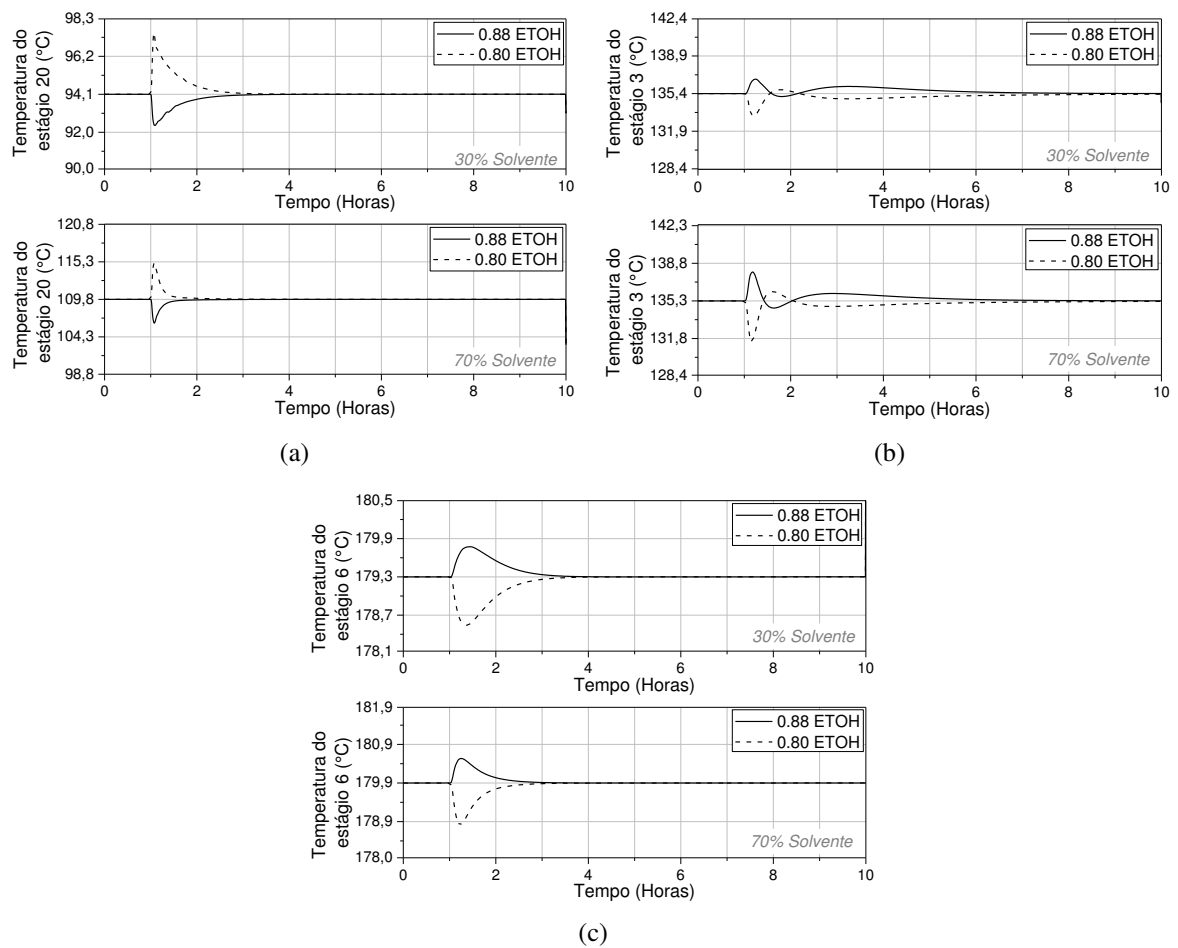


Figura 4.23. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na composição da alimentação do sistema com integração térmica: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.



Gil et al. (2012) afirmam que a temperatura de alimentação do solvente na coluna extrativa tem um efeito importante no controle da composição do destilado; se a temperatura é alta, parte da água encontrada no estágio vaporiza, causando um aumento na quantidade de água no destilado e, desta forma, reduzindo a pureza do produto de interesse. Alguns autores recomendam que o solvente seja alimentado a uma temperatura inferior a temperatura de topo da coluna extrativa (DOHERTY e MALONE, 2001; KNIGHT e DOHERTY, 1989). O fluxograma completo com integração térmica utilizado neste trabalho não apresenta resfriador (TROCADOR DE CALOR-1) para manter a temperatura do solvente em um valor fixo, como ocorre no fluxograma sem integração térmica. O TROCADOR DE CALOR-2 utilizado para pré-aquecer a alimentação da mistura azeotrópica não é capaz de manter a temperatura do solvente em um valor próximo a 353 K, que é a temperatura especificada no caso base, quando são dados distúrbios na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

As Figura 4.24(b) e Figura 4.25(b) mostram uma elevação de aproximadamente 5 graus quando a vazão de alimentação da mistura azeotrópica aumenta em 10%. Esperava-se que tal aumento da vazão de entrada da corrente fria do trocador de calor ocasionasse redução na temperatura da corrente quente (corrente de reciclo de solvente), no entanto a vazão da corrente quente também aumenta devido ao controle de razão S/F. Isso explicaria a redução na pureza do destilado observado na Figura 4.20(a) quando é aplicado um distúrbio de +10% na vazão da corrente de alimentação da mistura azeotrópica, especialmente quando a coluna extrativa opera com 70% em teor de solvente. No entanto, este comportamento não é observado na coluna extrativa operando com 30% em teor de solvente; neste caso também ocorre a elevação da temperatura do solvente, como pode ser visto na Figura 4.24(b), porém o desvio da composição do etanol observado ao atingir o estado estacionário é menor, e ainda é possível observar um comportamento contrário ao da coluna que opera com 70% de teor solvente, quando o aumento da temperatura do solvente ocasiona um pequeno aumento na pureza de etanol no destilado.

Os distúrbios na composição da alimentação da mistura azeotrópica não ocasionaram aumentos significativos na temperatura de alimentação de solvente, como pode-se observar nas Figuras 4.24(d) e 4.25(d). A temperatura de alimentação da mistura azeotrópica na corrente de saída do TROCADOR DE CALOR-2 também foi avaliada, porém as variações foram insignificantes, como pode ser visto nas Figuras 4.43(a) e 4.25(a). Neste caso, a quantidade de calor fornecido ou removido na corrente fria no trocador de calor corresponde ao calor latente de vaporização ou condensação.

Figura 4.24. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 30% em teor de solvente na coluna extrativa.

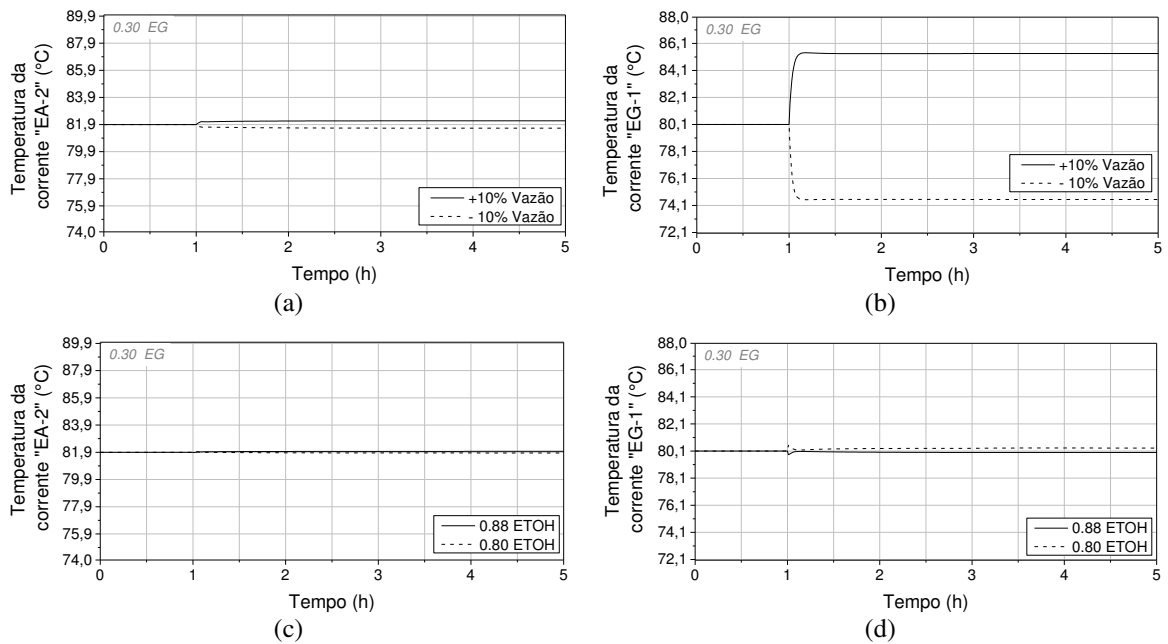
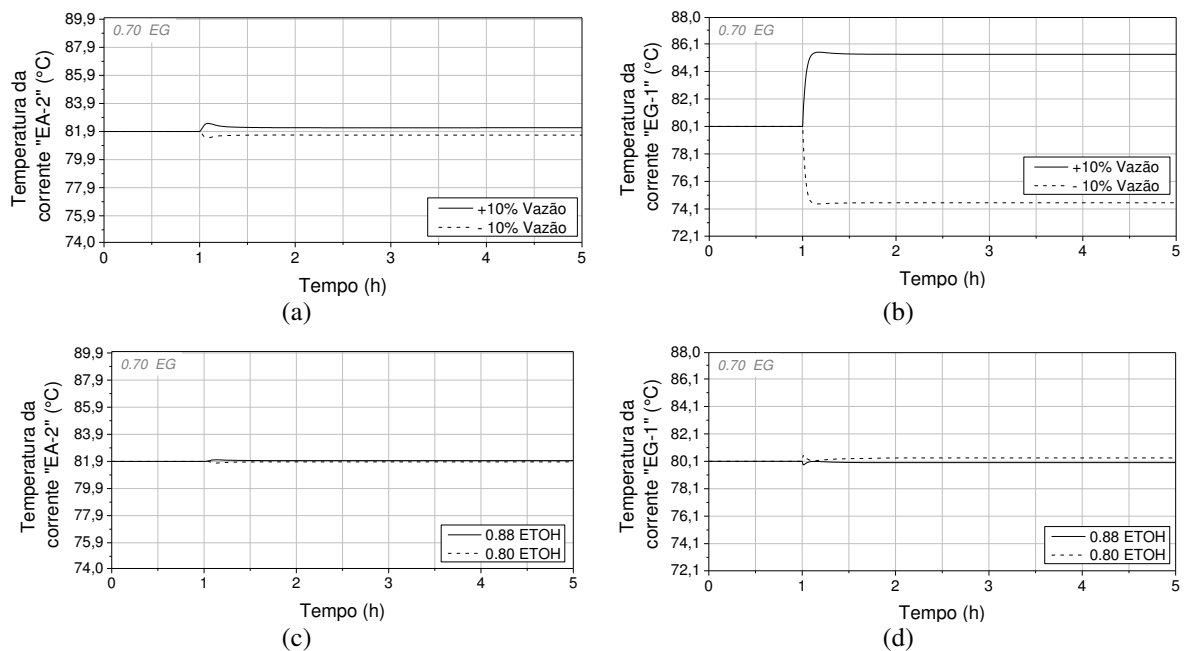


Figura 4.25. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 70% em teor de solvente na coluna extrativa.



Durante a etapa de dimensionamento das colunas extrativas, observou-se que o diâmetro da coluna e volume do vaso de refluxo são menores para os modelos que foram simulados com 70% em teor de solvente. Os valores dos diâmetros das colunas e dimensões dos vasos de refluxo podem ser vistos nas Tabelas 4.2 e 4.4. Estes dados são importantes e devem ser levados em consideração, principalmente quando se deseja modificar as condições operacionais do sistema de destilação extrativa.

A estratégia de manter fixa a razão de refluxo de ambas as colunas não ocasionou esvaziamento do líquido na base da coluna de recuperação, contrariando o que foi observado nos estudos de Fan et al. (2013) e Chien e Arifin (2008).

É importante frisar que seria necessário avaliar a influência de valores intermediários (entre 30 e 70%) de teor de solvente para poder afirmar que um teor mais elevado significa melhor controlabilidade diante distúrbios na composição, ou que um baixo teor significa melhor controlabilidade diante distúrbios na vazão em um sistema com integração térmica. Os dois valores de teor de solvente utilizados neste estudo serviram como base apenas para comprovar que existe a influência. Além disso, vale ressaltar que o teor de 30% não é interessante do ponto de vista operacional, uma vez que essa condição representa um elevado consumo específico de energia.

4.4 Conclusões

As principais conclusões obtidas neste capítulo estão listadas a seguir:

- Considerando o sistema de destilação extrativa sem integração térmica, o teor de solvente na coluna extrativa causa influência no controle da pureza de etanol anidro no destilado, quando ocorrem distúrbios na composição de alimentação;
- A existência da integração térmica entre as correntes de alimentação da mistura azeotrópica e corrente de reciclo, causa influência no controle da pureza de etanol, quando ocorrem distúrbios na vazão de alimentação;
- De forma geral, o tempo transiente, após a aplicação dos distúrbios, é menor no sistema de destilação extrativa com 70% em teor de solvente;

- As colunas extrativas simuladas com 70% em teor de solvente requerem menores diâmetros e menores volumes dos vasos de refluxos, se comparadas com as colunas simuladas com 30% em teor de solvente.

**Capítulo 5 – Avaliação do controle do
Sistema de Destilação Extrativa com
Integração Térmica para Obtenção de
Etanol Anidro com Diferente Grau de
Pureza**

Capítulo 5 – Avaliação do Controle do Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica para Obtenção de Etanol Anidro com Diferente Grau de Pureza

Sabe-se que a pureza de etanol anidro é especificada de acordo com a sua aplicação como produto final. De acordo com normas internacionais, o bioetanol deve ter uma pureza entre 99,0 – 99,8% em massa, ou até maior, para que possa ter aplicações como combustível (TUTUTI-AVILA, 2014). No Brasil, o Etanol Anidro Combustível (EAC) deve conter um teor alcoólico mínimo de 99,3% em massa (fixado pela Resolução ANP N° 19, de 15/04/2015). Sendo assim, uma planta industrial pode estar sujeita a mudanças nas condições operacionais com o objetivo de se obter o produto com uma especificação diferente.

Diante disto, este capítulo apresenta uma análise do sistema controle da destilação extrativa após modificações nas condições operacionais para a obtenção de etanol anidro com uma pureza de 99,5% molar (que corresponde a 99,8% em massa), no qual avaliou-se apenas a configuração com integração térmica.

5.1 Simulação em regime estacionário

O sistema completo de destilação extrativa com integração térmica foi simulado no software *Aspen Plus*[®], considerando os teores de 30 e 70% de solvente e uma pureza de 99,5% molar de etanol no destilado da coluna extrativa, totalizando dois casos diferentes simulados. Para ambos os casos, a primeira etapa foi a seleção dos componentes utilizados no sistema na seção *Properties* do *Aspen Plus*[®]. Neste caso foram selecionados os componentes etanol, água e etileno glicol. O equilíbrio de fases (ELV) foi representado utilizando um procedimento γ - ϕ e o modelo NRTL foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade (γ). Para ambas as colunas, utilizou-se a eficiência de Murphree fixada em 85%. As pressões de topo e base foram mantidas constantes para ambas as colunas de destilação, bem como a perda de carga ao longo de cada coluna. As especificações de topo e de base foram obtidas utilizando a ferramenta *Design Spec* do *Aspen Plus*[®]. O fluxograma de destilação extrativa abordado neste capítulo é o mesmo do capítulo anterior e pode ser visto na Figura 4.3. As especificações das correntes de alimentação e dos equipamentos que compõem o fluxograma estão apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2 respectivamente.

Tabela 5.1. Dados de entrada das correntes de alimentação do sistema para produção de etanol com 99,5% molar de pureza.

Variáveis	30% de solvente		70% de solvente	
	EG MAKE-UP	ETANOL-ÁGUA	EG MAKE-UP	ETANOL-ÁGUA
Temperatura (°C)	80,0	40,0	80,0	40,0
Pressão (bar)	3,0	3,0	3,0	3,0
Vazão (kmol/h)	0,098	100,0	0,104	100,0
Fração molar:				
Água	0	0,15	0	0,15
Etanol	0	0,85	0	0,85
Etileno glicol	1,0	0	1,0	0

Tabela 5.2. Dados de entrada e resultados dos equipamentos do sistema para produção de etanol com 99,5% molar de pureza.

Variáveis	30% de solvente		70% de solvente	
	Coluna extrativa	Coluna de recuperação	Coluna extrativa	Coluna de recuperação
Número de estágios	23	9	23	9
Carga térmica do refeedor (kW)	2682,13	478,82	1400,91	601,88
Vazão de refluxo (kmol/h)	156,71	20,17	38,63	30,48
Estágio de alimentação do solvente	4	-	4	-
Estágio de alimentação da mistura azeotrópica	18	-	18	-
Estágio de alimentação da coluna de recuperação	-	5	-	5
Pressão de topo (bar)	1,0	0,6	1,0	0,6
Queda de pressão da coluna (bar)	0,2	0,1	0,2	0,1
Carga térmica do CONDENSADOR-1 (kW)	-2620,61	-	-1342,88	-
Carga térmica do CONDENSADOR-2 (kW)	-	-403,19	-	-522,51
Pressão do vaso de refluxo VASO-1 (bar)	1,01	-	1,01	-
Pressão do vaso de refluxo VASO-2 (bar)	-	0,6	-	0,6
Vazão de destilado (kmol/h)	85,42	14,68	85,41	14,68
Pressão de descarga da BOMBA-1 (bar)	3,5	-	3,5	-
Pressão de descarga da BOMBA-2 (bar)	3,0	-	3,0	-
Pressão de descarga da BOMBA-3 (bar)	-	3,5	-	3,5
Pressão de descarga da BOMBA-4 (bar)	-	3,5	-	3,5
Diâmetro do vaso de refluxo (m)	1,47	0,53	1,17	0,85
Comprimento do vaso de refluxo (m)	2,95	1,10	2,34	1,70
Altura da base da coluna (m)	1,43	2,66	1,57	2,67
Diâmetro da coluna (m)	1,16	0,51	0,82	0,58

As abordagens utilizadas nos cálculos dos condensadores e dos refeedores das duas colunas, bem como as configurações das bombas e vasos de refluxo são as mesmas que foram utilizadas nos modelos simulados no capítulo anterior. A rotina *HeatX* foi utilizada para o trocador de calor, com o modo de cálculo *Shortcut*, fluxo em contracorrente e temperatura de saída da corrente quente especificada em 80 °C. A presença deste trocador de calor resulta na elevação da temperatura da corrente de alimentação da mistura azeotrópica para aproximadamente 82 °C e uma fração de vapor de 0,13 e 0,28 para os sistemas com 30% e 70% em teor de solvente, respectivamente.

5.2 Simulação em regime transiente e configuração de controle

Após concluídas as simulações em estado estacionário, o modo dinâmico foi acionado e em seguida, os dois fluxogramas foram exportados para o *Aspen Plus Dynamics*[®], onde foram implementadas a mesma estrutura de controle utilizada no capítulo anterior. A Figura 5.1 apresenta o fluxograma completo com integração térmica com a estrutura de controle. Os estágios de controle de temperatura foram selecionados a partir dos mesmos critérios utilizados para os fluxogramas do capítulo anterior. Os resultados, apresentados nas Figuras 5.2 a 5.6, indicam o estágio 20 da coluna extrativa e os estágios 3 e 6 da coluna de recuperação.

Figura 5.1. Fluxograma de destilação extrativa com integração térmica com estrutura de controle para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.

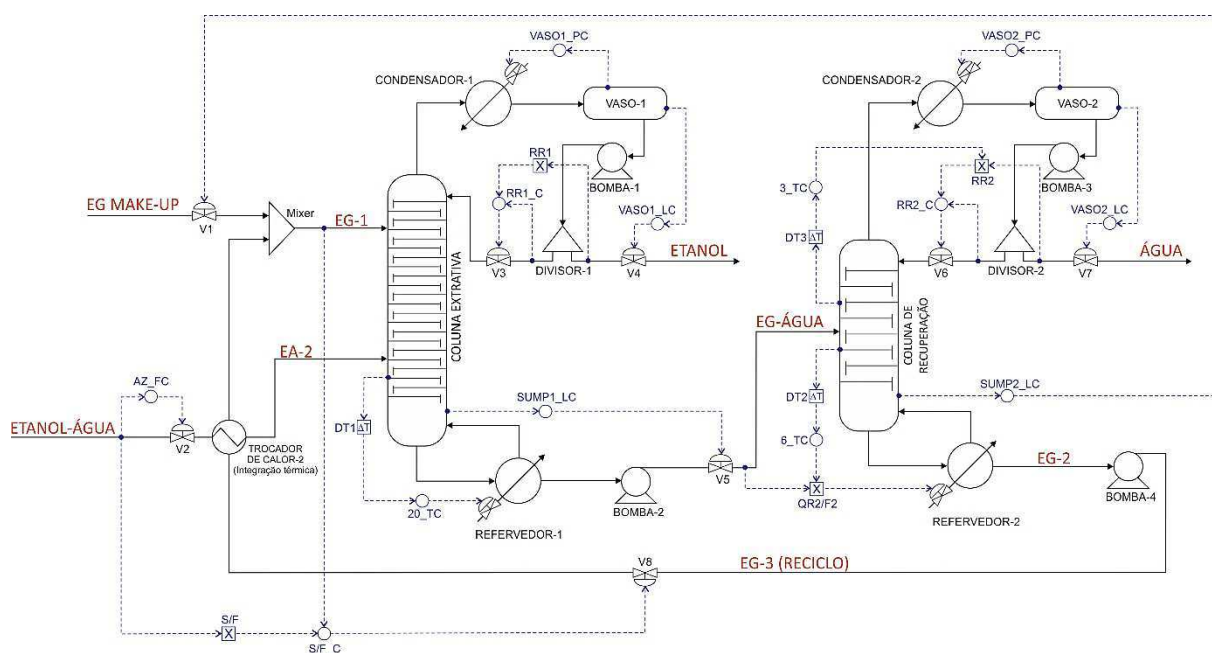


Figura 5.2. Perfil de temperatura da coluna extrativa do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

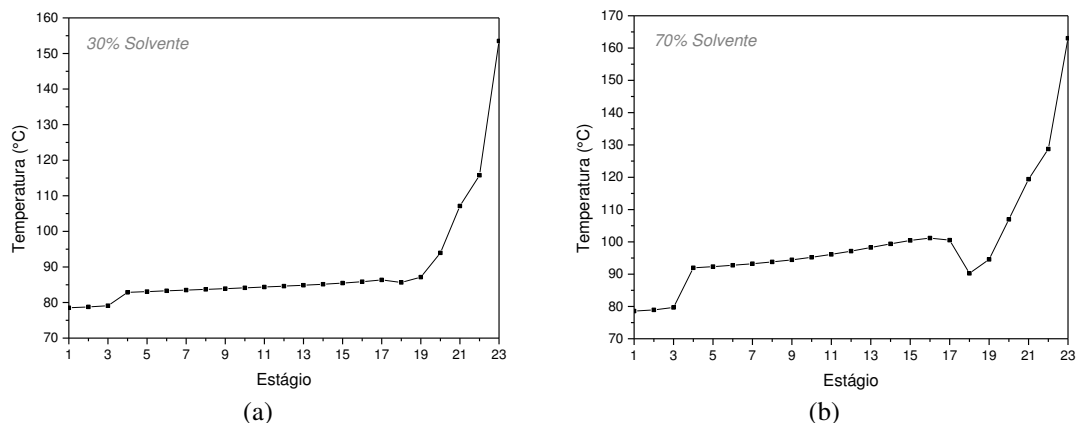


Figura 5.3. Diferença de temperatura na coluna extrativa do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

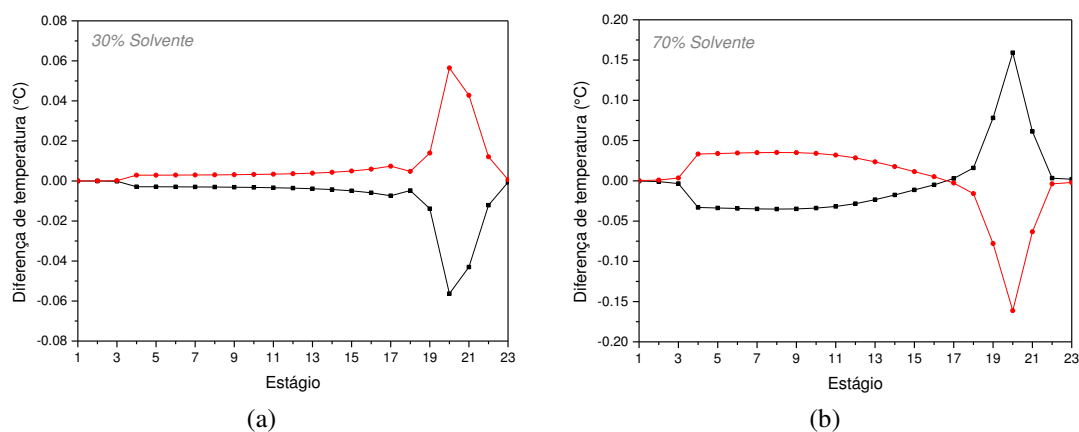


Figura 5.4. Perfil de temperatura da coluna de recuperação do sistema completo com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente.

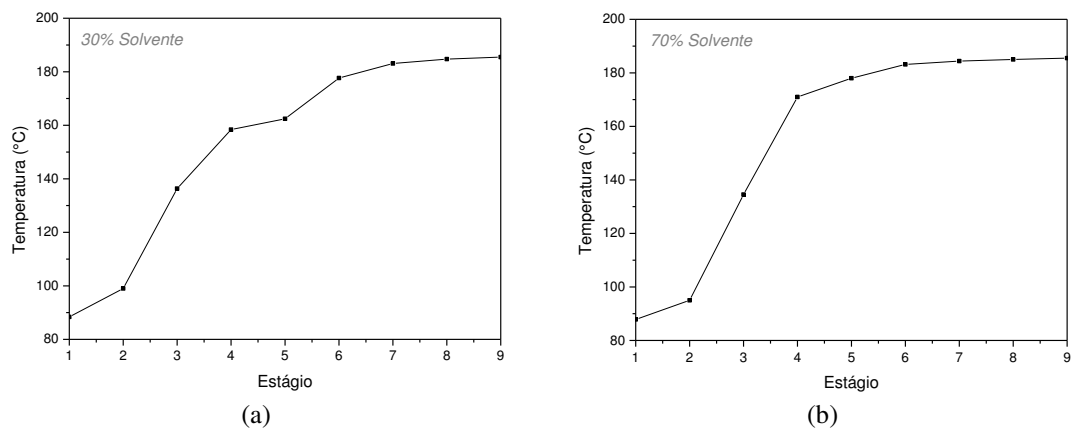


Figura 5.5. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na vazão de vapor do refeedador.

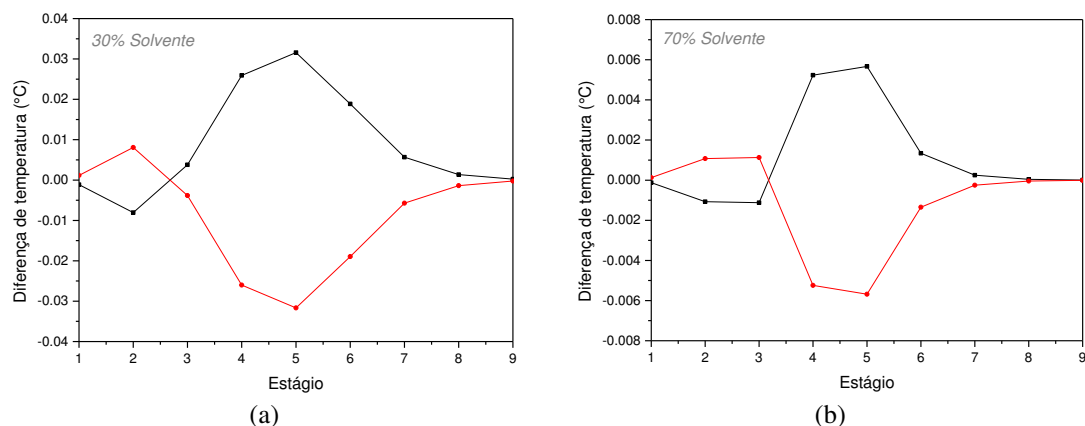
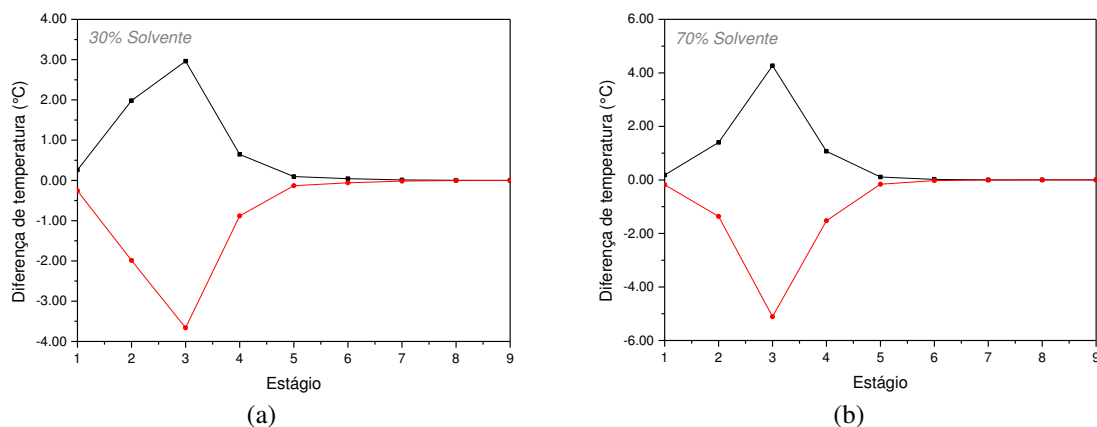


Figura 5.6. Diferença de temperatura na coluna de recuperação do sistema com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza com (a) 30% e (b) 70% em teor de solvente, após distúrbios na razão de refluxo.



Os parâmetros dos controladores de temperatura foram sintonizados com o mesmo método (Tyreus-Luyben) utilizado no fluxograma para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza apresentado no capítulo anterior. Os valores dos parâmetros dos demais controladores foram mantidos os mesmos. A Tabela 5.3 apresenta as especificações de todos os controladores existentes no fluxograma.

5.3 Resultados e Discussões

Os fluxogramas foram avaliados através da aplicação de distúrbios de $\pm 10\%$ na vazão de alimentação da mistura azeotrópica no tempo igual a uma hora, alterando o *setpoint* do controlador AZ_FC. Os distúrbios na composição de alimentação da mistura azeotrópica foram

aplicados alterando a fração molar nominal de etanol de 0,85 para 0,88 e 0,80. Para introduzir os distúrbios composição, uma manipulação direta da fração molar de etanol e água na corrente de alimentação foi realizada. Estes testes foram realizados com os controladores de temperatura em malha fechada.

Tabela 5.3. Especificações dos controladores do fluxograma com integração térmica para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.

Controlador	Tipo	Ação	30% de solvente			70% de solvente		
			<i>Setpoint</i>	k_c	τ_1	<i>Setpoint</i>	k_c	τ_1
VASO1_PC	PI	Direta	1 atm	20	12	1 atm	20	12
VASO1_LC	P	Direta	0,31 m	2	9999	0,30 m	2	9999
SUMP1_LC	P	Direta	0,96 m	10	9999	0,96 m	10	9999
VASO2_PC	PI	Direta	0,6 atm	20	12	0,6 atm	20	12
VASO2_LC	P	Direta	0,31 m	2	9999	0,30 m	2	9999
SUMP2_LC	P	Direta	0,87 m	10	9999	0,86 m	10	9999
AZ_FC	PI	Reversa	100 kmol/h	0,5	0,3	100 kmol/h	0,5	0,3
S/F_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
RR1_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
RR2_C	PI	Direta	Variável	0,5	0,3	Variável	0,5	0,3
20_TC	PI	Reversa	94,00 °C	0,73	7,92	107,09 °C	1,23	9,24
3_TC	PI	Direta	136,24 °C	2,34	10,56	135,85 °C	1,62	10,56
6_TC	PI	Reversa	117,65 °C	3,30	5,28	179,39 °C	4,72	5,28

A Figura 5.7(a) mostra uma comparação entre as respostas dinâmicas da fração molar de etanol no destilado após distúrbios na vazão de alimentação da mistura azeotrópica. Pode-se observar que o sistema de controle utilizado foi capaz de manter a pureza do etanol na corrente de destilado mais próximo do valor de especificação para a coluna que opera com um teor de etileno-glicol de 30%. Na coluna de recuperação, a composição da água no destilado atingiu o valor de especificação, para ambos os teores de solvente considerados, em cerca de 1 hora após aplicação dos distúrbios, como pode ser visto na Figura 5.7(b).

A Figura 5.8(a) apresenta as respostas dinâmicas do controle de temperatura do estágio 20 na coluna extrativa, onde observa-se que a temperatura atinge o valor de *setpoint* em aproximadamente 2 horas após os distúrbios, para ambos os teores de solvente considerados. As Figuras 5.8(b) e 5.8(c) mostram que a temperatura do estágio 3 atingiu o valor de *setpoint*

em um tempo médio de 1,5 horas, enquanto o tempo necessário para o estágio 6 atingir o valor de *setpoint* foi de aproximadamente 1 hora.

As respostas dinâmicas diante distúrbios na composição de alimentação da mistura azeotrópica mostraram um comportamento diferente em comparação com as respostas diante os distúrbios na vazão de alimentação. Como pode ser observado na Figura 5.9(a), o desvio do valor de especificação da pureza de etanol no destilado é menor quando a fração molar de etanol na corrente de alimentação aumenta para 0,88, para ambos os teores de solvente. No entanto, pode-se dizer que o sistema de controle funcionou melhor para o sistema que opera com 30% em teor de solvente, uma vez que o desvio abaixo do valor de especificação foi maior para o sistema com 70 % de solvente. A Figura 5.9(b) apresenta os resultados para a coluna de recuperação, onde pode ser visto que a estrutura de controle pôde manter a composição da água no destilado próximo do valor de especificação para ambos os teores de solvente considerados.

A Figura 5.10(a) mostra as respostas dinâmicas da temperatura do estágio 20 da coluna extrativa diante os distúrbios na composição, onde pode ser visto que o tempo necessário para atingir um novo estado estacionário é de cerca de 1 hora para ambos os teores de solvente. As Figuras 5.10(b) e 5.10(c) apresentam as respostas dinâmicas dos estágios de controle de temperatura na coluna de recuperação, onde pode-se ver que o tempo necessário para o estágio 3 atingir o valor de *setpoint* foi de aproximadamente 1,5h, para ambos teores de solvente. Para o estágio 6, o tempo foi de aproximadamente 3h. As respostas dinâmicas dos demais controladores presentes nos dois fluxogramas podem ser vistas no Apêndice A, nas Figuras A17 a A24.

Figura 5.7. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.

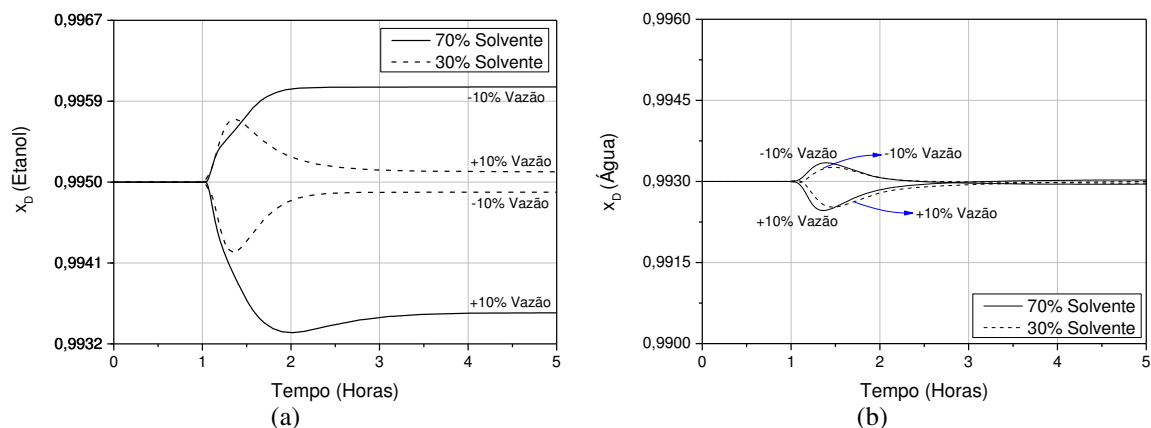


Figura 5.8. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na vazão da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.

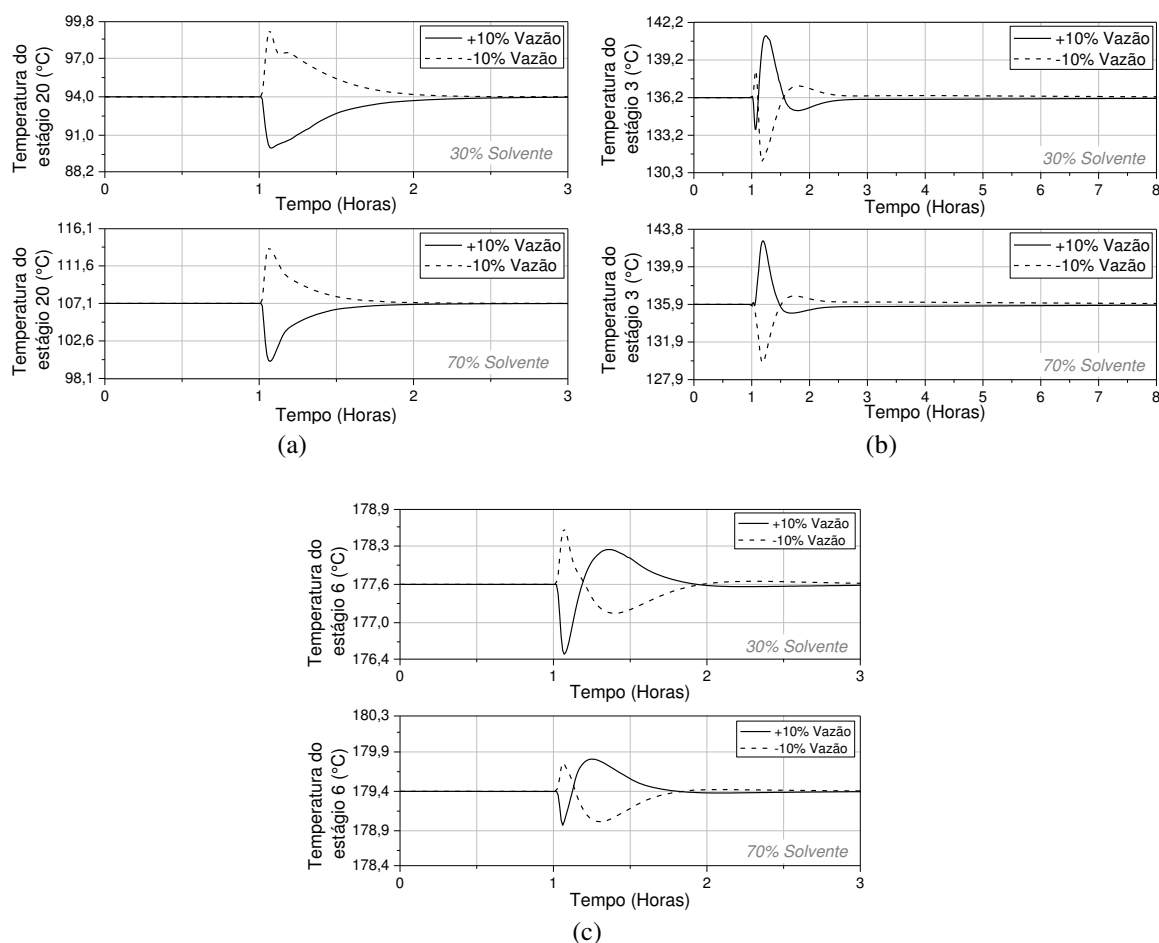


Figura 5.9. Resposta dinâmica da composição de (a) etanol na corrente de destilado da coluna extrativa e (b) água na corrente de destilado da coluna de recuperação, diante distúrbios na composição da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.

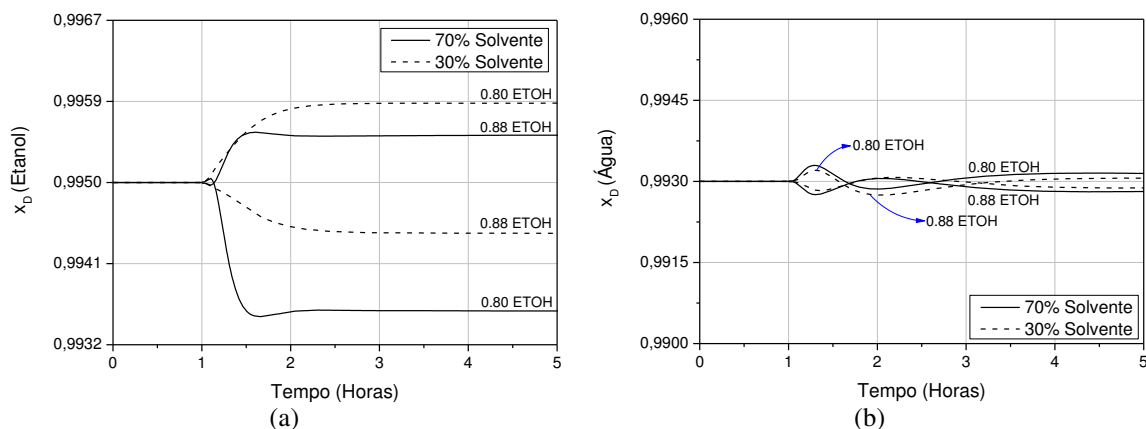
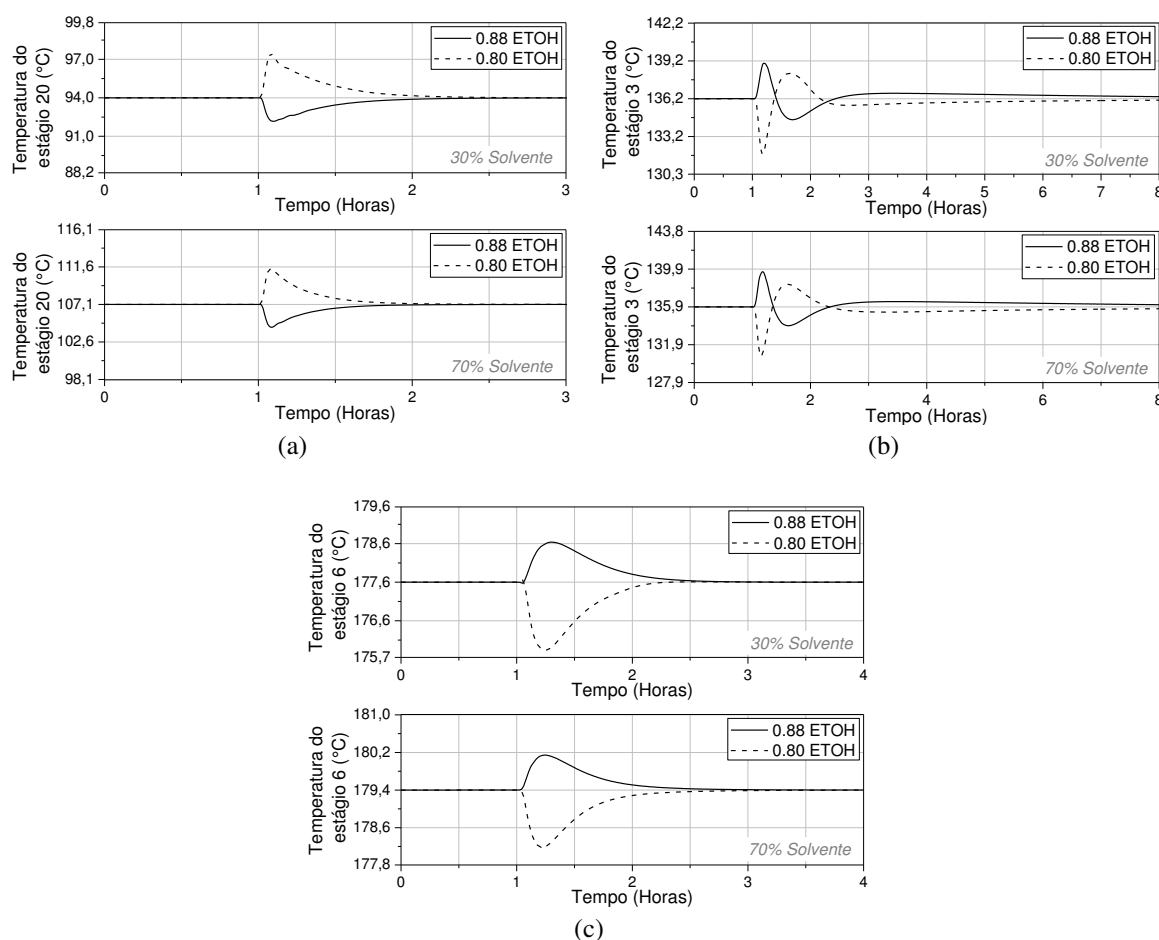


Figura 5.10. Resposta dinâmica da temperatura diante distúrbios na composição da alimentação do sistema para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza: (a) estágio 20 da coluna extrativa; (b) estágio 3 da coluna de recuperação; (c) estágio 6 da coluna de recuperação.



O efeito causado pela variação da temperatura de alimentação do solvente, após distúrbios na vazão de alimentação da mistura etanol-água, mostrou-se de forma mais significativa nos dois casos avaliados neste capítulo. Ou seja, para a obtenção de etanol com 99,5% molar de pureza, o desvio do valor de especificação, observado ao atingir estado estacionário após aplicação dos distúrbios, é bem maior se comparado ao sistema simulado para obter etanol anidro com 99,9% molar de pureza, indicando que a pureza de etanol que se deseja obter também pode influenciar no próprio controle da pureza. As Figuras 5.11 e 5.12 mostram a elevação da temperatura de alimentação do solvente após os distúrbios na vazão de alimentação. Estes resultados reforçam a necessidade de se ter um controle da temperatura de alimentação do solvente.

Em relação ao dimensionamento das colunas extrativas, ao simular o modelo para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza, constatou-se mais uma vez que no caso

em que o sistema opera com 70% em teor de solvente, é requerido uma coluna com menor diâmetro e um vaso de refluxo com menor volume, se comparado ao sistema com 30% em teor de solvente.

O capítulo seguinte trata da avaliação do controle do sistema que inclui uma corrente de *by-pass* no trocador de calor, além da implementação de mais uma malha de controle de temperatura na coluna extrativa, com o objetivo de melhorar o controle de pureza de etanol diante distúrbios na alimentação da mistura azeotrópica.

Figura 5.11. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 30% em teor de solvente na coluna extrativa.

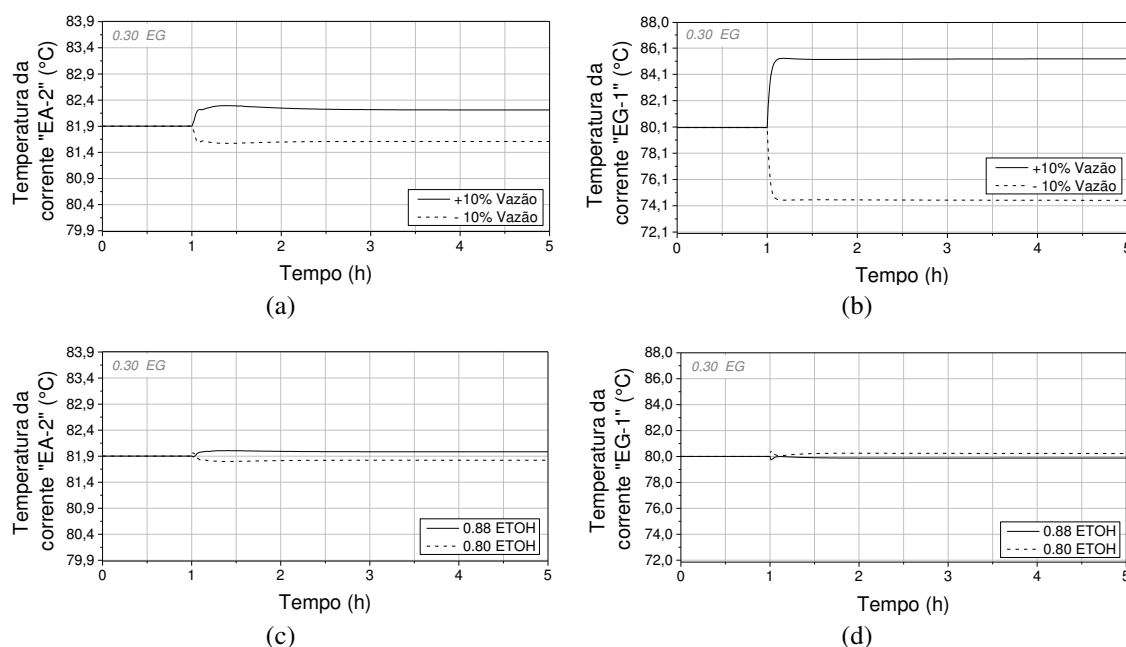
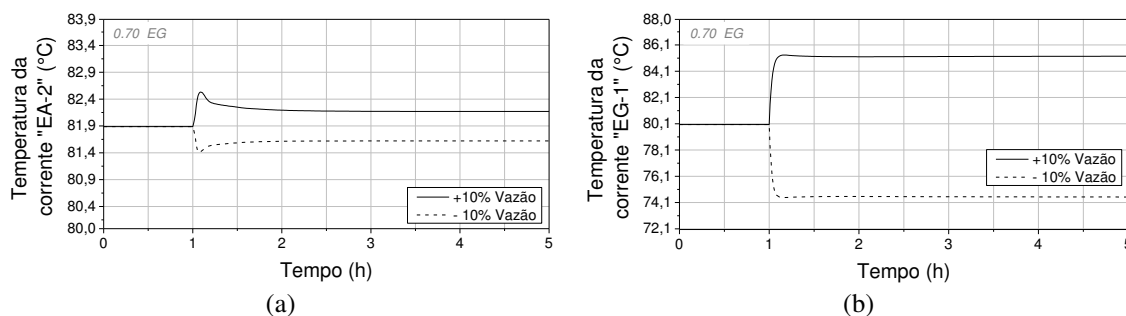
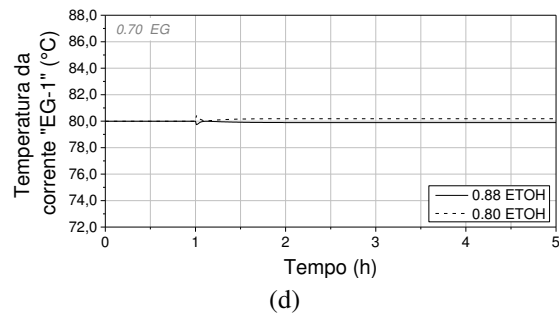
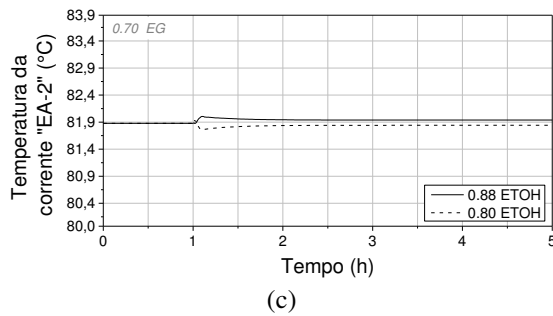


Figura 5.12. Influência da vazão da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (a) EA-2 e (b) EG-1 e influência da composição da corrente ETANOL-ÁGUA nas temperaturas das correntes (c) EA-2 e (d) EG-1, para o sistema operando com 70% em teor de solvente na coluna extrativa.





5.4 Conclusões

As principais conclusões obtidas neste capítulo estão listadas a seguir:

- Verificou-se que há influência do teor de solvente, no controle da pureza de etanol no destilado, no sistema simulado para obtenção de etanol com 99,5% molar de pureza com integração térmica;
- O sistema simulado com 30% em teor de solvente não apresentou desvios significativos após distúrbios na vazão de alimentação;
- O esquema de controle utilizado não funciona de forma satisfatória quando ocorrem distúrbios na composição, para ambos teores de solvente estudados;
- Os tempos transientes observados após os distúrbios não apresentaram diferenças significativas, se comparados em relação ao teor de solvente;
- As colunas extrativas simuladas com 70% em teor de solvente requerem menores diâmetros e menores volumes dos vasos de refluxos, se comparadas com as colunas simuladas com baixo teor de solvente;
- O esquema de controle utilizado não funciona de forma satisfatória para obtenção de etanol com 99,5% molar de pureza, especialmente no caso em que a coluna opera com 70% em teor de solvente (condição que representa menor consumo de energia).

Capítulo 6 – Nova Configuração de Controle para o Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica

Capítulo 6 – Nova Configuração de Controle para o Sistema de Destilação Extrativa com Integração Térmica

Este capítulo apresenta propostas de modificação no esquema de controle e no fluxograma de destilação extrativa com integração térmica estudado nos capítulos anteriores. O objetivo destas modificações é reduzir os desvios na pureza de etanol observados após aplicação dos distúrbios na vazão e composição da alimentação da mistura azeotrópica. As modificações consistem na implementação de uma corrente de *by-pass* no trocador de calor, responsável pela integração térmica, com o objetivo de controlar a temperatura de alimentação do solvente, e na implementação de mais uma malha de controle de temperatura na coluna extrativa, com o objetivo de reduzir o desvio causado por distúrbios na composição.

Foram avaliados apenas os sistemas que operam com 70% em teor de solvente, pois, de forma geral, foram estes que causaram maior influência no controle da composição do etanol no destilado da coluna extrativa, além de serem os sistemas que representam o menor consumo específico de energia.

6.1 Simulação em regime estacionário

As simulações em regime estacionário foram realizadas no *software Aspen Plus*[®], a partir dos modelos simulados nos capítulos 5 e 6 para obtenção de etanol anidro com pureza de 99,9% e 99,5% molar, respectivamente, ambos com 70% em teor de solvente. Em cada caso foi inserido um divisor na corrente de reciclo de solvente, no qual foi gerado duas correntes de saída, sendo a primeira conectada na entrada da corrente quente do trocador de calor e a segunda conectada ao misturador, juntamente com a corrente de *make-up* e corrente de saída (quente) do trocador de calor. A válvula V9 foi inserida na corrente de *by-pass* para ser utilizada posteriormente como elemento final de controle da malha de controle de temperatura da corrente EG-1. A Figura 6.1 apresenta o fluxograma com a corrente de *by-pass* implementada.

A vazão da corrente de saída do divisor (DIVISOR-3) conectada ao trocador de calor, corresponde a 80% da vazão da corrente de reciclo (EG-3). Decidiu-se utilizar 80% com o objetivo de aproveitar o máximo possível da energia presente na corrente de reciclo. Esta divisão da corrente de reciclo implica na redução da vazão do fluido quente no trocador de

calor, o que acarretou no aumento da área de troca térmica do mesmo após as simulações. A temperatura de saída da corrente quente do trocador de calor, no fluxograma com a corrente de *by-pass*, foi definida utilizando a ferramenta *Design Spec* do *Aspen Plus*[®], na qual a variável manipulada foi a temperatura de saída do trocador e a variável alvo foi a temperatura da corrente de alimentação do solvente (80 °C). Sendo assim, três correntes de etileno glicol alimentam o *mixer* com temperaturas diferentes, e ao se misturarem, irão alimentar a coluna extrativa na temperatura desejada de 80 °C. Vale salientar que o consumo específico de energia não apresentou variações significativas quando comparado ao SEC do fluxograma sem a corrente de *by-pass*. A Tabela 6.1 apresenta os valores das áreas de troca térmica e das temperaturas dos trocadores de calor para cada caso, bem como os valores de consumo específico de energia.

Figura 6.1. Fluxograma com integração térmica e corrente de *by-pass*.

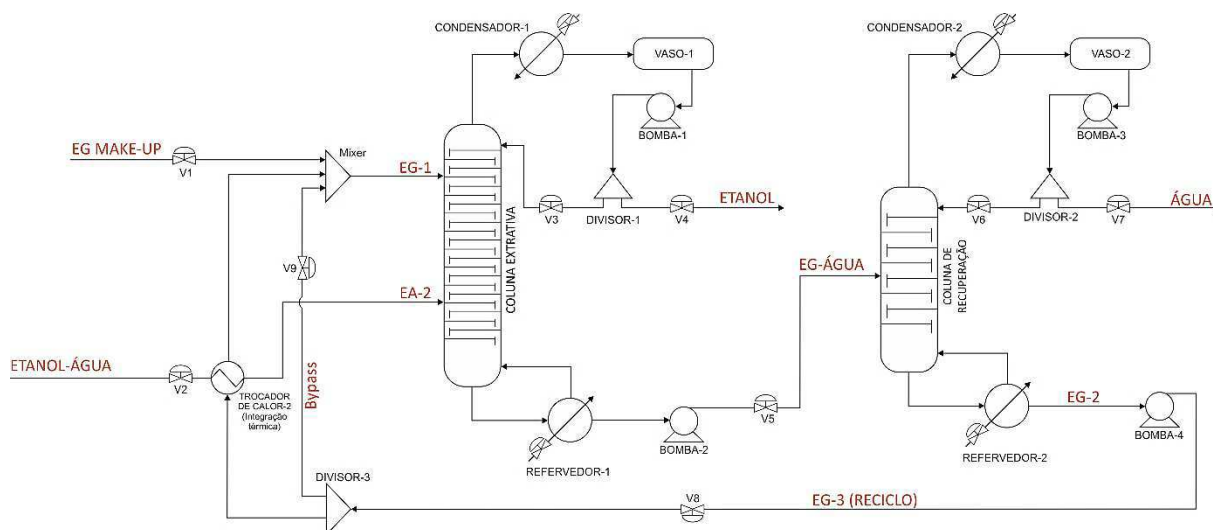


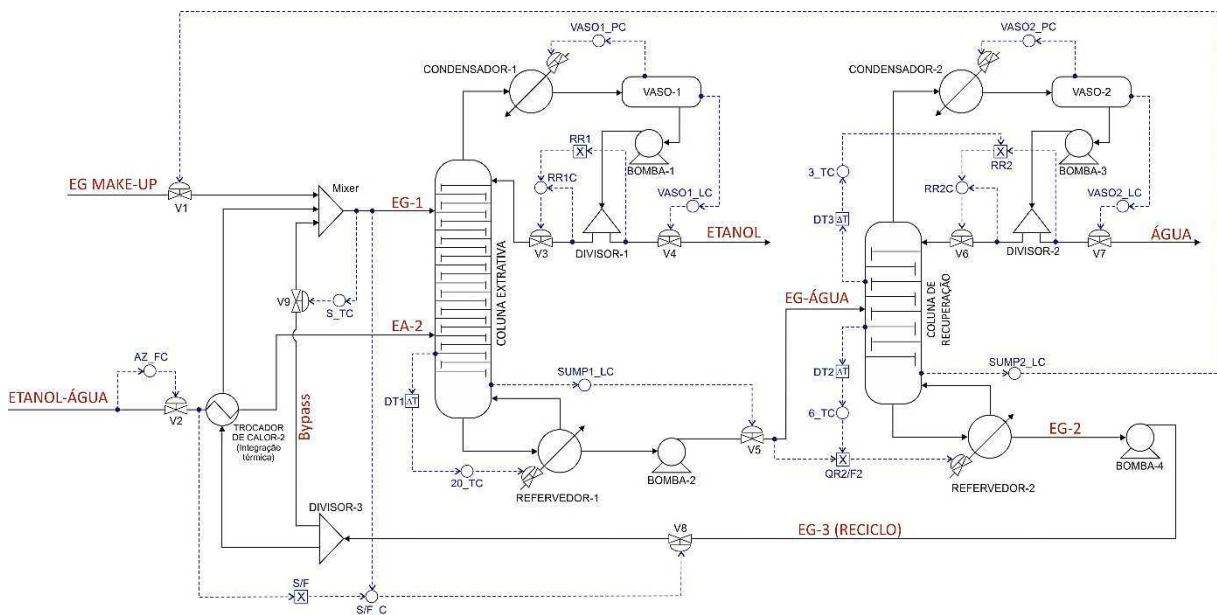
Tabela 6.1. Especificações dos trocadores de calor e consumo específico de energia.

Pureza de etanol a ser produzido	99,9 % molar		99,5 % molar	
	Sem <i>by-pass</i>	Com <i>by-pass</i>	Sem <i>by-pass</i>	Com <i>by-pass</i>
Área do Trocador de Calor (m ²)	9,80	16,26	8,01	15,35
Temperatura de saída da corrente quente (°C)	80,0	50,0	80,0	45,0
Temperatura de saída da corrente fria (°C)	82,0	82,0	82,0	82,0
SEC (kW/kmol)	25,39	25,42	23,45	23,41

6.2 Simulação em regime transiente e configuração de controle

Após a inclusão da corrente de *by-pass*, os fluxogramas foram exportados para o *Aspen Plus Dynamics*[®], onde primeiramente foram implementados, em cada caso, o mesmo esquema de controle apresentado nos capítulos 5 e 6. Em seguida, inseriu-se o controlador S_TC, cuja variável de processo a ser controlada foi definida como sendo a temperatura da corrente de alimentação de solvente e a variável manipulada foi definida como sendo a vazão da corrente de *by-pass*, atuando na válvula V9. A Figura 6.2 apresenta o fluxograma com o esquema de controle, incluindo a malha de controle de temperatura do solvente. O controlador S_TC foi sintonizado utilizando o método IMC através da ferramenta *Tune* do *Aspen Plus Dynamics*[®]. A Tabela 6.2 apresenta os valores dos parâmetros dos controladores obtidos após a sintonia.

Figura 6.2. Esquema de controle do fluxograma com integração térmica e corrente de *by-pass*.



Sabe-se que a razão de refluxo é uma variável importante para que se atinja a especificação de produto desejada. Durante a simulação transiente, uma manipulação realizada na razão de refluxo, após aplicação de um distúrbio na composição, mostrou-se eficaz na redução do desvio da composição do etanol no destilado. Sendo assim, com o objetivo de reduzir o desvio apresentado após distúrbios na composição da alimentação da mistura azeotrópica (Figura 5.9(a)), no caso em que se deseja produzir etanol com 99,5% molar de pureza, decidiu-se utilizar a razão de refluxo da coluna extrativa como variável manipulada para controlar a temperatura de mais um estágio. Portanto, uma análise foi realizada para escolha

deste estágio, na qual todos os estágios da região extrativa foram avaliados aplicando-se distúrbios tanto na vazão quanto na composição de alimentação da mistura azeotrópica, mantendo os demais controladores em malha fechada. Observou-se que os estágios abaixo do estágio 10 forneciam melhores resultados para distúrbios na vazão e os acima do estágio 10 forneciam melhores resultados para distúrbios na composição. Sendo assim, concluiu-se que o estágio 10 é o melhor para o controle de temperatura para ambos os tipos de distúrbios.

Os resultados desta análise estão apresentados na Figura 6.3(a) e 6.3(b), mostrando apenas as respostas dinâmicas dos estágios 9, 10 e 11, suficientes para observar os comportamentos opostos diante cada tipo de distúrbio aplicado. Portanto, foram inseridos no esquema de controle, o controlador 10_TC e um bloco de tempo morto, especificado em 1,0 minuto, conforme pode ser visto na Figura 6.4. A sintonia do controlador 10_TC foi realizada utilizando o método de Tyreus-Luyben, os valores obtidos dos parâmetros estão apresentados na Tabela 6.2.

Figura 6.3. Resultado da análise de seleção do segundo estágio de controle de temperatura da coluna extrativa: (a) distúrbios na vazão e (b) distúrbios na composição.

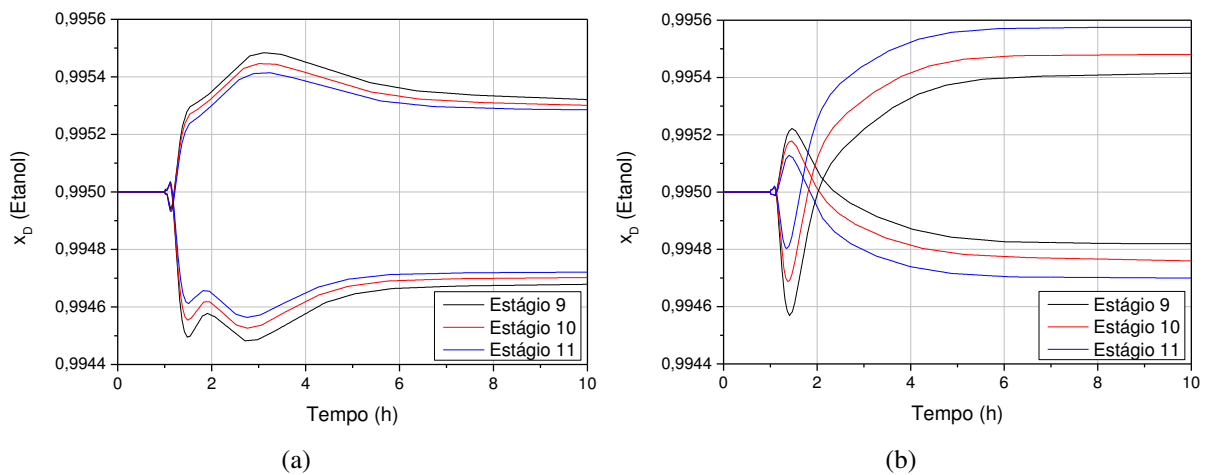
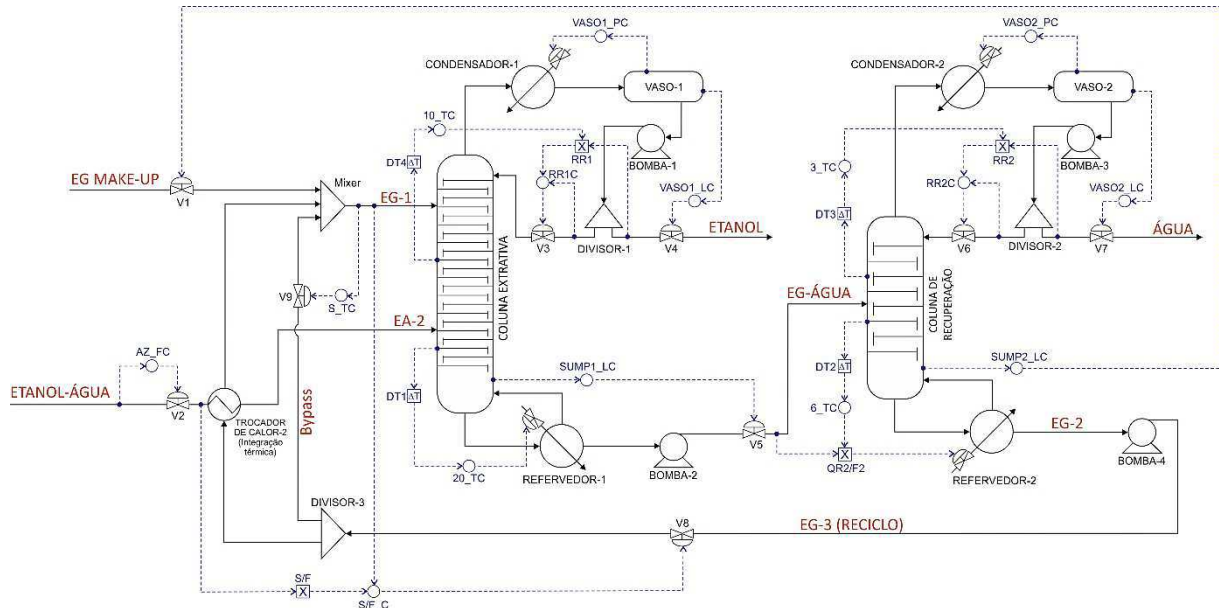


Tabela 6.2. Valores dos parâmetros dos controladores S_TC e 10_TC.

Controlador	Tipo	Ação	Obtenção de etanol com 99,9 % molar de pureza			Obtenção de etanol com 99,5 % molar de pureza		
			Setpoint	k_C	τ_I	Setpoint	k_C	τ_I
S_TC	PI	Reversa	80,0 °C	2,46	1,19	80,0 °C	2,47	1,19
10_TC	PI	Direta	-	-	-	95,2 °C	3,56	15,8

Figura 6.4. Fluxograma com esquema de controle incluindo uma malha de controle de temperatura de solvente e duas malhas de controle de temperatura na coluna extrativa.



6.3 Resultados e discussões

A Figura 6.5 apresenta as comparações entre as respostas dinâmicas diante distúrbios na vazão e composição da alimentação, do sistema simulado para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza, considerando os fluxogramas com a corrente de *by-pass* e sem a corrente de *by-pass*. Estes resultados mostram que o controle de temperatura de solvente que alimenta a coluna extrativa pode, de fato, reduzir os desvios apresentados após distúrbios na vazão. Como era de se esperar, o controle de temperatura de solvente não causou influência diante distúrbios na composição, como mostra a Figura 6.5(b). A Figura 6.6 apresenta as respostas dinâmicas da temperatura de alimentação do solvente após os distúrbios, onde pode-se constatar que a temperatura atingiu o valor de *setpoint* em menos de 0,5 horas após os distúrbios na vazão.

Os resultados obtidos para o fluxograma simulado para obter etanol com 99,5% molar de pureza estão apresentados nas Figuras 6.7 e 6.8. Analisando a Figura 6.7, pode-se afirmar que o controle de temperatura de dois estágios da coluna extrativa, juntamente com o controle de temperatura de solvente, contribuíram de forma significativa para redução do desvio da pureza de etanol apresentado após os distúrbios. A Figura 6.8(b) mostra que a razão de refluxo atuou de forma satisfatória, como variável manipulada, para controlar a temperatura do estágio 10.

Figura 6.5. Comparação entre as respostas dinâmicas da composição de etanol na corrente de destilado da coluna extrativa diante distúrbios na (a) vazão e (b) composição da alimentação do sistema com e sem *by-pass*, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza.

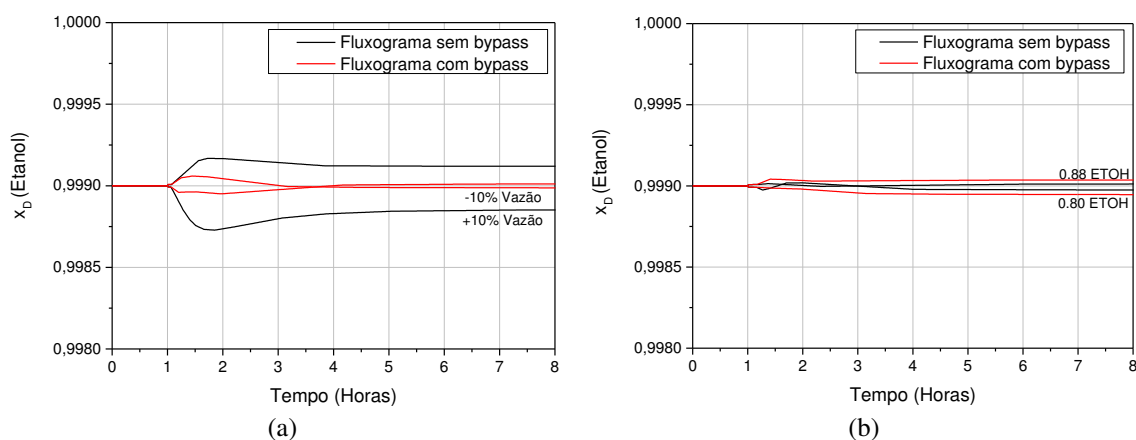


Figura 6.6. Resposta dinâmica da temperatura da corrente de alimentação de solvente diante distúrbios na composição e na vazão de alimentação da mistura azeotrópica, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar de pureza.

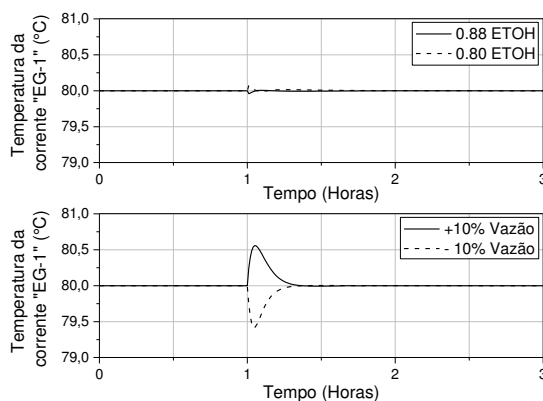


Figura 6.7. Comparação entre as respostas dinâmicas da composição de etanol na corrente de destilado da coluna extrativa após distúrbios na (a) vazão e (b) composição da alimentação do sistema sem *by-pass* e com *by-pass* com controle dual de temperatura, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.

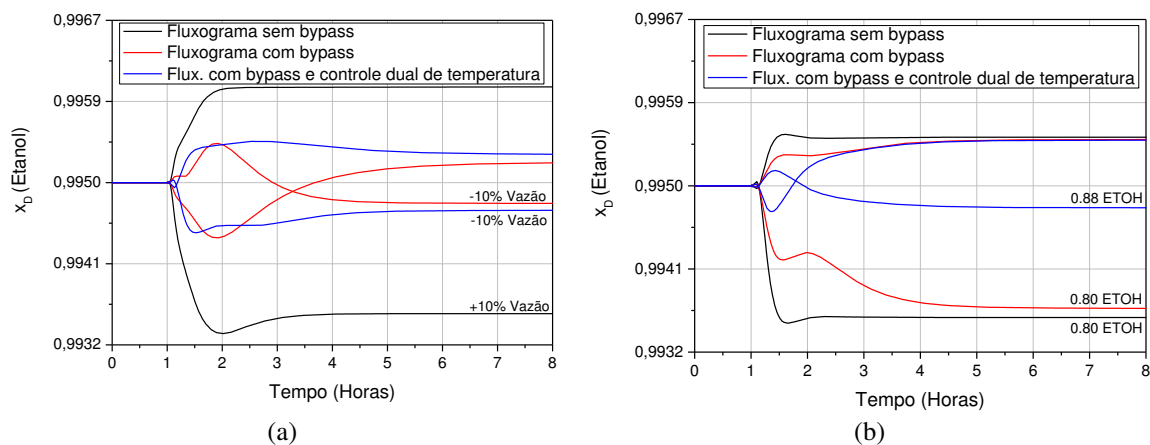
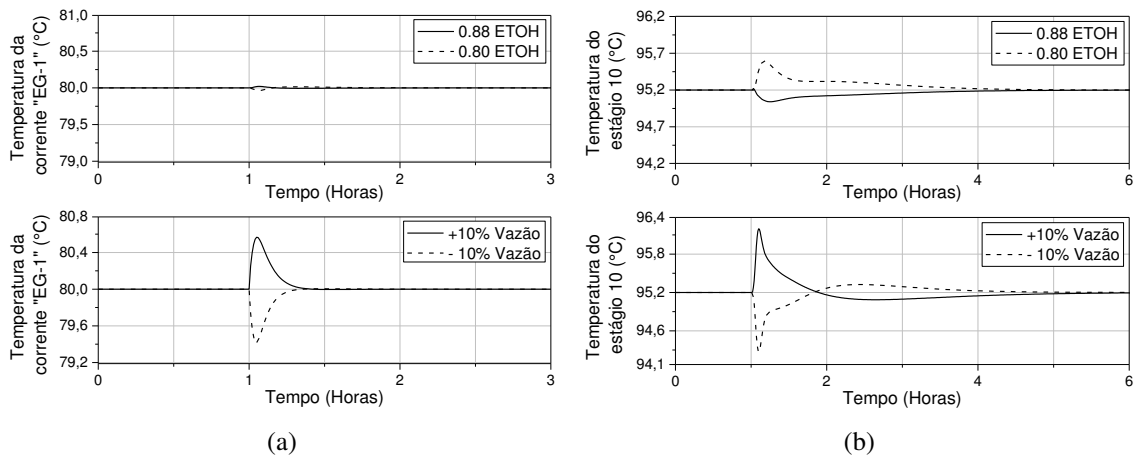


Figura 6.8. Resposta dinâmica da (a) temperatura da corrente de alimentação de solvente e (b) temperatura do estágio 10, diante distúrbios na composição e na vazão de alimentação da mistura azeotrópica, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar de pureza.



As repostas dinâmicas dos demais controladores presentes nos dois fluxogramas estudados neste capítulo encontram-se no Apêndice A, nas Figuras A25 a A32.

As repostas dinâmicas da composição de etanol, obtidas a partir do modelo simulado para produzir etanol anidro com 99,5% molar de pureza, apresentaram desvios bem maiores se comparados com os resultados obtidos para o modelo simulado para obter etanol anidro com 99,9% molar de pureza. Sendo assim, pode-se dizer que uma mesma estrutura de controle pode não funcionar de forma eficaz no controle da pureza de topo da coluna extrativa, dependendo do grau de pureza de etanol no destilado que se deseja obter. Logo, o esquema de controle proposto na Figura 6.4 é mais apropriado para o caso em que se deseja obter etanol com 99,5% molar de pureza.

6.4 Conclusões

As principais conclusões obtidas neste capítulo estão listadas a seguir:

- O controle de temperatura da corrente de alimentação de solvente influencia de forma positiva no controle de pureza de etanol no destilado da coluna extrativa, reduzindo o desvio de forma significativa, após distúrbios na vazão de alimentação;
- O controle da temperatura em dois estágios da coluna extrativa, melhora de forma significativa o controle de pureza do etanol no destilado da mesma, após distúrbios na composição de alimentação, no caso do sistema simulado para se obter etanol anidro com 99,5% molar de pureza.

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros

Capítulo 7 – Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

A influência do teor de solvente e da integração térmica sobre o controle do processo de destilação extrativa projetado para a produção de etanol anidro foi investigada, através da comparação do comportamento dinâmico, considerando oito casos distintos.

Foi constatado que, para o esquema de controle utilizado, o teor de etileno glicol na coluna extrativa pode influenciar no controle da composição de etanol no destilado quando ocorrem distúrbios na vazão e composição de alimentação da mistura azeotrópica do sistema. Esta influência foi observada de maneira mais acentuada nos resultados obtidos a partir do modelo simulado para se obter etanol anidro com 99,5% molar de pureza, especialmente quando o sistema opera com 70% em teor de solvente.

Em relação a integração térmica, observou-se que a temperatura do solvente na saída do trocador de calor pode variar de forma significativa quando ocorrem distúrbios na vazão de alimentação da mistura azeotrópica. Esta variação na temperatura de alimentação do solvente causou influência no controle de composição do etanol no topo da coluna extrativa.

Sendo assim, conclui-se que o controle do sistema otimizado (70% em teor de solvente) com integração térmica será melhor se a temperatura de alimentação do solvente for controlada. No caso em que a coluna extrativa opera com 30% em teor de solvente, pode-se dizer que não haveria necessidade de controlar a temperatura do solvente que alimenta o sistema, uma vez que o desvio na composição do etanol foi de menor magnitude. Por outro lado, esta condição operacional não é interessante devido ao elevado consumo de energia.

Uma modificação na estrutura de controle foi proposta para os sistemas com integração térmica e 70% em teor de solvente, a fim de melhorar o controle da pureza de etanol no destilado. A implementação da corrente de *by-pass* no trocador de calor, juntamente com a malha de controle de temperatura, se mostrou uma alternativa eficaz para controlar a temperatura da corrente de alimentação de solvente, para ambos os casos (obtenção de etanol com 99,5% e 99,9% molar de pureza). Os resultados mostraram uma redução significativa nos desvios apresentados após distúrbios na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

Os desvios apresentados, após distúrbios na composição da alimentação da mistura azeotrópica, foram bem maiores no sistema simulado para obter etanol anidro com 99,5% molar de pureza. A seleção de um segundo estágio para controle de temperatura na coluna extrativa se mostrou como sendo uma alternativa viável para reduzir os desvios apresentados após este tipo de distúrbio.

Durante a etapa de dimensionamento das colunas, observou-se que o diâmetro e o volume do vaso de refluxo da coluna extrativa são menores quando a coluna é simulada para operar com 70% em teor de solvente, indicando que, além de ter um consumo de energia mais baixo, o custo de investimento na construção da coluna deve ser menor.

No caso de haver a necessidade de modificar as condições de operação de um sistema de destilação extrativa já existente, isto é, aumentar o teor de solvente na coluna extrativa caso a mesma opere com um teor mais baixo, as suas dimensões devem ser avaliadas. No caso de um *retrofit*, ou seja, a implementação da integração térmica, uma forma eficaz de controlar a temperatura do solvente reciclado seria a implementação de uma corrente de *by-pass* no trocador de calor, juntamente com uma malha de controle de temperatura.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo da controlabilidade do sistema com integração térmica envolvendo outros sistemas químicos ou outros tipos de solvente.
- Estudo da controlabilidade do sistema com integração térmica envolvendo outros valores de teor de solvente.
- Estudo da dinâmica e controle do sistema de destilação extrativa durante mudança de condições operacionais.

Referências Bibliográficas

AN et al. **Design/optimization of energy-saving extractive distillation process by combining preconcentration column and extractive distillation column.** Chemical Engineering Science, 135, 166-178, 2015.

BAO et al. **Design, Optimization and Control of Extractive Distillation for the Separation of Trimethyl Borate-Methanol.** Ind. Eng. Chem. Res., 53 (38), pp 14802–14814, 2014.

BASTIDAS P. A.; GIL, I. D.; RODRÍGUEZ, G. **Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation.** 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20 S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors). Elsevier B.V. All rights reserved, 2010.

BRITO, R. P. **Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração,** Tese de Doutorado, Unicamp, 1997.

BRUGGEMANN, S.; MARQUARDT, W. **Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation columns: 3. Extractive Distillation Column.** AIChE Journal, 50(6), 1129, 2004.

CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. E. **Hybrid Simulation-Optimization Algorithms for Distillation Design.** 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE20), Naples, 2010.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. **Ethanol dehydration by azeotropic distillation with mixed solvent entrainer.** The Chemical Engineering Journal, 43, 59–65, 1990.

CHIEN, I. L.; ARIFIN, S. **Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer.** Industrial and Engineering Chemistry Research, 47(3), 790–803, 2008.

CHIEN, I. L.; TANG, Y. T.; CHANG, T. S. **Simple nonlinear controller for high-purity distillation columns.** AIChE Journal, v.43, n. 11, p.3111-3116, 1997.

DIAS et al. **Anhydrous Bioethanol for Fuel and Chemicals – Evaluations of Alternative Distillations and Solvents.** 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE18), Lyon, 2008.

DOHERTY, M.; MALONE, M. **Conceptual design of distillation systems.** New York: McGraw Hill, 2011.

- ERRICO et al. **Design and control of an alternative distillation sequence for bioethanol purification.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* doi: 10.1002/jctb.4529, 2014.
- ERRICO et al. **Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. Part 1. Extractive distillation with simple columns.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, pp. 1612–1619, 2013.
- FAN et al. **Design and Control of Extraction Distillation for Dehydration of Tetrahydrofuran.** *Chem. Eng. Technol.*, 36: 829–839. doi: 10.1002/ceat.201200611, 2013.
- FIGUEIRÊDO et al. **Effect of Solvent Content on the Separation and the Energy Consumption of Extractive Distillation Columns.** *Chemical Engineering Communications*, 10.1080/00986445.2014.900053, 2014.
- FIGUEIRÊDO et al. **Optimization of the Design and Operation of an Extractive Distillation Process.** *Separation Science and Technology*, 2015.
- FIGUEROA et al. **Improvements on Anhydrous Ethanol Production by Extractive Distillation Using Ionic Liquid as Solvent.** *Procedia Engineering* 42 1016 – 1026, 2012.
- GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. **Control of an Extractive Distillation Process to Dehydrate Ethanol Using Glycerol as Entrainer.** *Computers & Chemical Engineering*, 39(6), 129, 2012.
- GRASSI, V. G. **Process design and control of extractive distillation.** In *Practical distillation control*. New York: Van Nostand Reinhold Press., pp. 370–404, 1992.
- HOSGOR et al. **Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation.** *Computers & Chemical Engineering*, 67, 166-177, 2014.
- HUANG et al. **Process Assessment of Distillation Using Intermediate Entrainer: Conventional Sequences to the Corresponding Dividing-Wall Columns.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55, 1655–1666, 2016.
- KAMINSKI, W.; MARSZALEK, J.; CIOLKOWSKA, A. **Renewable energy source-Dehydrated ethanol.** *Chemical Engineering Journal*. 135(1–2): p. 95–102, 2007.
- KISS, A. A.; IGNAT, R. M. **Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column.** *Separation and Purification Technology*, 98: 290-297, 2012.
- KISS, A. A.; SUSZWALAK, D. J. P. C. **Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns.** *Separation and Purification Technology*, 86: 70-78, 2012.

- KNIGHT, J. R.; DOHERTY, M. F. **Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 564–572. DOI: 10.1021/ie00089a011, 1989.
- KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. **Anhydrous ethanol: A renewable source of energy.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1830-1844, 2010
- LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. **Extractive Distillation: A Review.** *Separation and purification reviews.* v.32, n.2, p.121-213, 2003.
- LEK-UTAIWAN et al. **Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization.** *Computers and Chemical Engineering*, 35, 1088-1100, 2011.
- LI, G.; BAI, P. **New Operation Strategy for Separation of Ethanol–Water by Extractive Distillation.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 2723-2729, 2012.
- LING, H.; LUYBEN, W. L. **New control structure for divided-wall columns.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 6034-6049, 2009.
- LUO et al. **Comparison of Pressure-Swing Distillation and Extractive Distillation Methods for Isopropyl Alcohol/Diisopropyl Ether Separation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, 53 (39), 15167-15182, 2013.
- LUYBEN, W. L. **Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone–methanol separation.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(8), 2696–2707, 2008.
- LUYBEN, W. L. **Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone/Chloroform Separation.** *Computers and Chemical Engineering*, 50, 1-7, 2012.
- LUYBEN, W. L. **Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process.** *AIChE Journal*, 52(2), 623–637, 2006a.
- LUYBEN, W. L. **Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation columns.** *Journal of Process Control*, 16(2), 115–134, 2006b.
- LUYBEN, W. L. **Plantwide dynamic simulators in chemical processing and control.** New York: Marcel Dekker, 2002.
- LUYBEN, W. L. **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers.** 2nd Ed., McGraw Hill: New York, 1990.

- MACIEL, M. R. W.; BRITO, R. P. **Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixtures.** *Comput. Chem. Eng.* 19 (Supplement 1) 405–408, 1995.
- MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. **Ethanol Dehydration by Extractive Distillation.** *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53, 181, 1992.
- MODLA, G. **Energy saving methods for the separation of a minimum boiling point azeotrope using an intermediate entrainer.** *Energy*, 50, 103-109, 2013.
- OGATA, K. **Modern Control Engineering.** 3rd ed. Upper saddle River, NJ: Prentice- Hall, 1997.
- OJEDA et al. **Design and Optimization of an Ethanol Dehydration Process Using Stochastic Methods.** *Separation and Purification Technology*, v. 105, p. 90–97, 2013.
- RAMOS et al. **Optimal Control of the Extractive Distillation for the Production of Fuel Grade Ethanol.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (25), 8471-8487, 2013.
- RAMOS, M. A.; GÓMEZ, J. M. **Simultaneous Optimal Design and Control of an Extractive Distillation System for the Production of Fuel Grade Ethanol Using a Mathematical Program with Complementarity Constraints.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, 752-764, 2013.
- ROVAGLIO, M.; DOHERTY, F. M. **Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns.** *AIChE Journal*, v.36, n.1, p.39-52, 1990.
- SARGENT, R. W. H.; K. GAMINIBANDARA. **Optimization in Action.** L. W. C. Dixon, Academic Press, London: 267, 1976.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles.** John Wiley & Sons, Inc: New York, 1998.
- SEBORG et al. **Process Dynamics and Control.** John Wiley and Sons, 2011.
- SHAHROKHI, M.; ZOMORRODI, A. **Comparison of PID Controller Tuning Methods.** 2012.
- SHIRSAT, S. P.; DAWANDE, S. D.; KAKADE, S. S. **Simulation and optimization of extractive distillation sequence with pre-separator for the ethanol dehydration using n-butyl propionate.** *Korean J. Chem. Eng.*, 30, 2163-2169, 2013.

TUTUTI-AVILA, S.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A.; HAHN, J. **Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration.** Chem. Eng. and Processing, 82, 88-100, 2014.

TYREUS, B. D.; LUYBEN, W. L. **Tuning of PI controllers for integrator dead time processes.** Industrial and Engineering Chemistry Research, 31, 2625–2628, 1992.

WANG, Q.; YU, B.; XU, C. **Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer.** Ind. Eng. Chem. Res., 51-1281, 2011.

WANG, Y.; CUI, P.; MA, Y.; ZHANG, Z. **Extractive distillation and pressure-swing distillation for THF/ethanol separation.** J. Chem. Technol. Biotechnol., 90: 1463–1472, 2015.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. **Azeotropic distillation.** AIChE Journal, v.42, n.1, p.96-130, 1996.

WONG, D. S. H.; JANG, S. S.; CHANG, C. F. **Simulation of dynamics and phase pattern changes for an azeotropic column.** Computers and Chemical Engineering, v.15, n.5, p.325-335, 1991.

YUAN et al. **Study on the separation of binary azeotropic mixtures by continuous extractive distillation.** Chemical Engineering Research and Design, 1-7, 2015.

ZHANG et al. **Selection of ionic liquids as entrainers for separation of water and 2-propanol.** Fluid Phase Equilibria, 255: 179, 2007.

ZIEGLER, J. G.; NICHOLS, N.1 B. **Optimum settings for automatic controllers.** Transactions of the ASME, 64, pp. 759–768, 1942.

Apêndice A

Figura A1. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

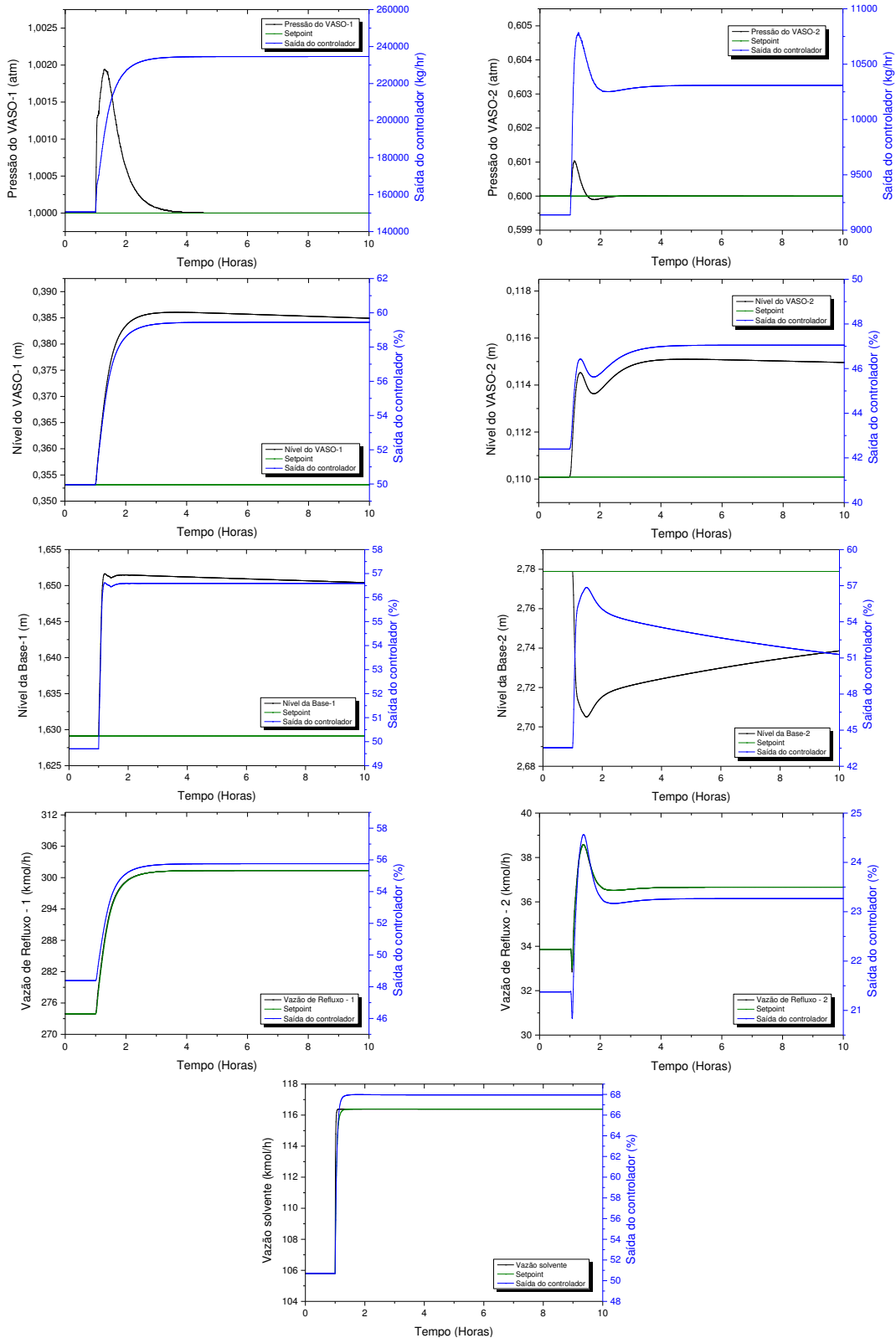


Figura A2. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

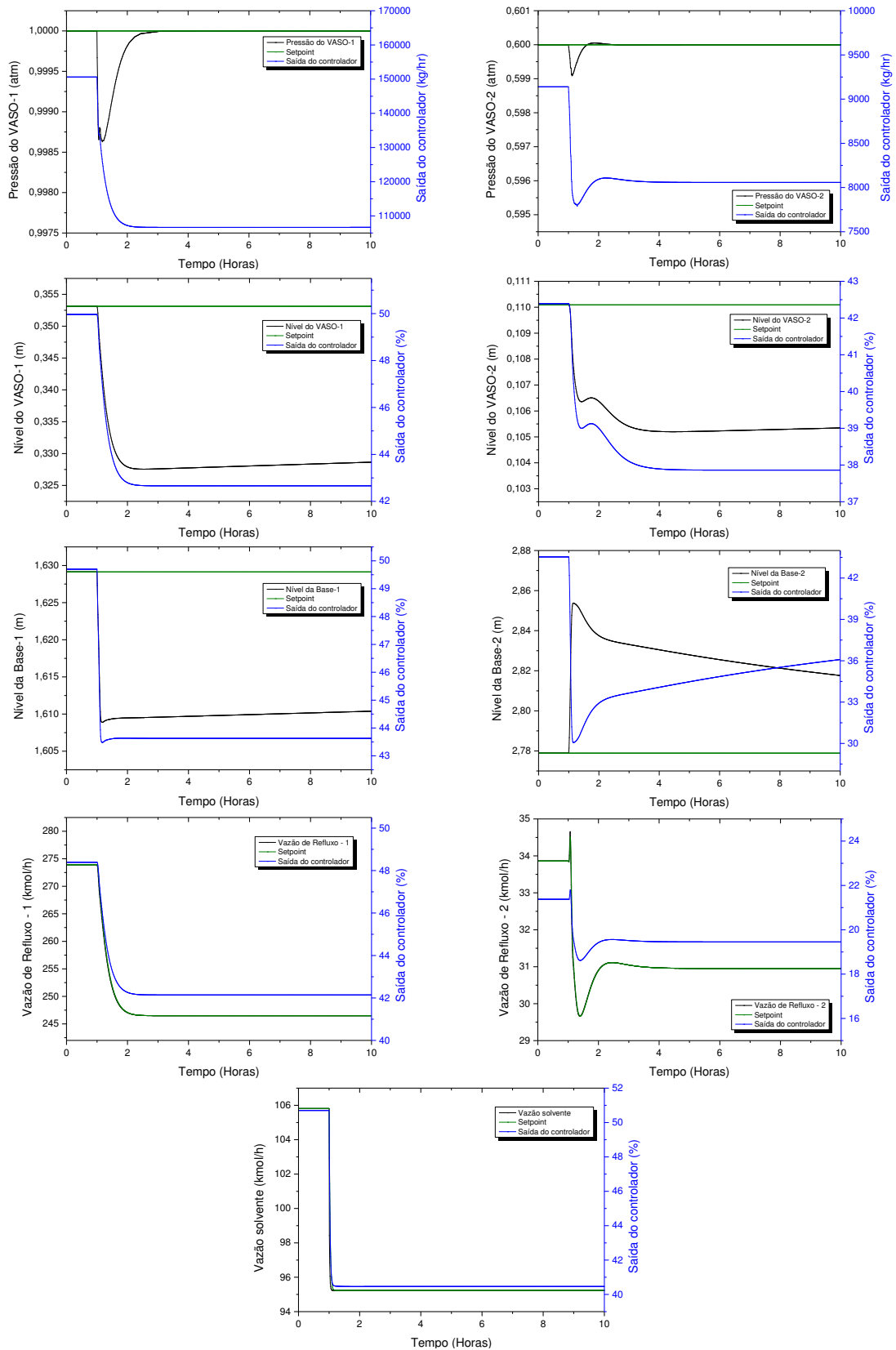


Figura A3. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

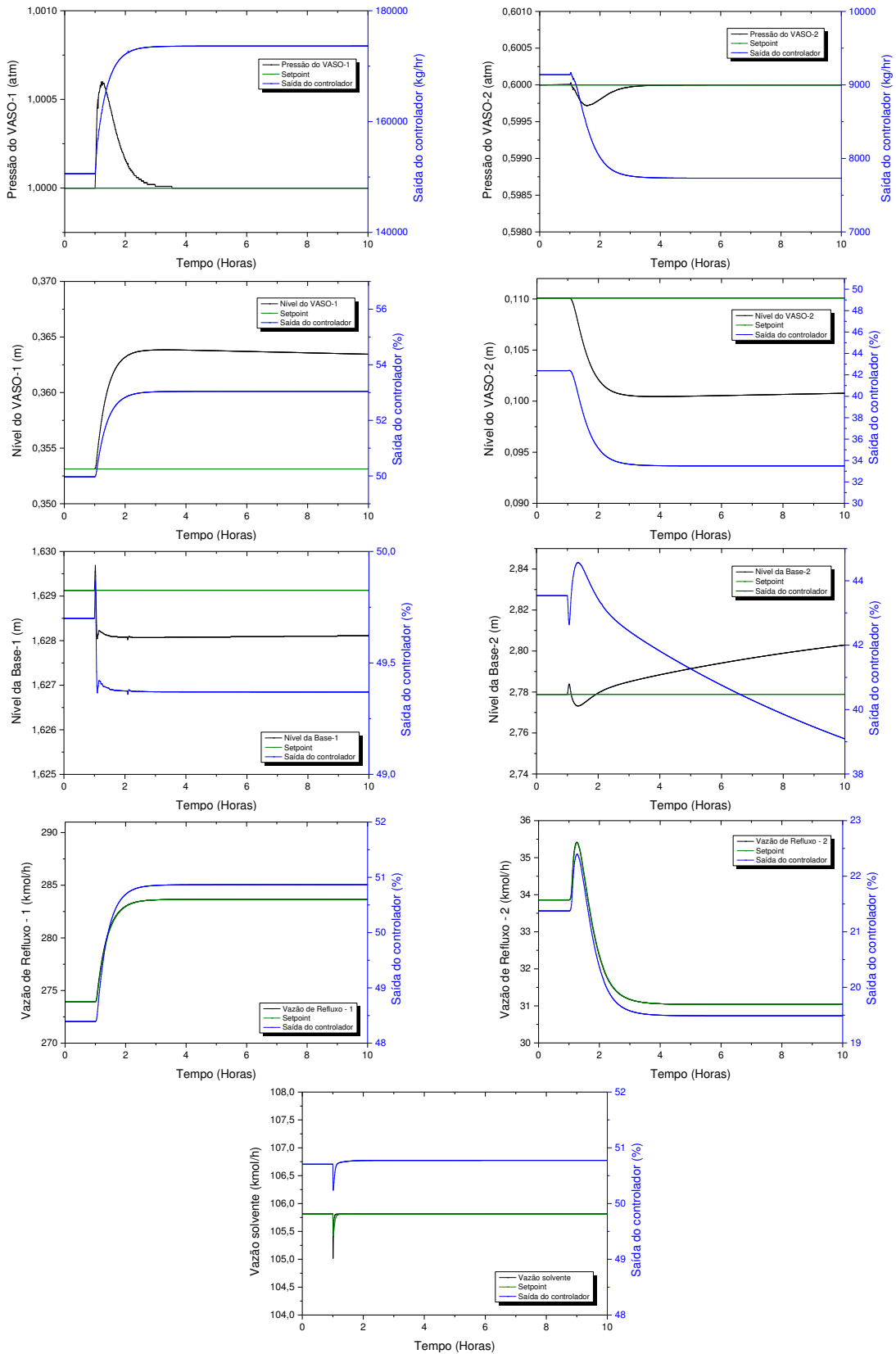


Figura A4. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

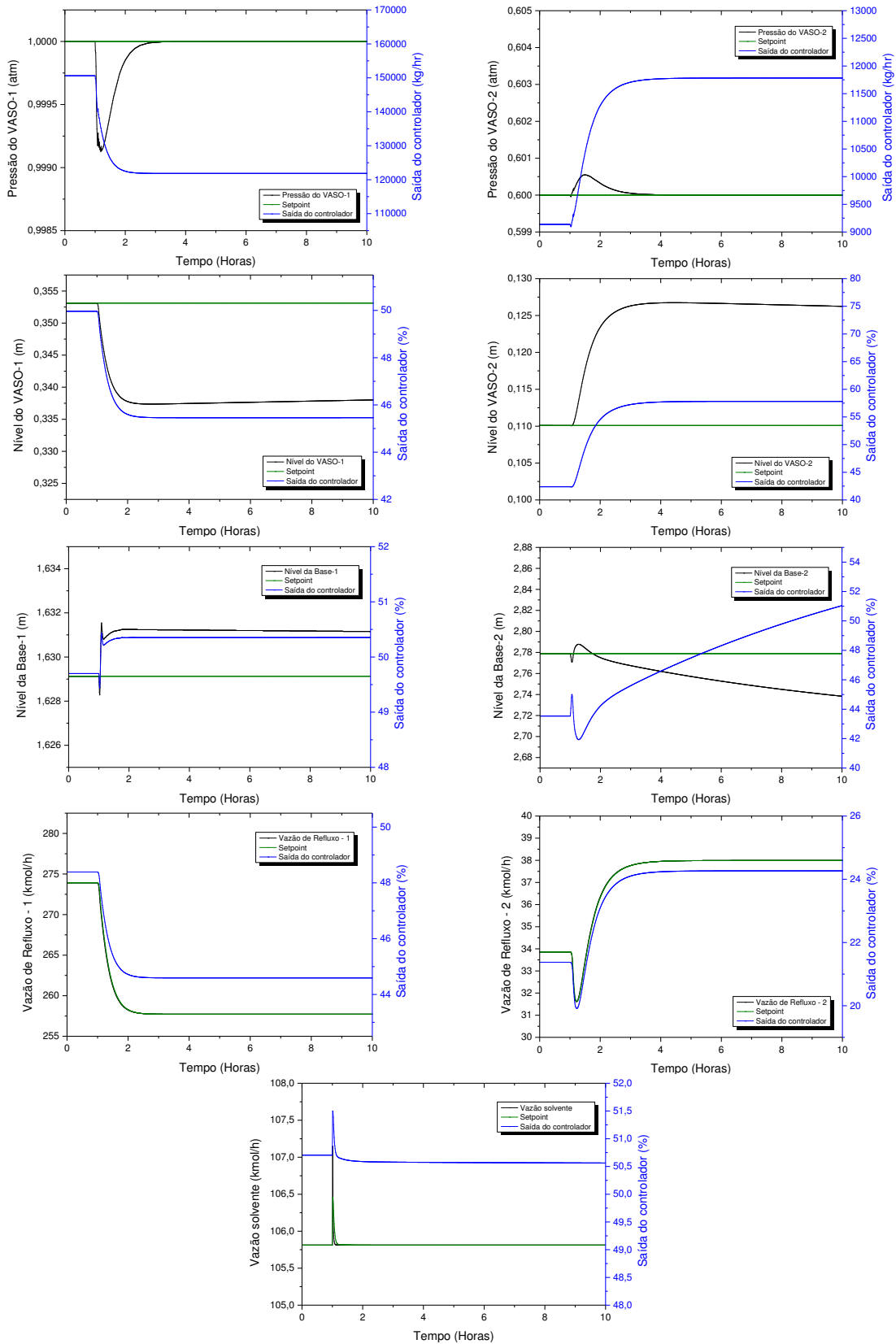


Figura A5. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

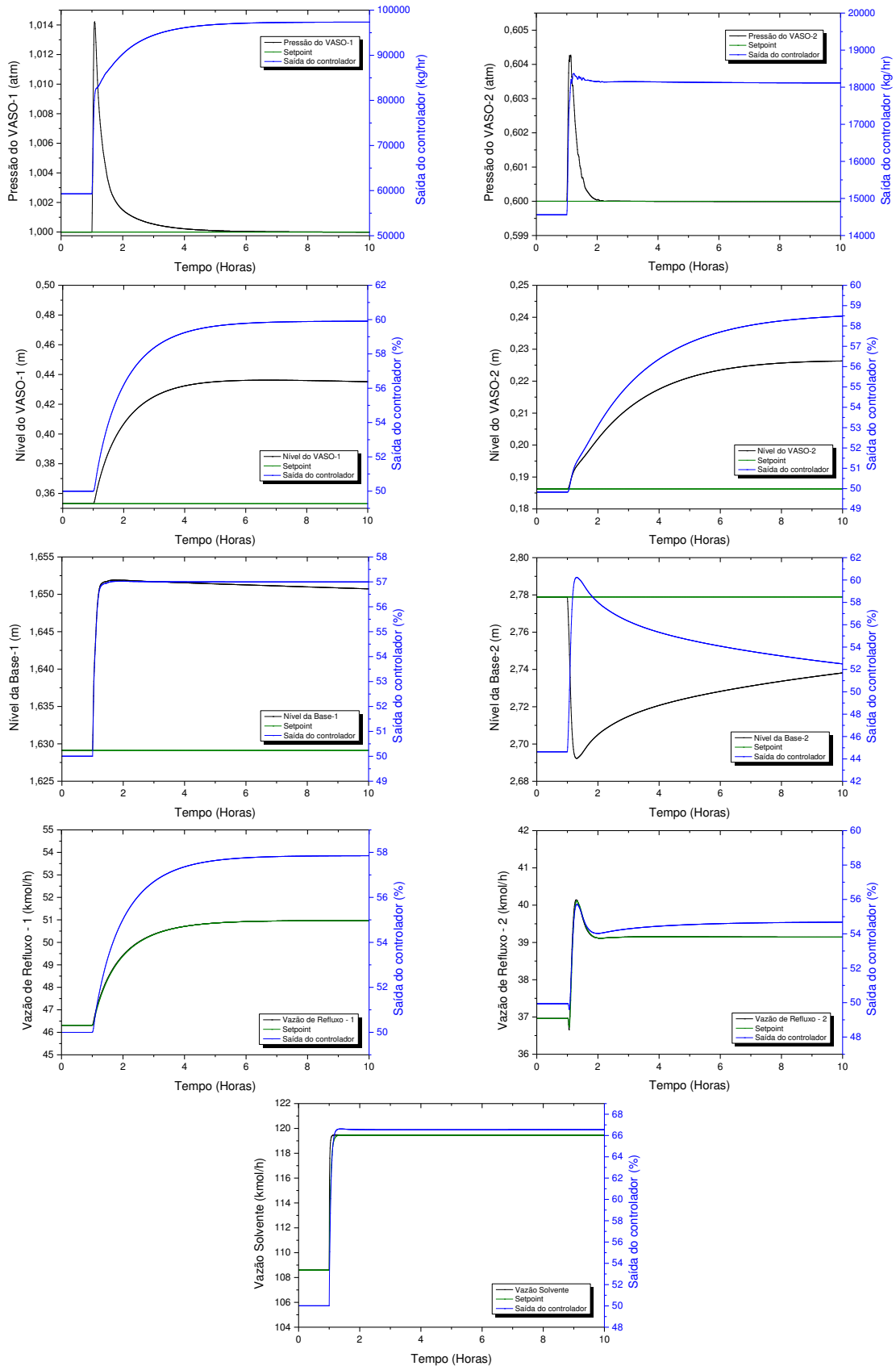


Figura A6. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

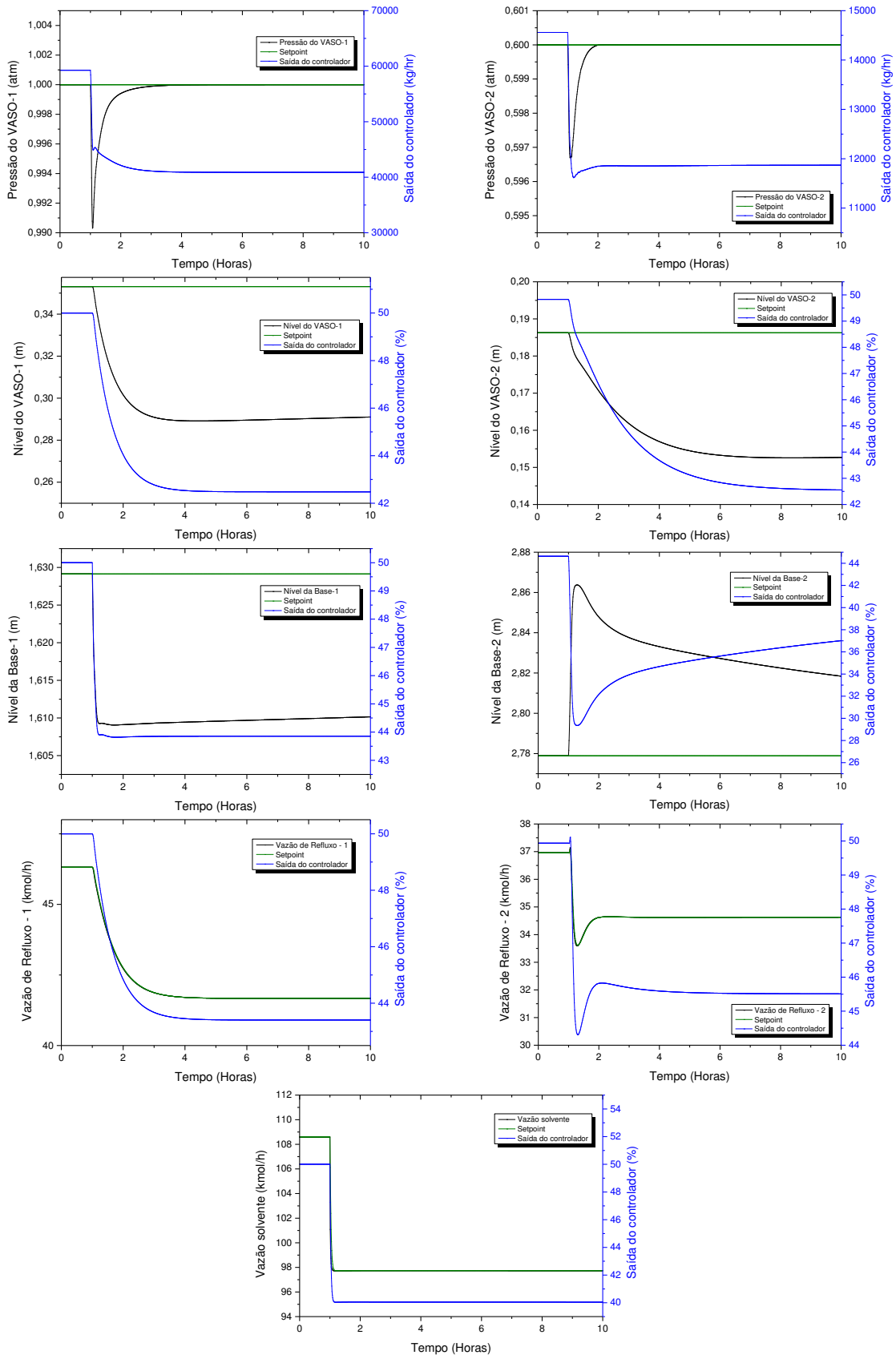


Figura A7. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

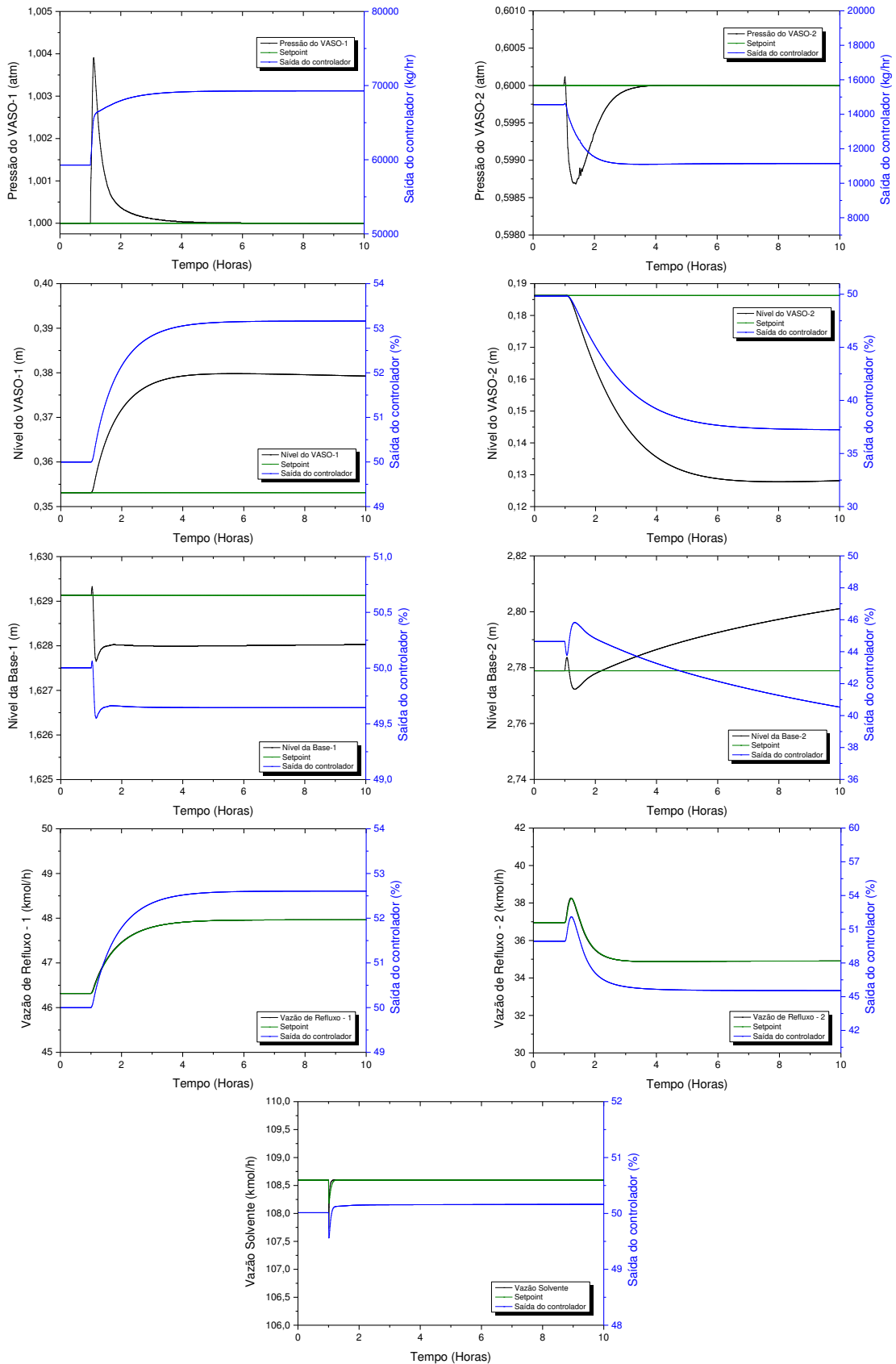


Figura A8. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma sem integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

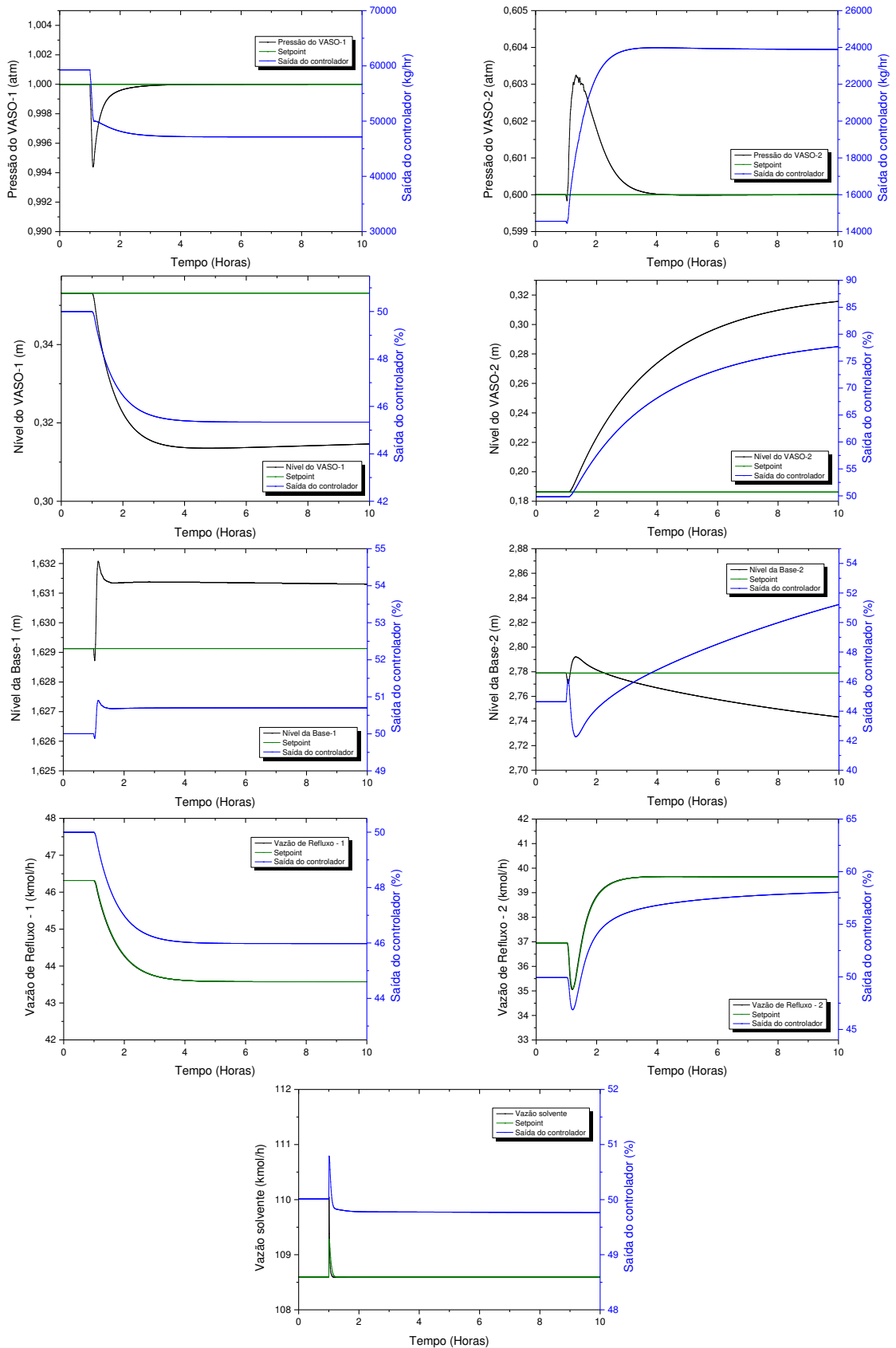


Figura A9. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

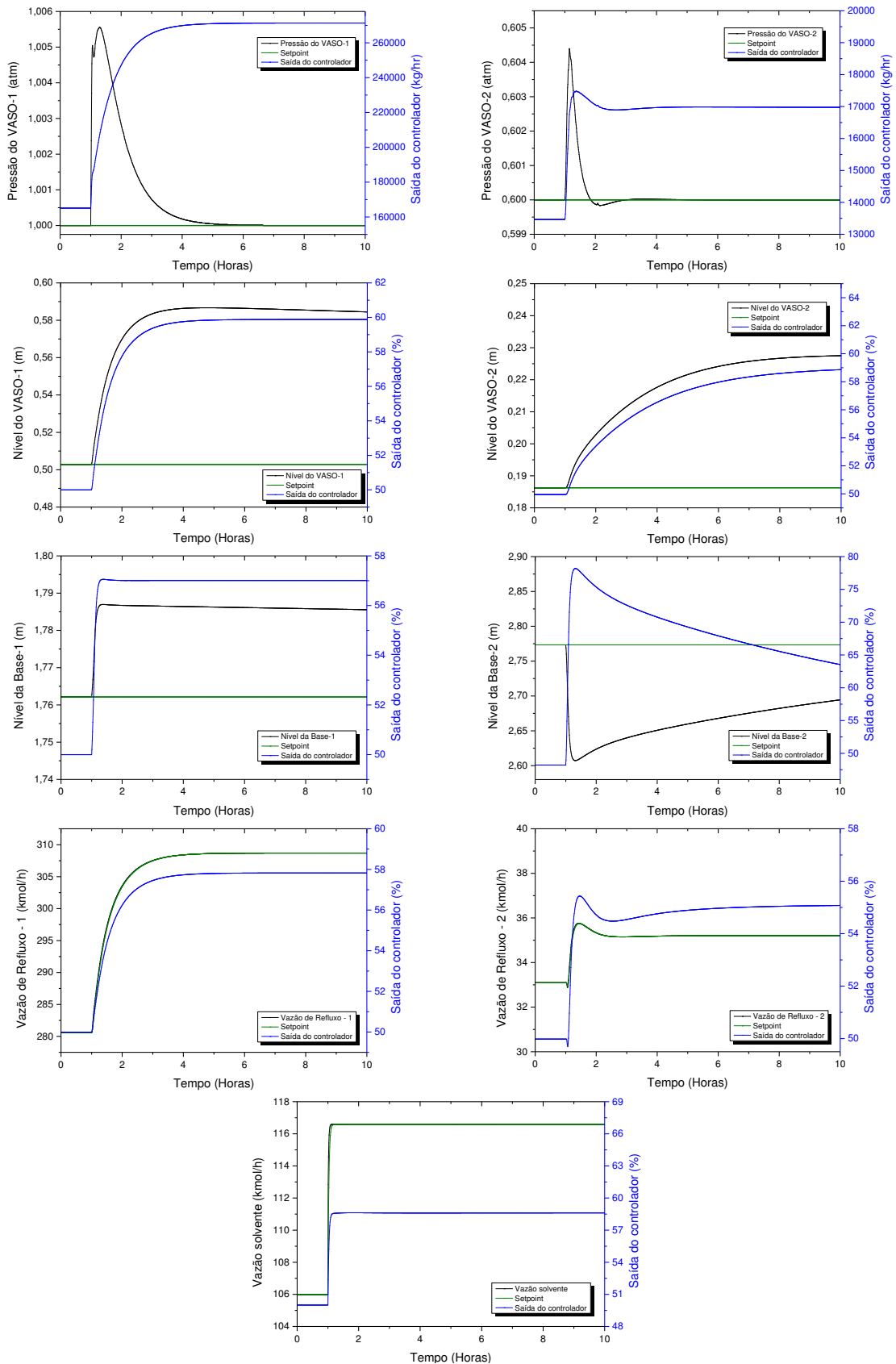


Figura A10. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

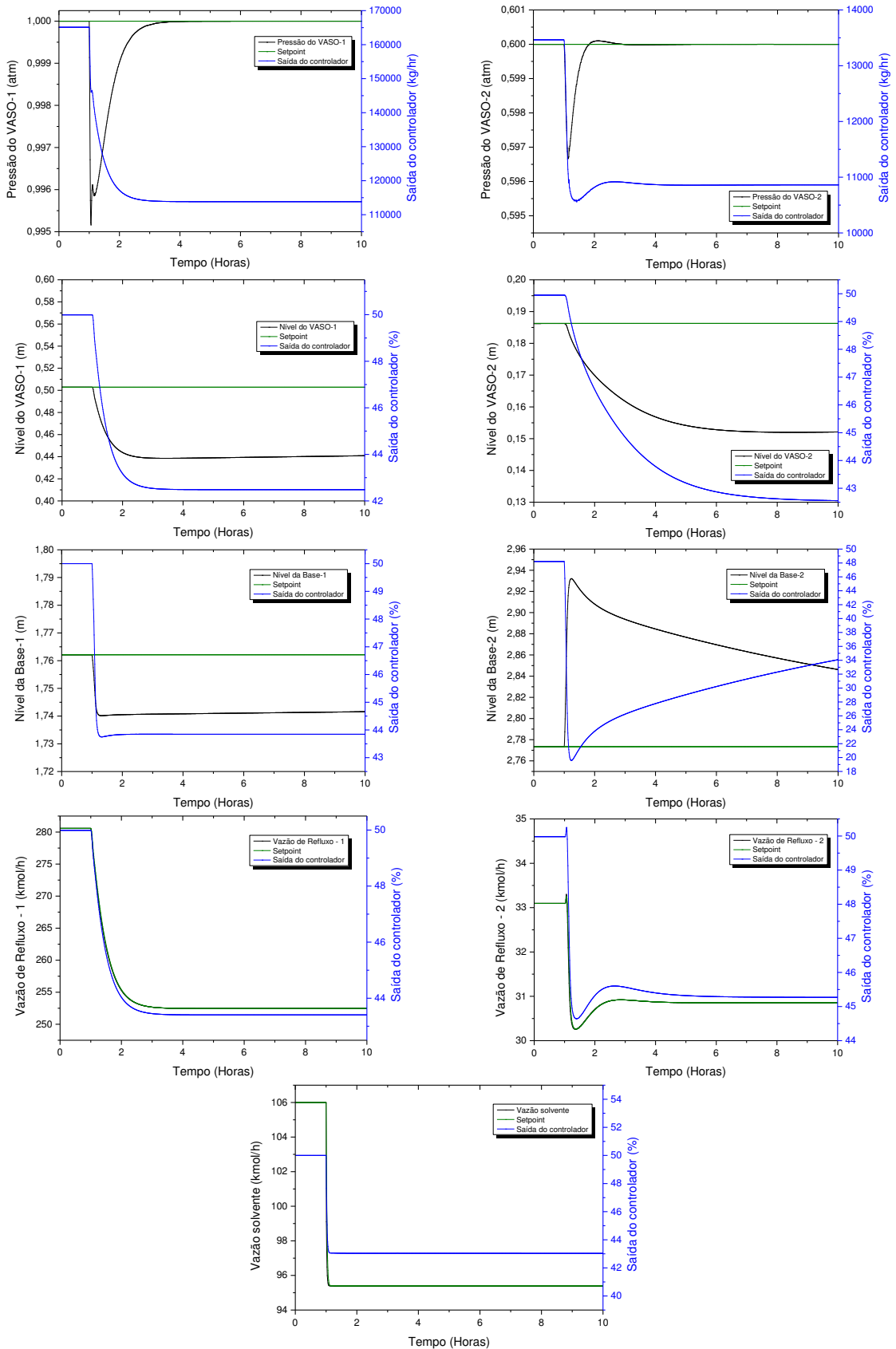


Figura A11. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

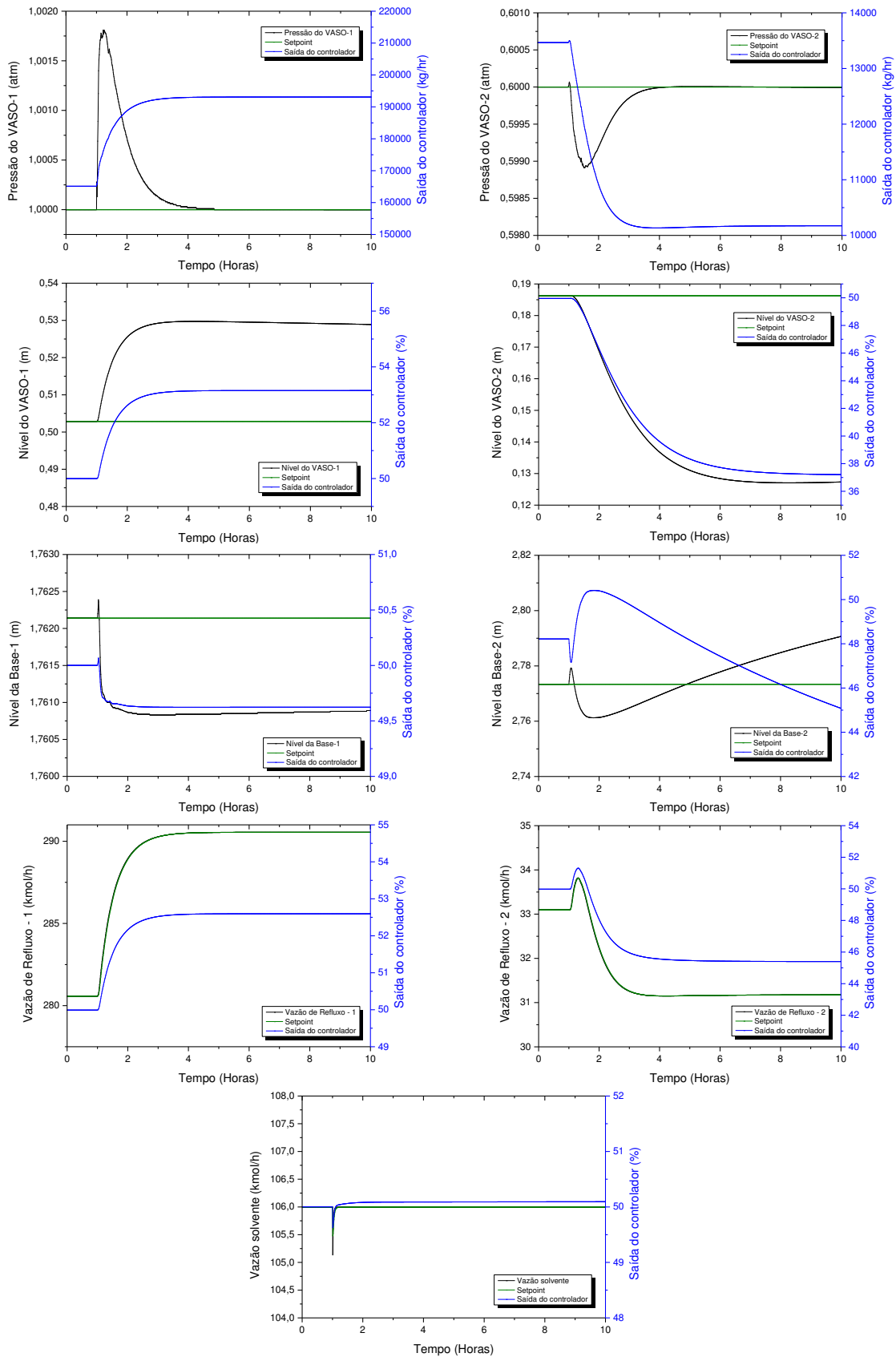


Figura A12. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

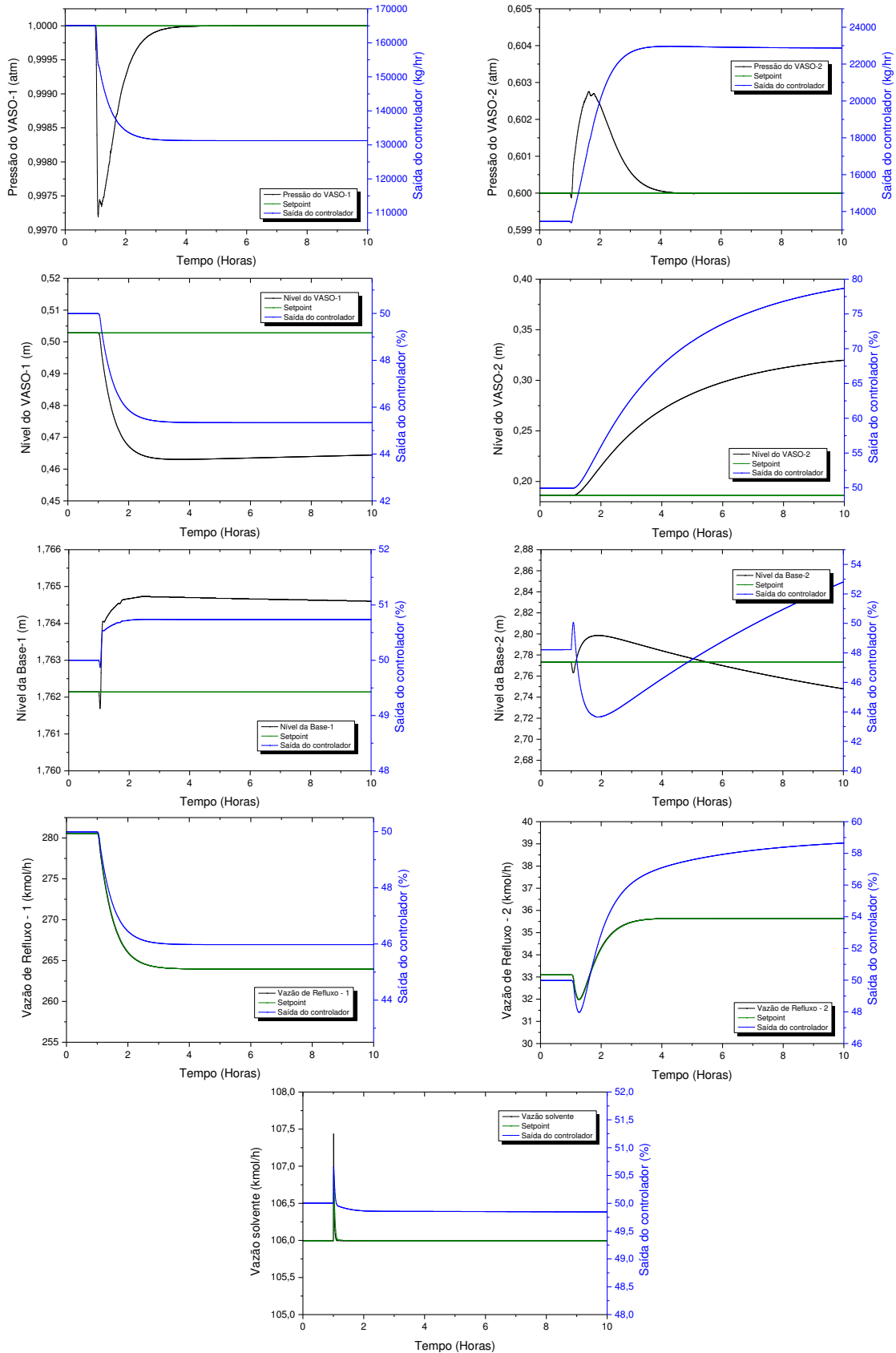


Figura A13. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

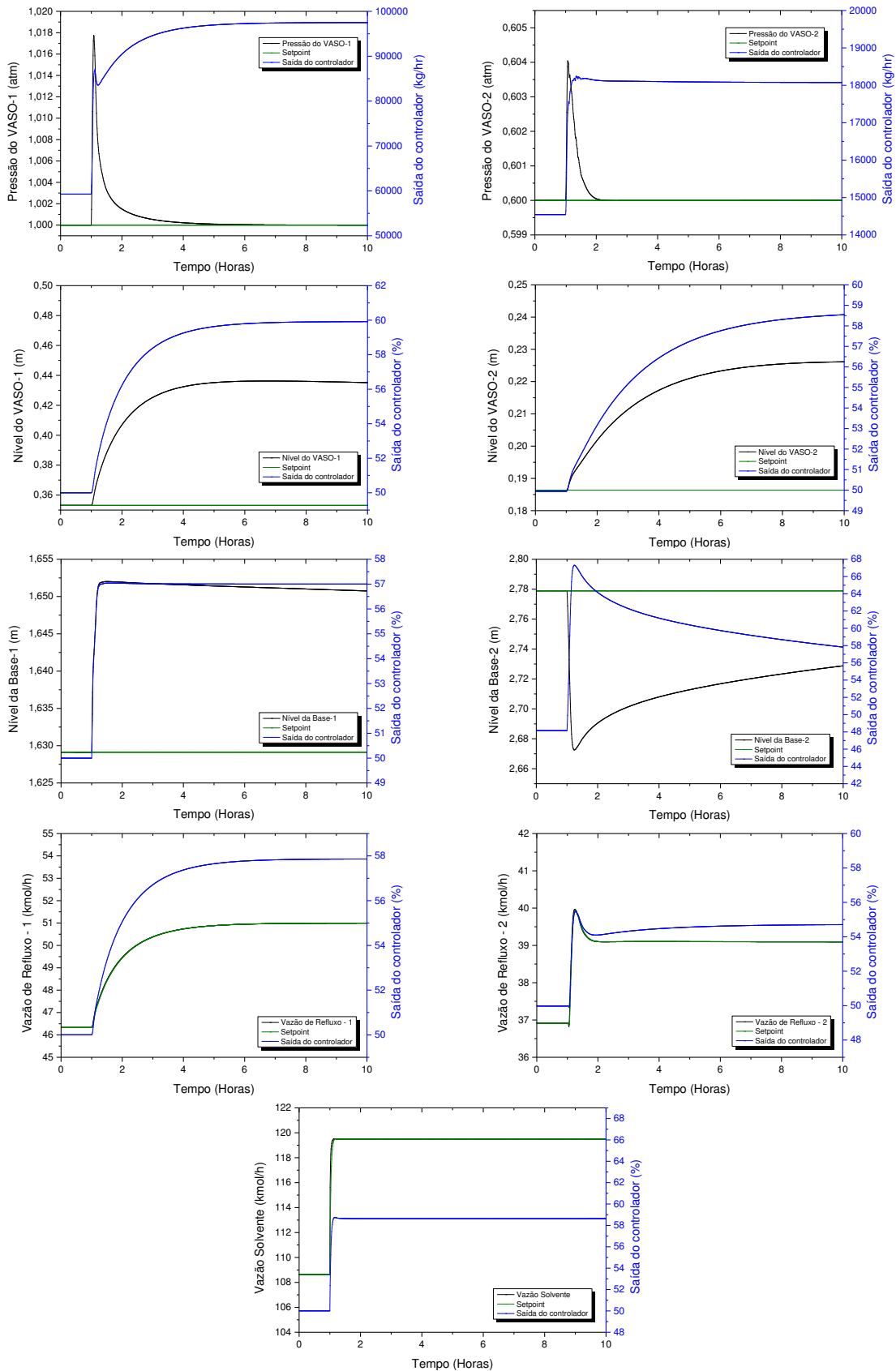


Figura A14. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

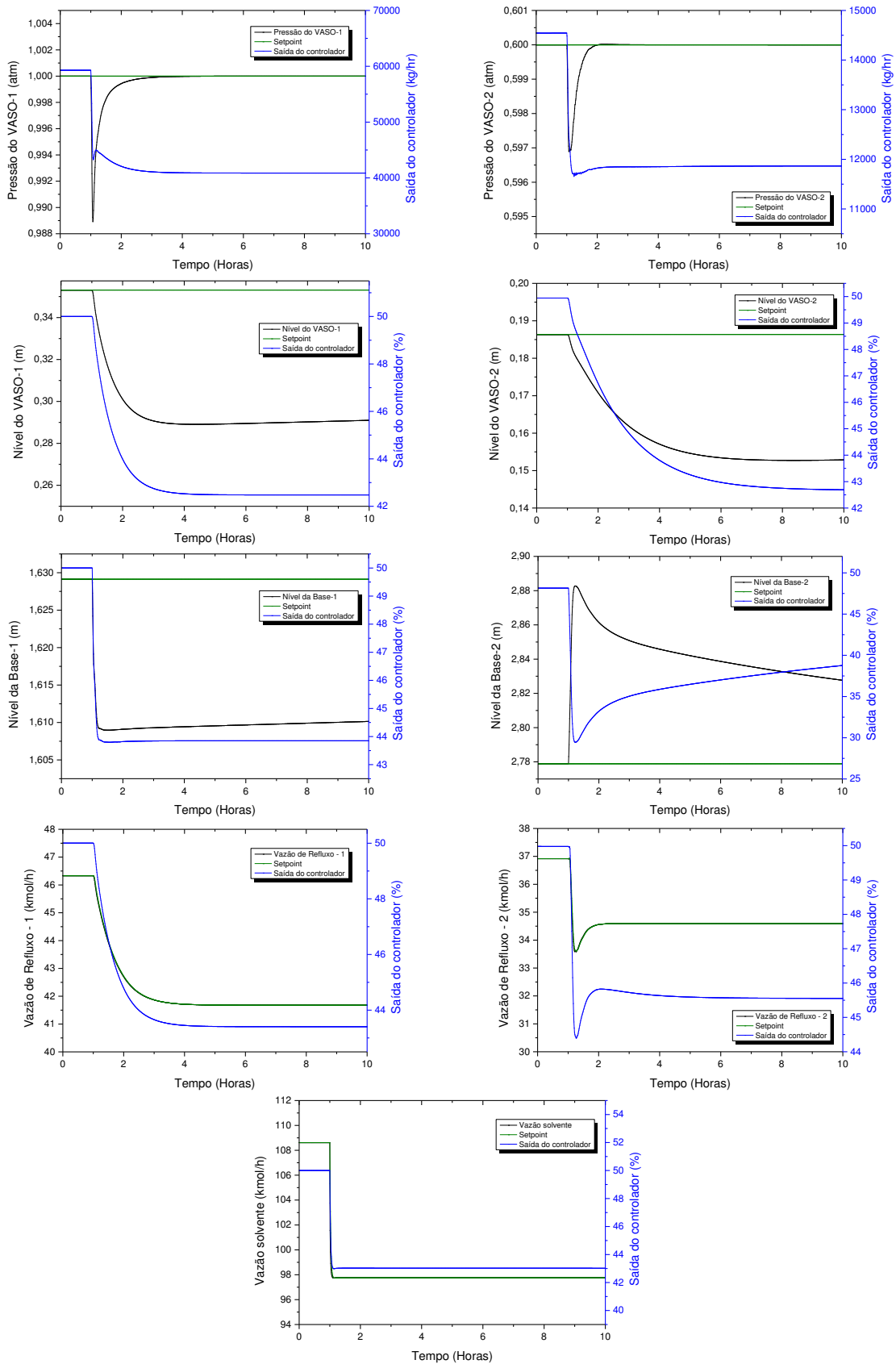


Figura A15. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

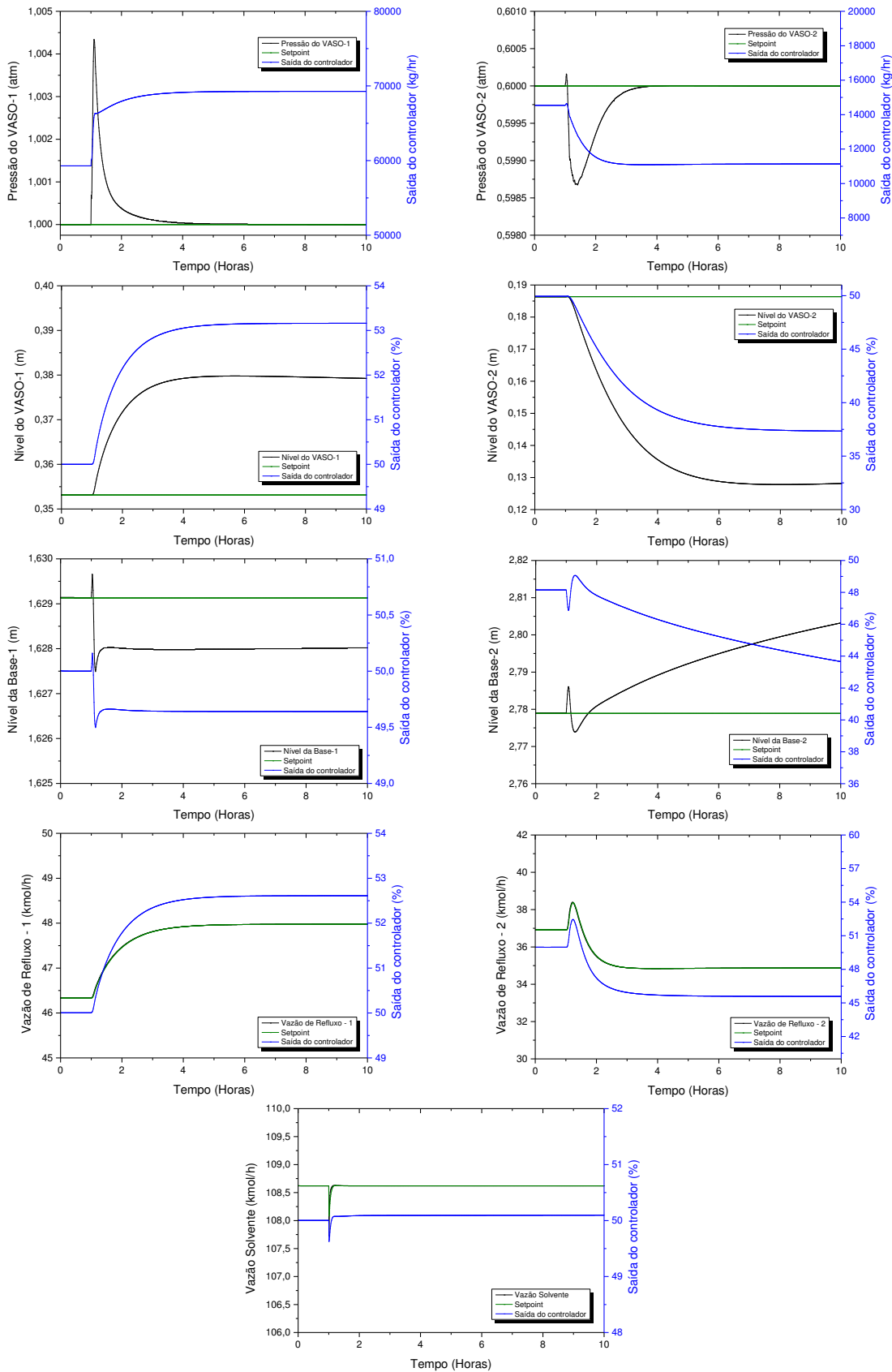


Figura A16. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

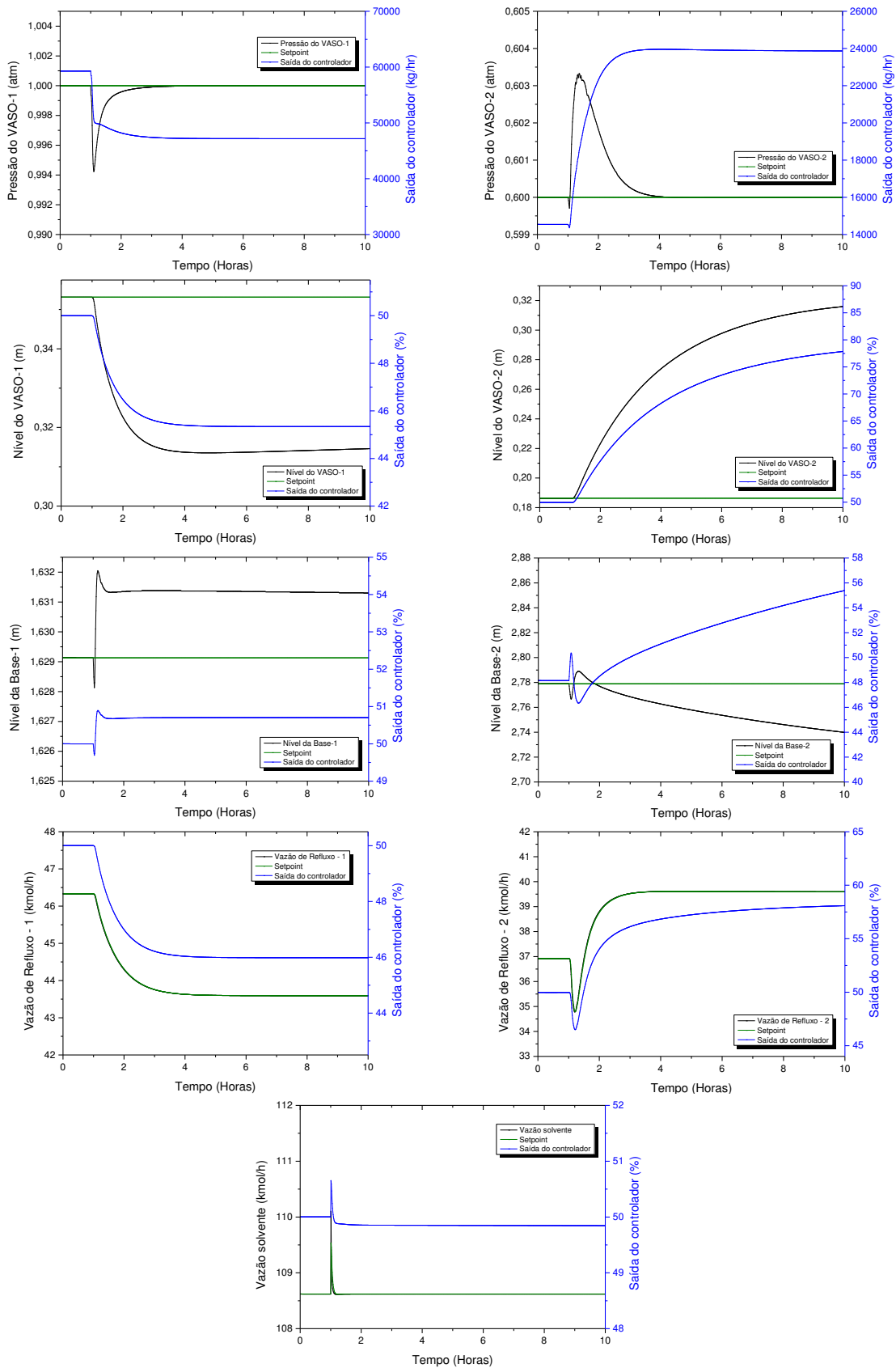


Figura A17. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

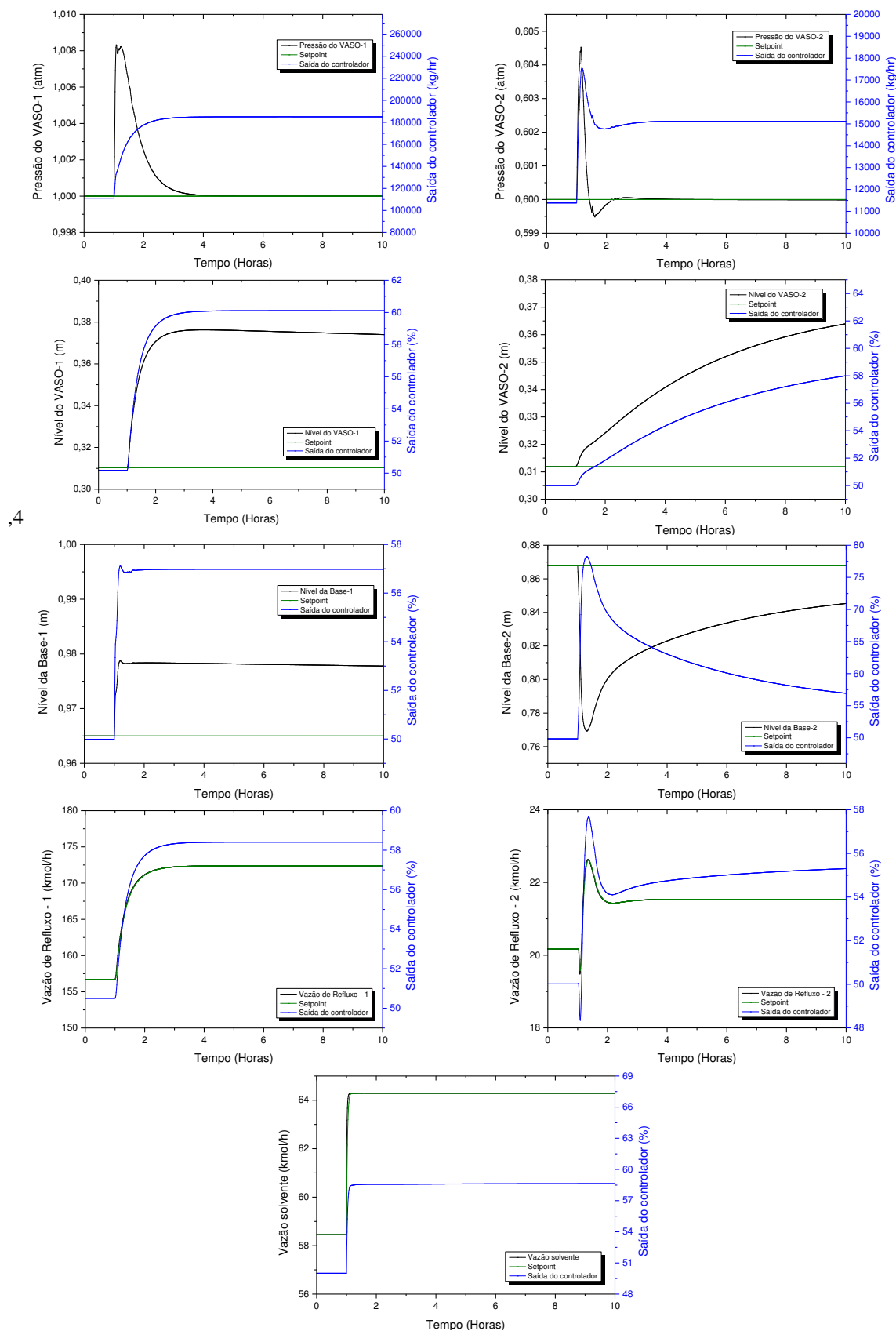


Figura A18. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

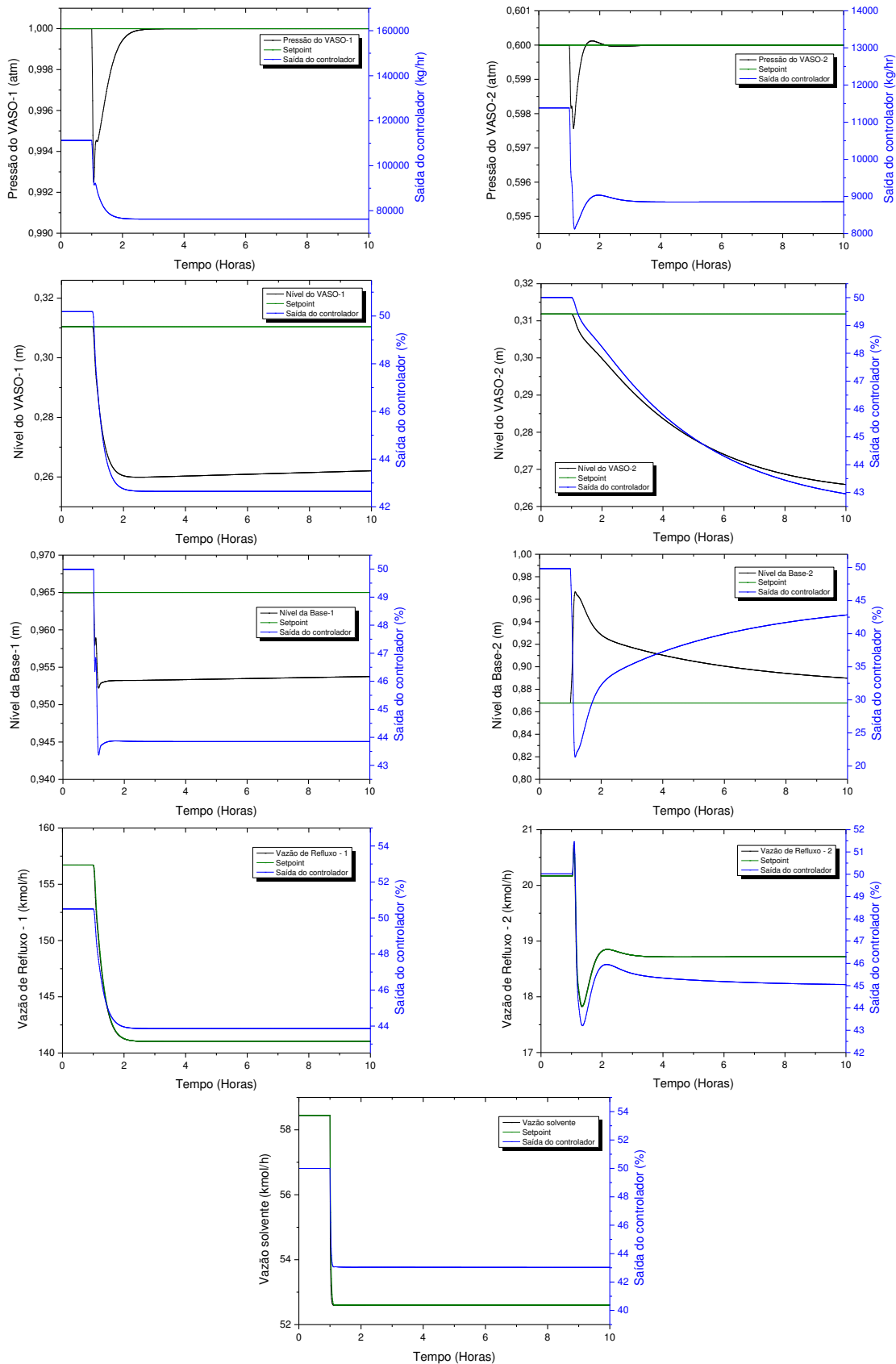


Figura A19. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

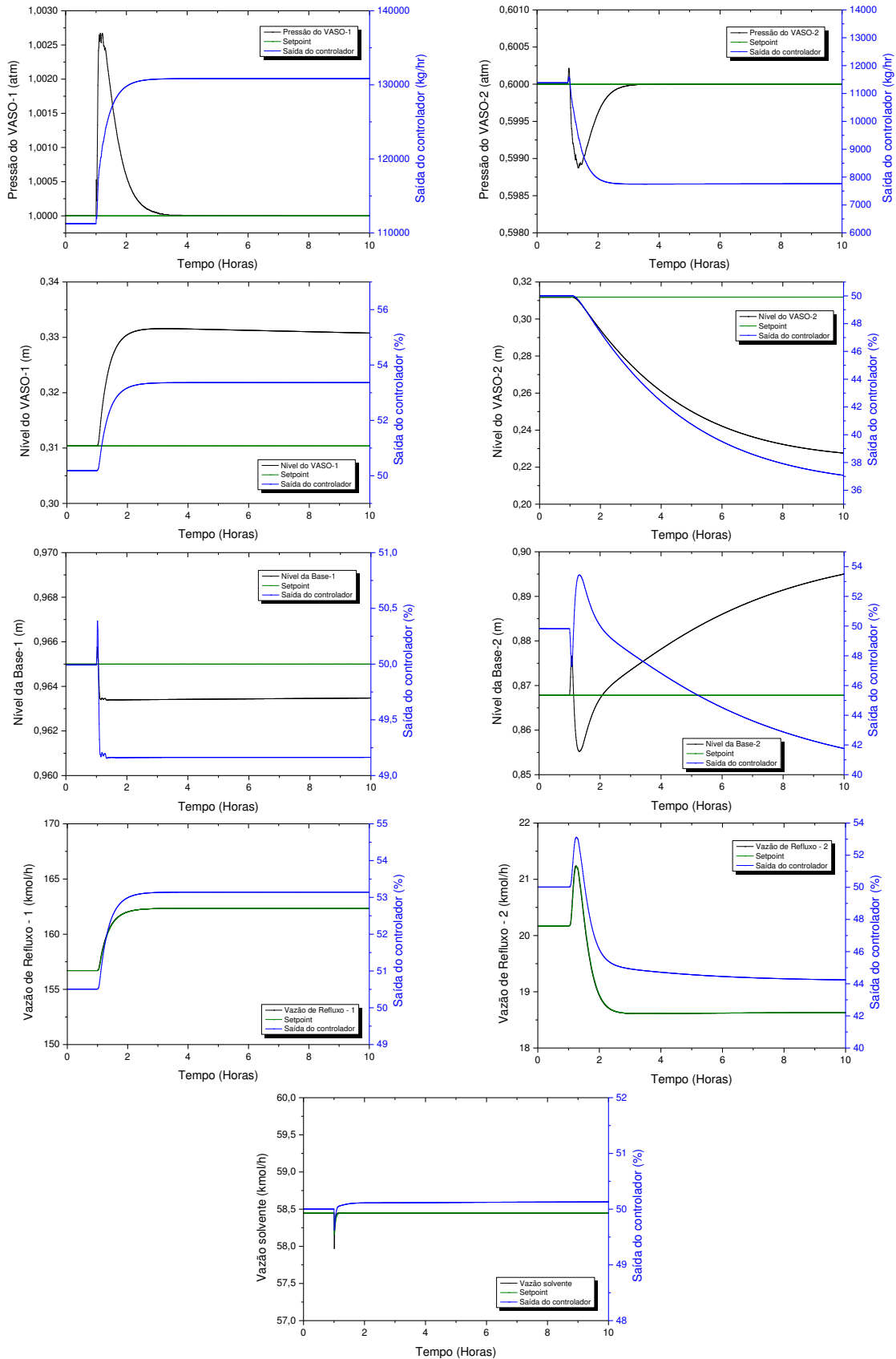


Figura A20. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 30% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

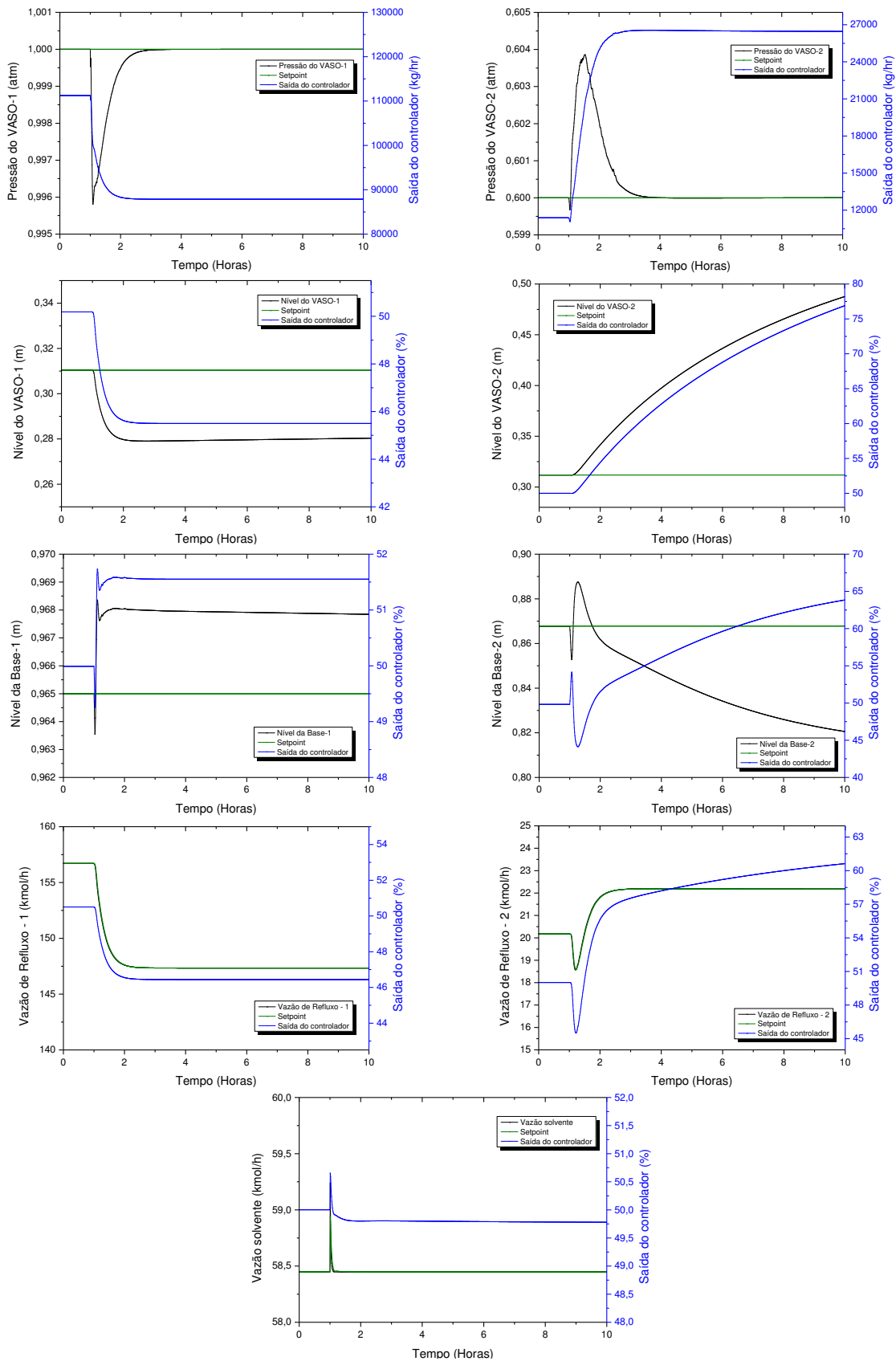


Figura A21. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

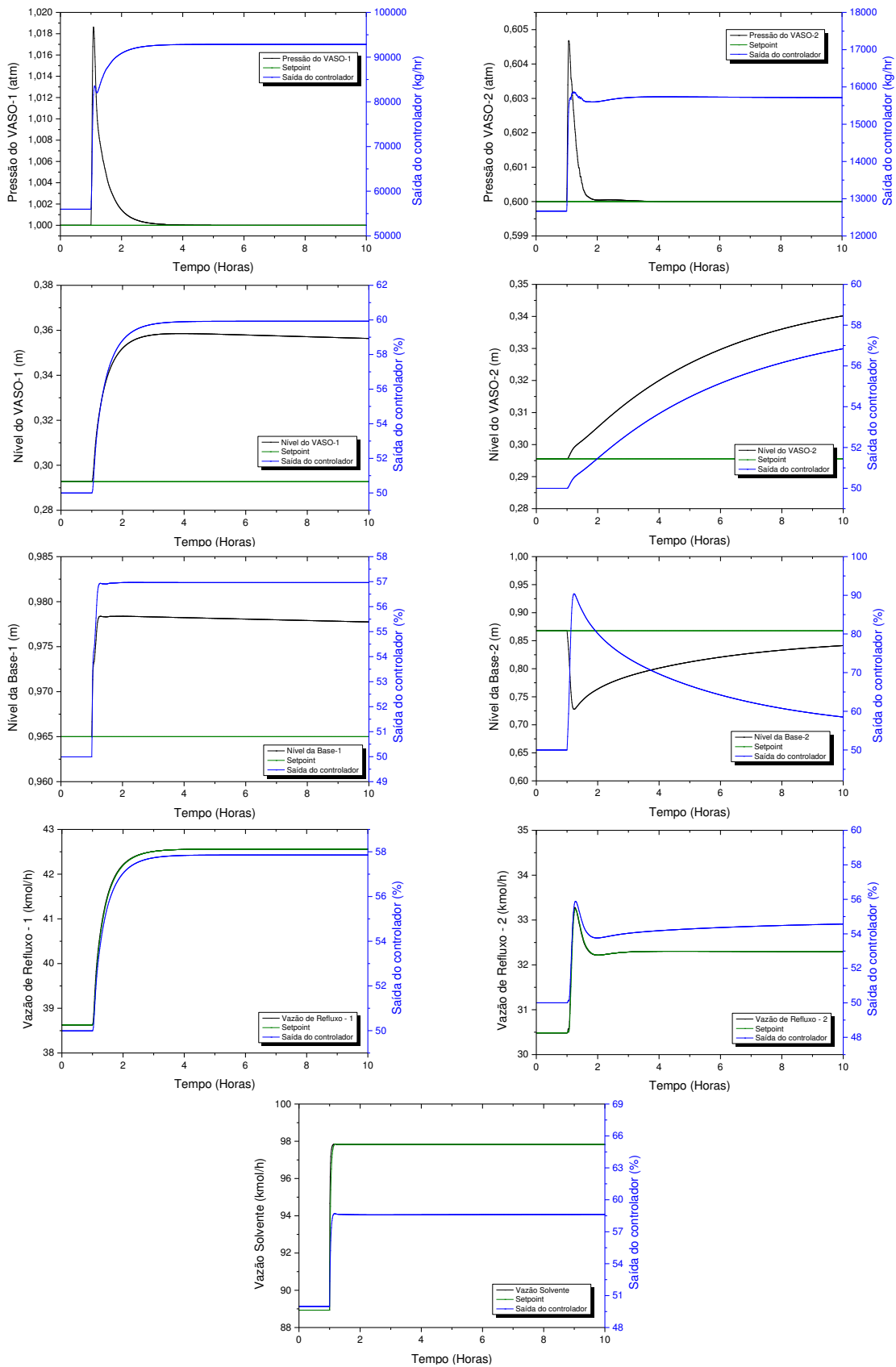


Figura A22. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

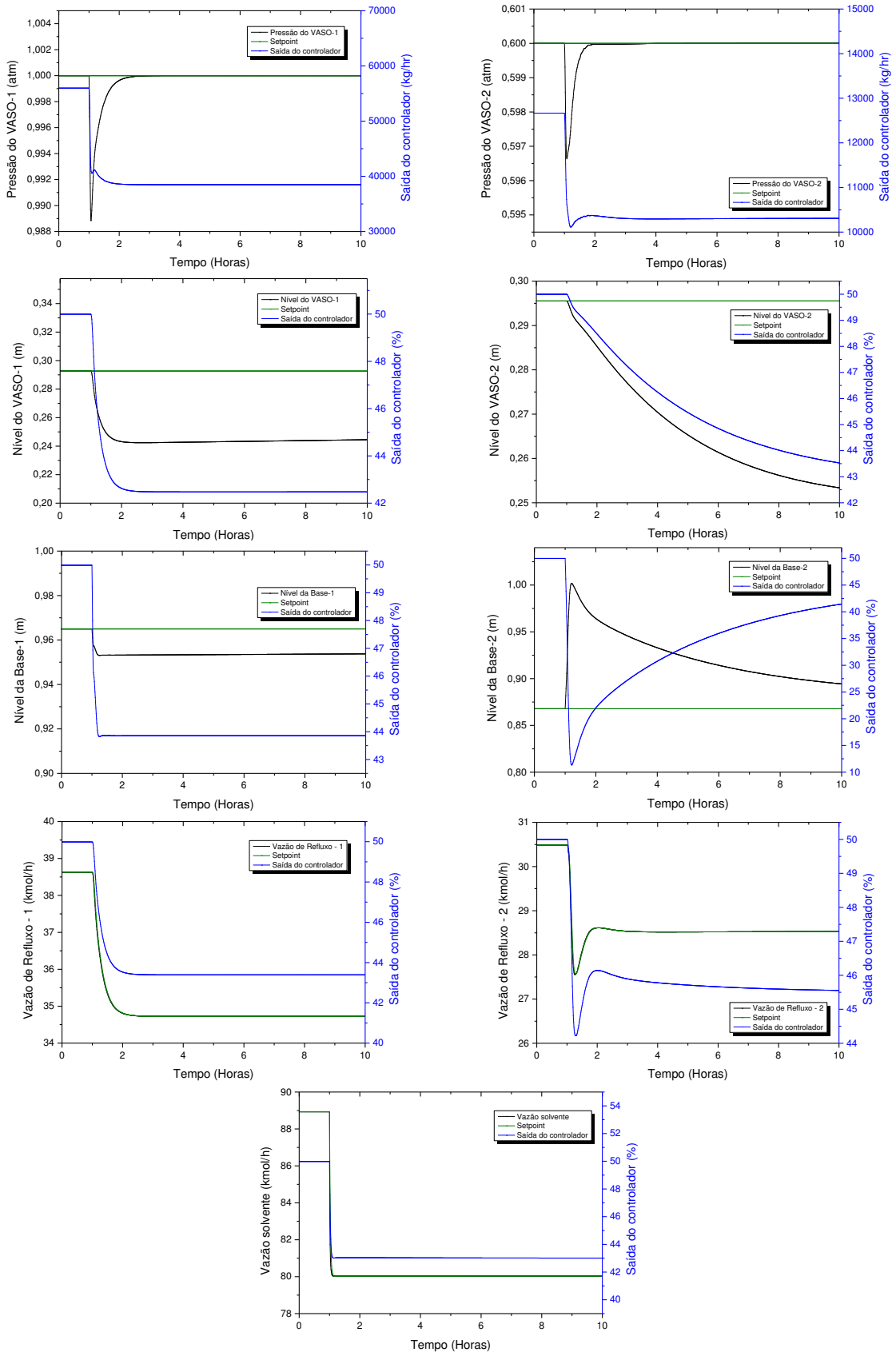


Figura A23. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

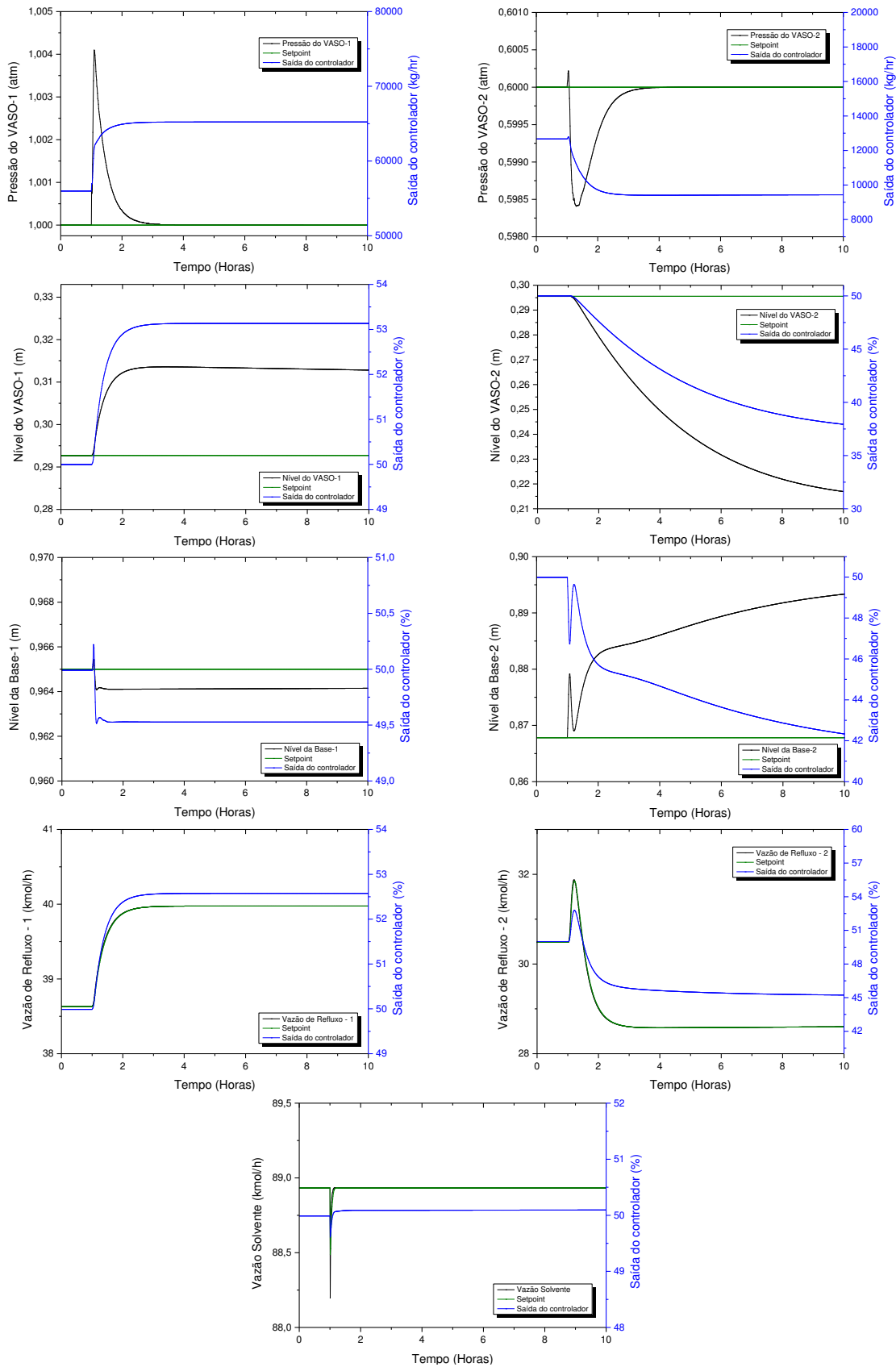


Figura A24. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

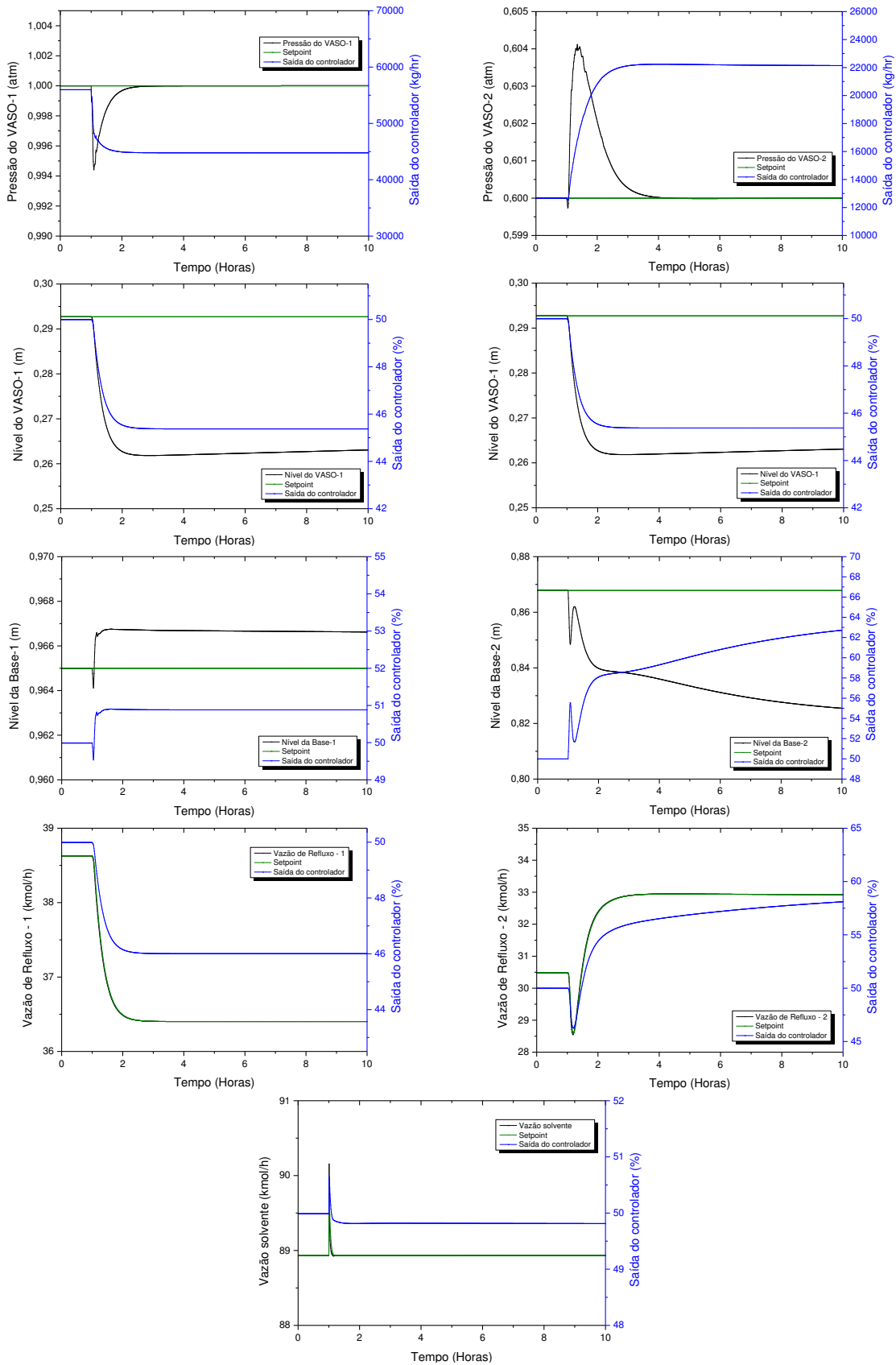


Figura A25. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, corrente de *by-pass* e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

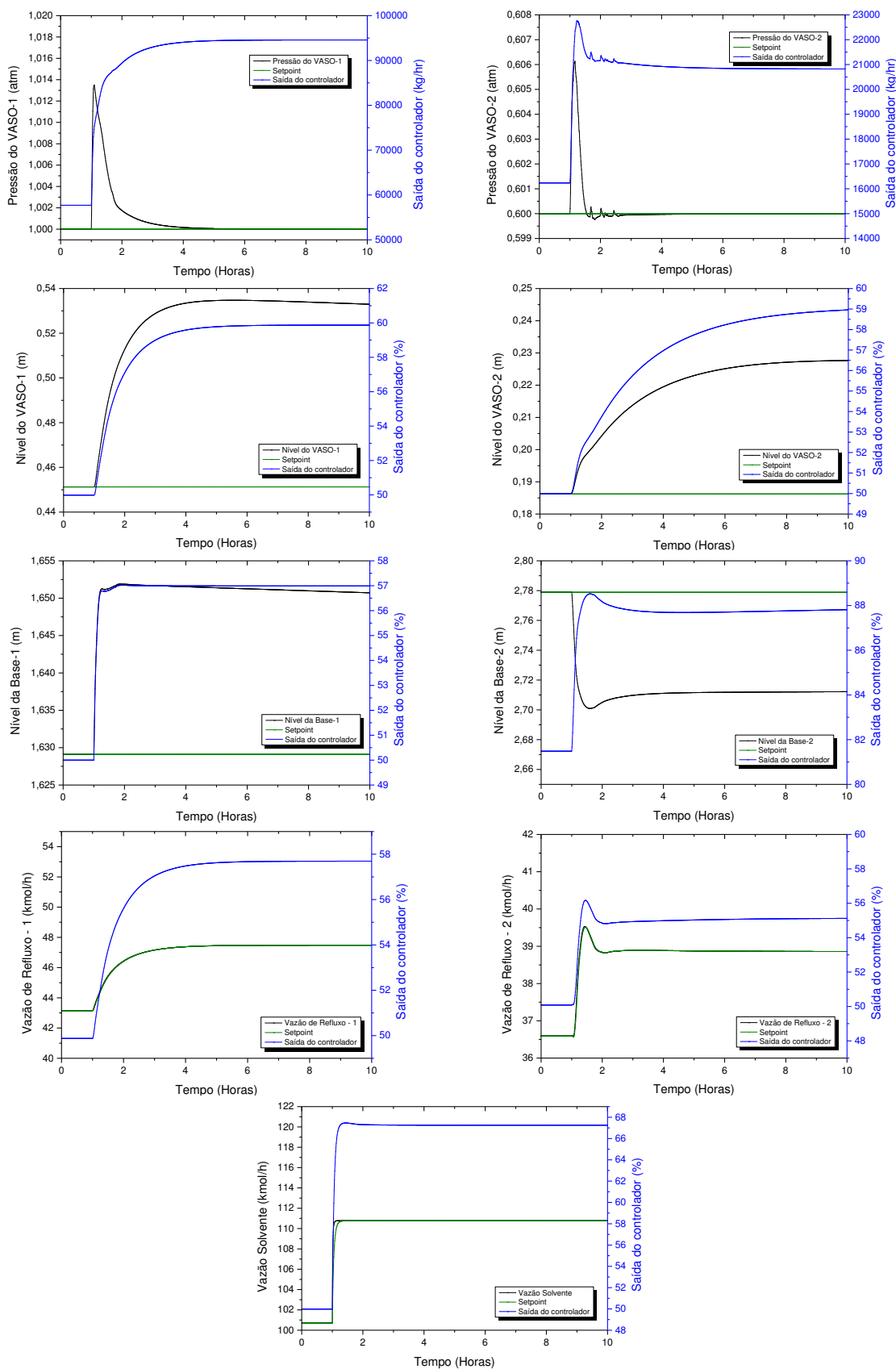


Figura A26. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, corrente de *by-pass* e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

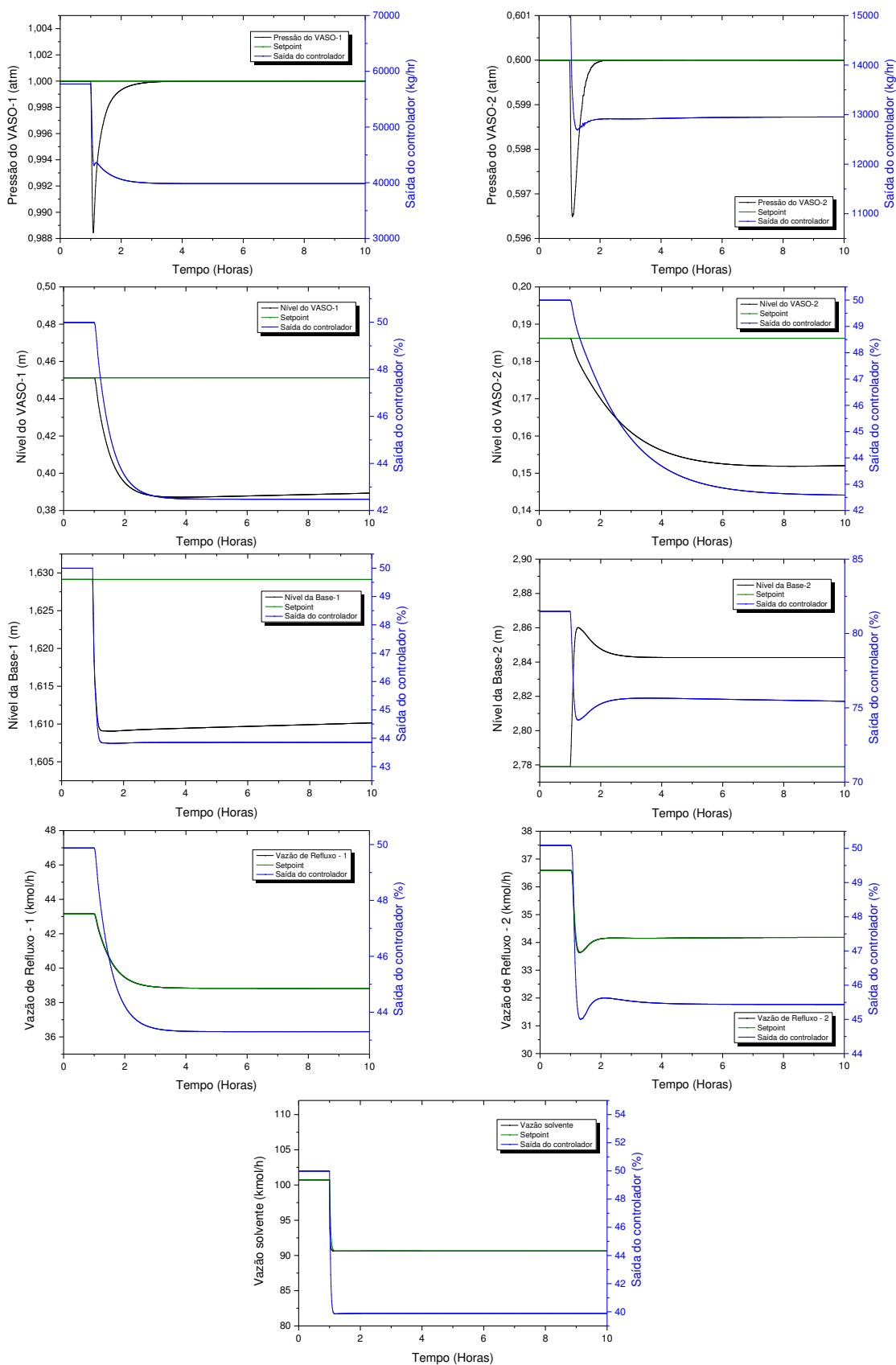


Figura A27. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, corrente de *by-pass* e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

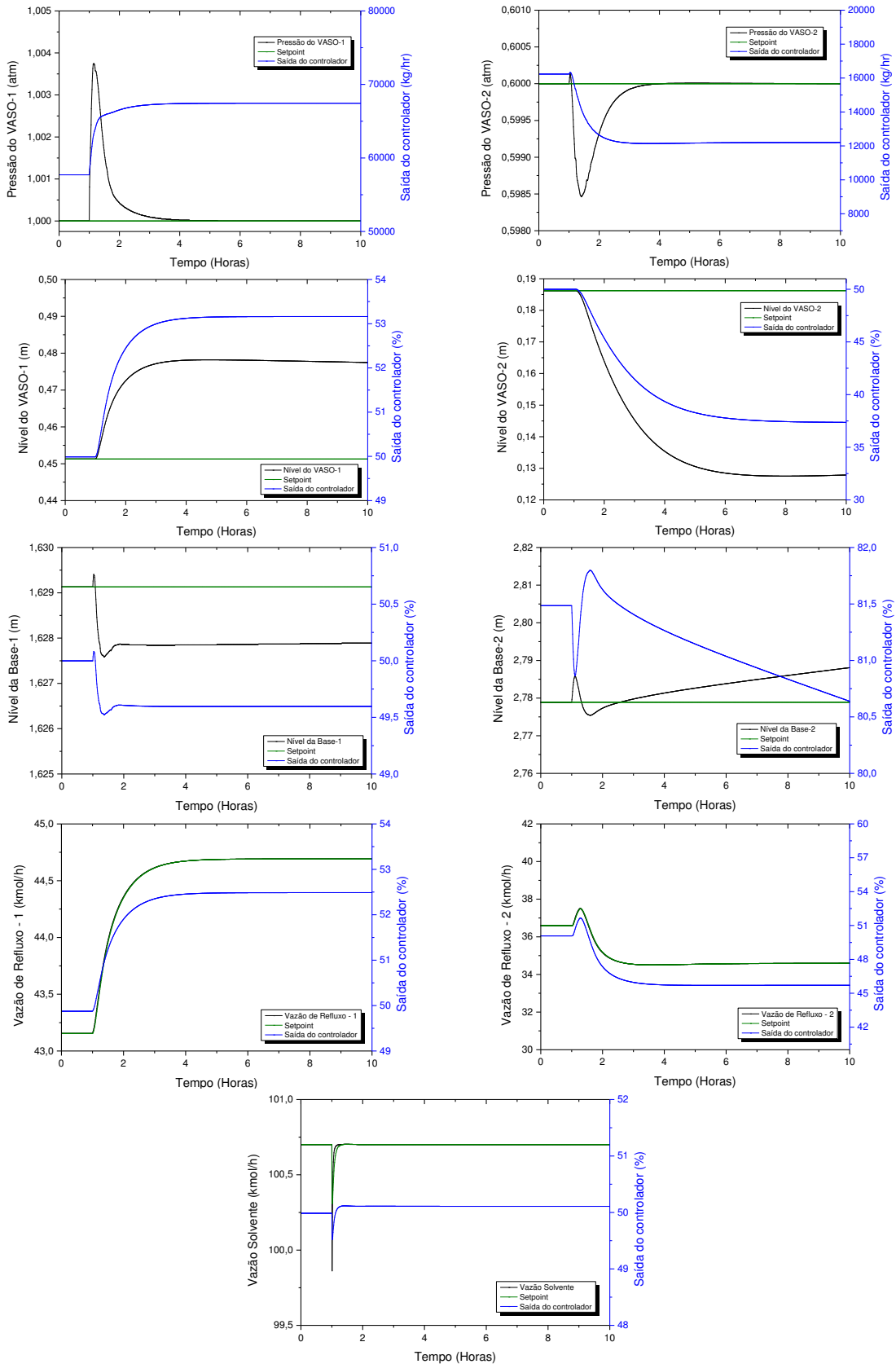


Figura A28. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, corrente de *by-pass* e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,9% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

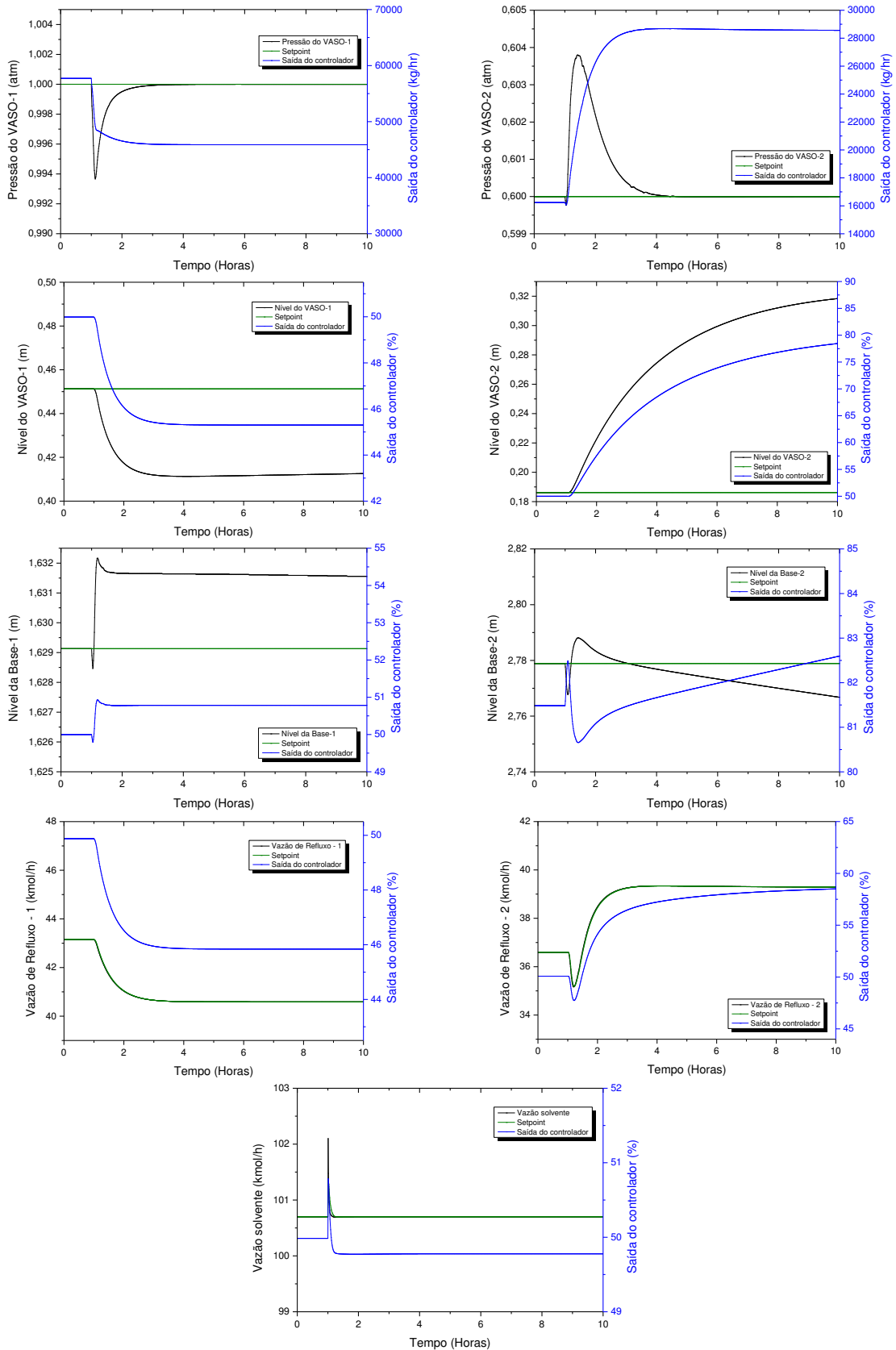


Figura A29. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, *by-pass*, controle dual e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio de +10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

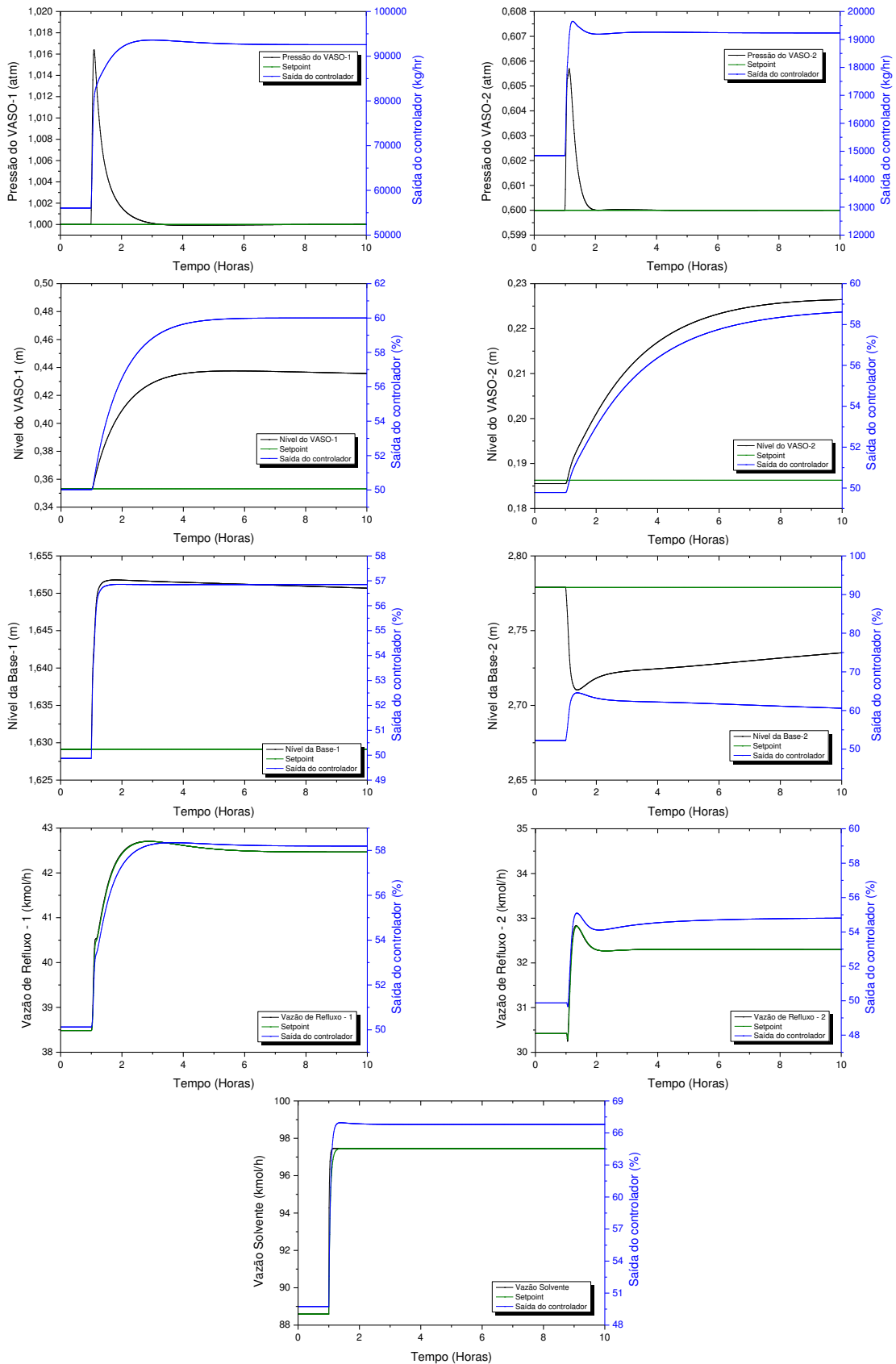


Figura A30. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, *by-pass*, controle dual e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio de -10% na vazão de alimentação da mistura azeotrópica.

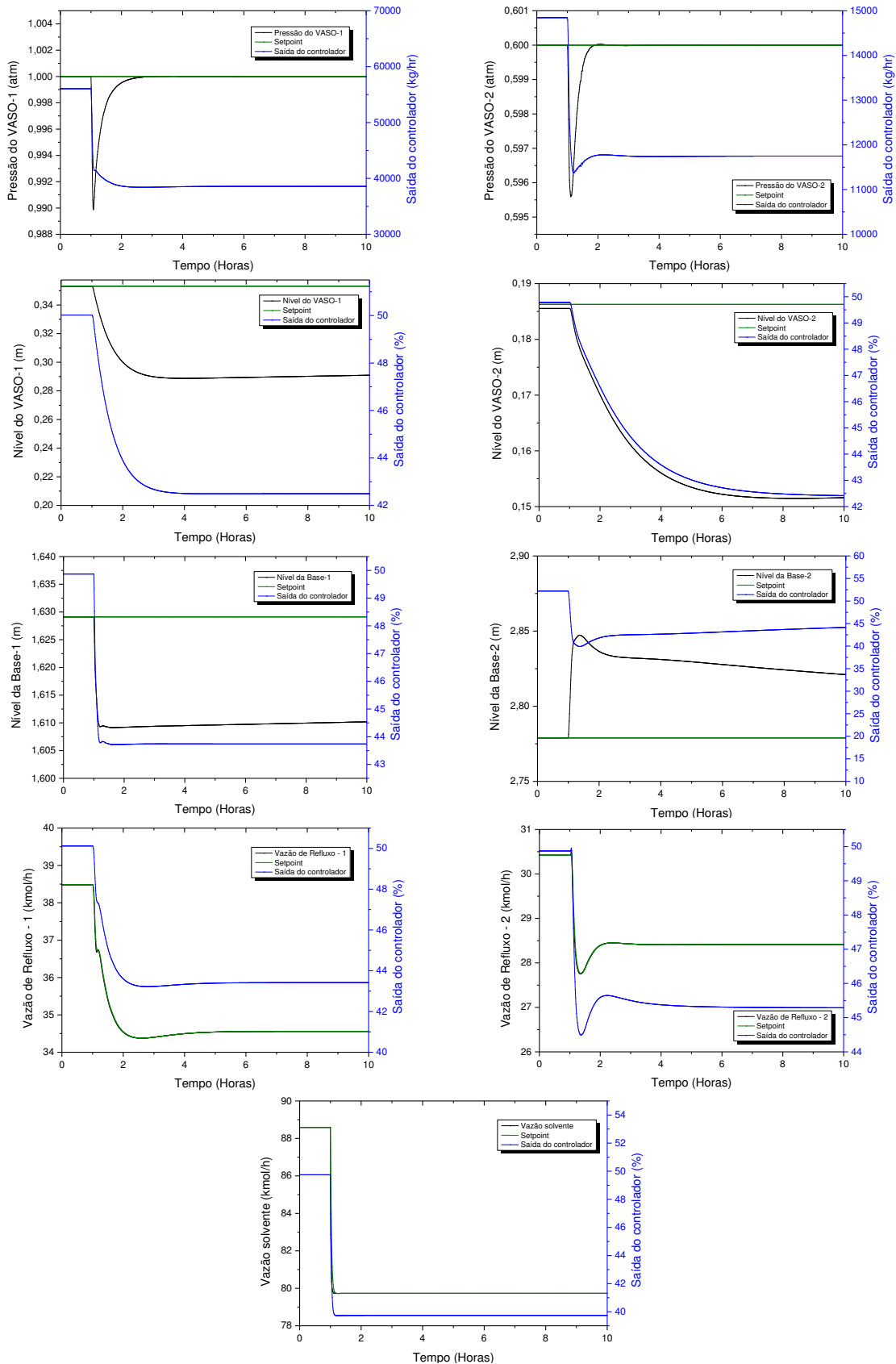


Figura A31. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, *by-pass*, controle dual e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio na composição (0,88 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.

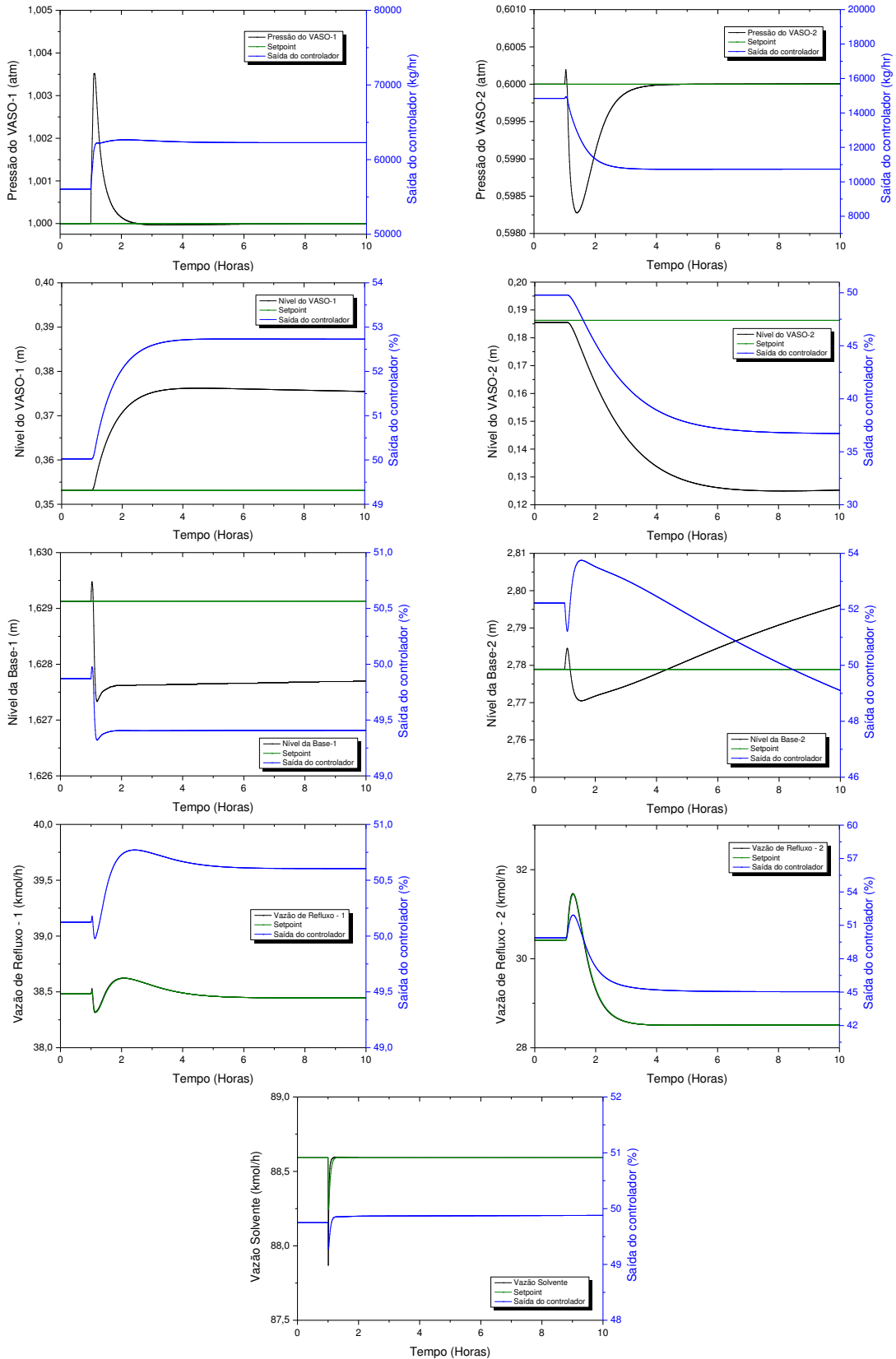
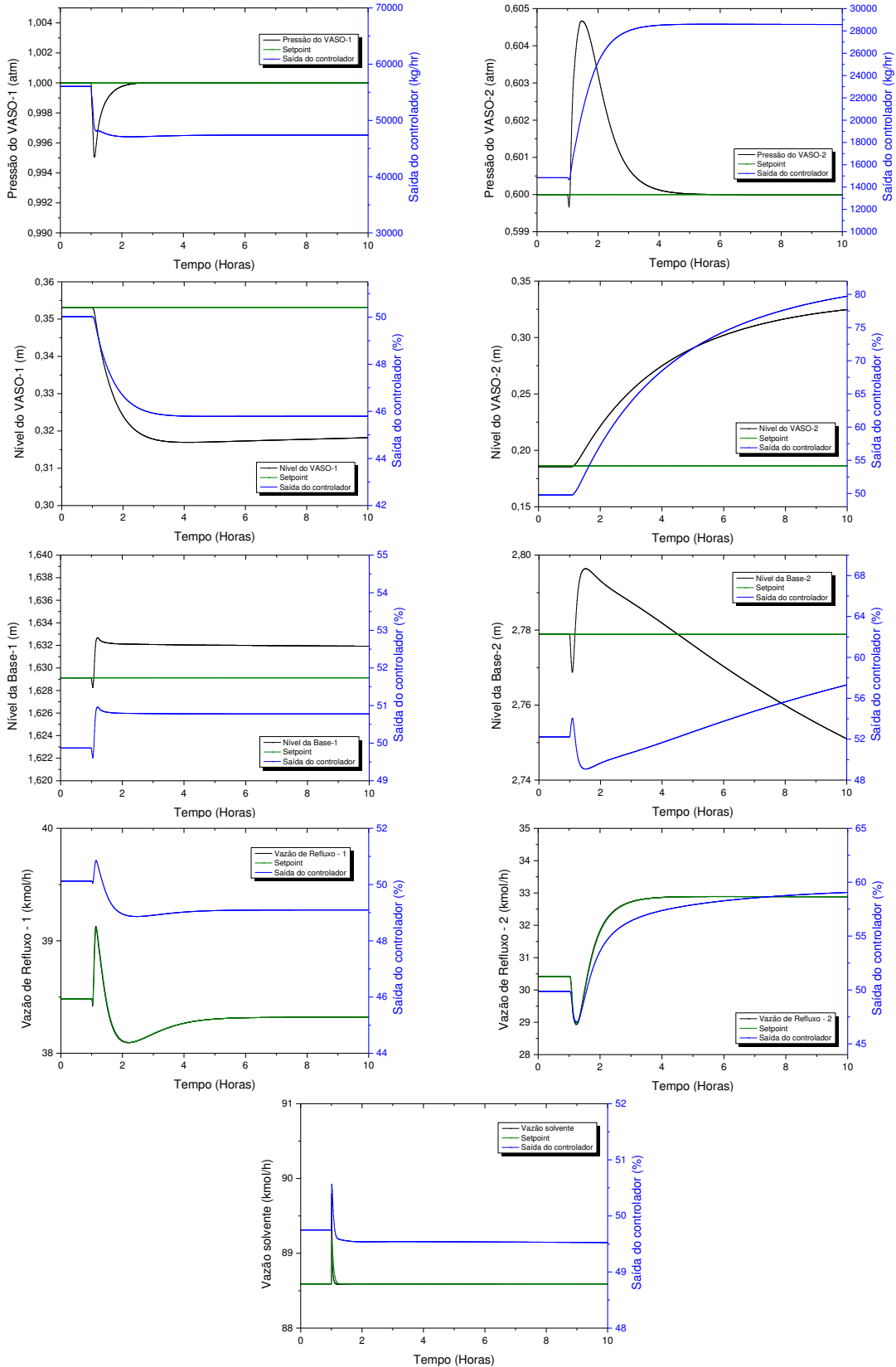


Figura A32. Respostas dinâmicas, em malha fechada, das variáveis controladas do fluxograma com integração térmica, *by-pass*, controle dual e 70% em teor de solvente, para obtenção de etanol anidro com 99,5% molar, diante distúrbio na composição (0,80 etanol) de alimentação da mistura azeotrópica.



Apêndice B

Control of an Extractive Distillation Column with Thermal Integration

W. B. Ramos, M. F. Figueirêdo, K. D. Brito, R. P. Brito

*Federal University of Campina Grande – Chemical Engineering Department, Av. Aprício Veloso 882
Bodocongó, Campina Grande – PB 58109-970, Brazil*

Abstract

Knowing the importance and necessity of the existence of a control system in chemical processes, this paper aims to investigate the control performance of an extractive column with thermal integration facing common process disturbances. The dehydration of ethanol using ethylene glycol as a solvent was used as a case study. The extractive column was simulated in steady and dynamic states using the commercial software Aspen Plus® and Aspen Plus Dynamics®, in which it was used a more rigorous model with decoupled condenser and reflux vessel. The technique of control by inference was adopted to control the overhead product composition. The results showed that it is possible to maintain the composition of ethanol near specification using a simple control structure, although the thermal integration lead to deviations in the solvent feed temperature of about 5 degrees, when disturbances in the azeotropic mixture feed flow rate are applied.

Keywords: Extractive distillation, Thermal Integration, Ethanol Dehydration, Control.

1. Introduction

The efforts to reduce energy consumption in industrial plants that result in optimization studies has led some researchers to propose changes in both operating conditions and equipment design, especially in distillation columns, for being one of the equipments that have high energy consumption in a plant. Figueiredo et al. (2015) proposed a thermal integration in the extractive distillation system to produce anhydrous ethanol using ethylene glycol as solvent, in which the energy of the bottom stream of the recovery column is used to preheat the ethanol/water mixture feed stream in the extractive column through a heat exchanger. This heat integration has led to a reduction of approximately 18% in specific energy consumption.

Due to these changes, often it is necessary to make changes in the control system. Recent works on control of extractive distillation systems (Luyben, 2008; Gil et al., 2012; Fan et al., 2013; Hosgor et al., 2014) have, apart from regulatory control, control loops that keep fixed the reflux ratio and the ratio between the solvent feed rate and azeotropic mixture feed rate, in addition to temperature control of a predetermined stage of the column. This control setting has proved effective in controlling the composition of the distillate stream, however, the extractive distillation systems from the works found in the literature do not have thermal integration.

2. Problem Definition

According to some studies in the literature about extractive distillation systems, the solvent feed temperature must have a value lower than the top temperature of the extractive column in order to avoid contamination of the top product with the intermediate component (Knight and Doherty, 1989; Doherty and Malone, 2001), therefore it is necessary the use of a cooler to cool the recycle stream. It was observed that the thermal integration proposed by Figueiredo et al. (2015) in the extractive distillation system (Figure 1a) leads to a change in the solvent feed temperature of approximately ± 5 K when disturbances of $\pm 10\%$ occurs in the feed flow rate, as shown in Figure 1b.

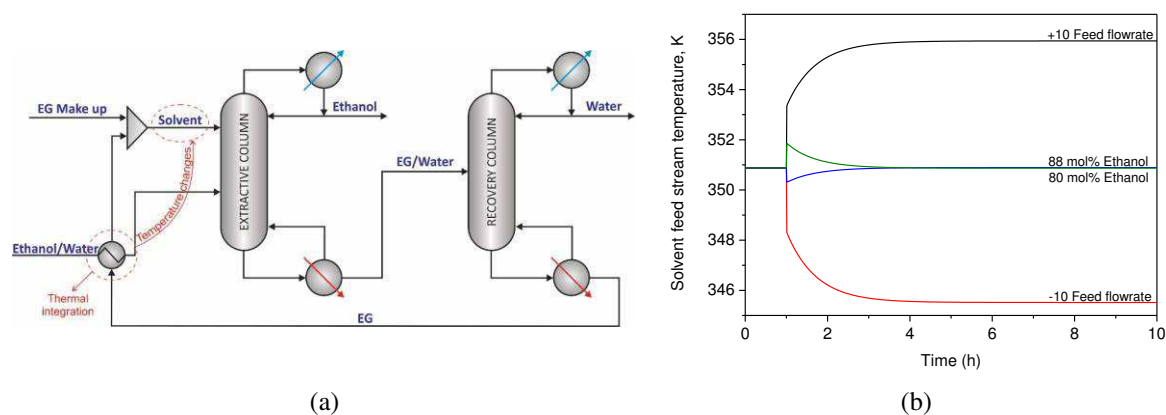


Figure 1. Flowsheet with thermal integration (a) and dynamic response of the solvent feed temperature to disturbances in the column feed flowrate and composition (b).

This change in temperature affects the control of the composition in the distillate stream of the column, wherein the composition control is performed by inference, that is, through the temperature control of the stage that is most sensitive to changes of the heat duty of the reboiler. Figure 2 shows a comparison of the dynamic responses for the extraction column without (Figure 2a) and with (Figure 2b) thermal integration with disturbances in the feed flow rate (Figure 2c) and composition (Figure 2d) in which was used the same control system, but with the addition of a temperature controller (TC) in the column without heat integration, required to maintain constant the temperature of the solvent feeding column (Gil et al., 2012; Fan et al., 2013). It can be seen that the offset is higher in the column with heat integration. Thus, this paper aims to propose changes in the control structure (Figure 2b) that result in reducing the offset presented in ethanol composition in the distillate when there are disturbances in the feed stream.

3. Modeling and Simulation

For this study, only the extractive column was simulated, since the objective is to evaluate the dynamic response in the composition of the product of interest, anhydrous ethanol. The main design and operational condition data of the extractive column (based on Figueiredo et al. 2015) are shown in Table 1.

The column was simulated with Aspen Plus® commercial software, in which the reflux vessel and condenser were simulated in a decoupled way, in order to have a more realistic simulation. The column is fed by two streams, one with the azeotropic mixture of ethanol and water with molar composition of 85% ethanol and the other with pure ethylene glycol.

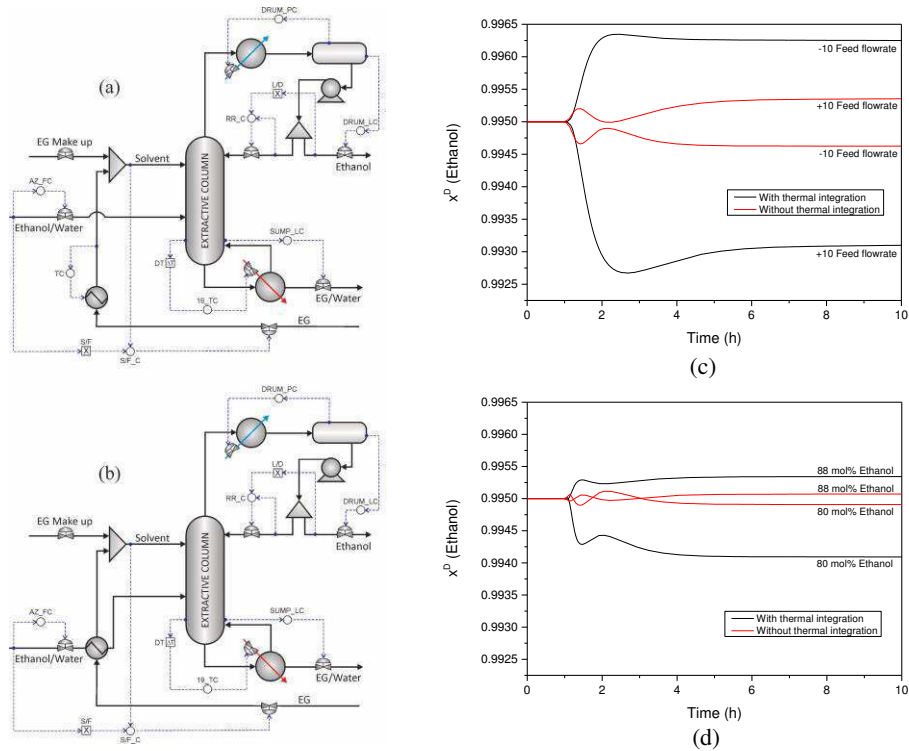


Figure 2. Extractive column without thermal integration (a), extractive column with thermal integration (b), dynamic responses to disturbances in the azeotrope feed flowrate (c) and dynamic responses to disturbances in the azeotrope feed composition (d).

Table 1. Operating and design data and dimensions of the column.

Parameter	Value	Parameter	Value
Number of stages	22	Azeotrope feed flowrate,	100.0
Solvent feed stage	4	Azeot. feed temp. before heater,	313.15
Azeotropic feed stage	18	Reflux ratio	0.476
Solvent feed flowrate,	96.37	Top pressure, atm	1.0
Solvent feed temperature,	350.87	Reboiler duty, kW	1423.5
Diameter, m	0.83	Reflux vessel length, m	2.50
Reflux vessel diameter, m	1.50	Sump height, m	2.84

The reflux vessel dimensions and height of the column sump level were calculated by the method proposed by Luyben (2006) for a 5 minutes hold-up. The column diameter was calculated using the tray sizing tool from Aspen Plus®. The values obtained are also shown in Table 1. Then, the column was exported to Aspen Plus Dynamics® in the pressure driven mode, where the control loops have been implemented and the dynamic study was performed.

4. Control

Initially, the regulatory control was implemented in Aspen Plus Dynamics®, in which the reflux vessel level is controlled by manipulating the distillate flow rate, the column sump level is controlled by manipulating the bottom flow rate and the column top pressure is controlled by manipulating the condenser coolant flow rate. The level controllers are Proportional only, with $K_c = 2$ for the reflux drum level and $K_c = 10$ for the sump level (Luyben, 2002). The pressure controller is Proportional-Integral

with $K_c = 20$ and $\tau_I = 12$ min (Aspen Dynamics default values). The flow controllers are Proportional-Integral with $K_c = 0.5$ and $\tau_I = 0.3$ min and the filter time constant $F = 0.1$ min (Luyben, 2002).

Two criteria were used to determine the best stage to have its temperature controlled: the stage that has the highest slope in the temperature profile, as well as the stage with the highest sensitivity to changes in heat duty. Stage 19 is the most suitable to have its temperature controlled. The temperature controller parameters were tuned using the Tyreus-Luyben method (Tyreus and Luyben, 1992). The results are shown in Table 3. A dead time block was inserted before the temperature controllers with dead time of 1 minute. The ratio between the solvent feed flowrate and azeotropic mixture feed flowrate (S/F) is kept constant by using a multiplier together with a controller in cascade. A flow controller was added to the azeotropic feed stream in order to apply feed flowrate disturbances.

4.1. Dynamic simulations

In order to reduce the degree of influence of the solvent temperature variation on the top product control when there are disturbances, it was decided to test a configuration with dual temperature control, in which another stage, near the top of the column, was selected to have its temperature controlled by manipulating the reflux ratio. To determine which stage next to the top would have its temperature controlled, it was used the same criteria used to determine the stage close to the bottom, this time, by applying variations of $\pm 0.1\%$ in the reflux ratio. The 12th stage showed the greatest variation in temperature. The controller parameters of the stage next to the top have also been tuned by Tyreus-Luyben method. The results are shown in Table 3. Figure 3 shows the same distillation column with two control structures that were compared. The structure (2) is the one with the dual temperature control and the structure (1) is the same as shown in Figure 2b.

Table 3. Temperature controller parameters.

Parameter	Stage 19	Stage 12
Controlled variable	$T_{19} = 373.5$	$T_{13} = 372.7$
Manipulated	Reboiler vapor	Reflux ratio
K_c	1.02	2.56
τ_I	4.28	19.80

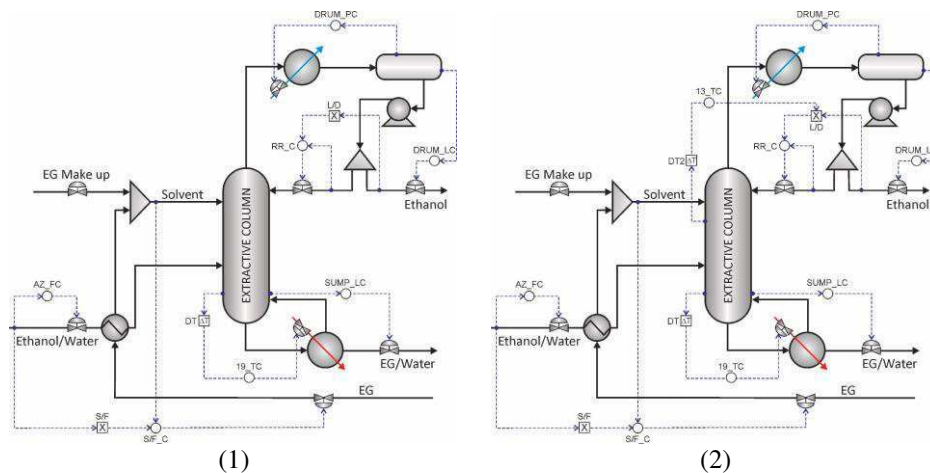


Figure 3. Control strategies: single temperature control (1) and dual temperature control (2).

4.2. Results

To evaluate the control strategies, disturbances were applied to the feed flow rate and composition of the azeotropic mixture feed stream (Ethanol / Water). The flow rate was changed within

$\pm 10\%$ by changing the setpoint of the AZ_FC controller and the molar composition of ethanol was changed from 0.85 to 0.80 and 0.88. All disturbances were applied at the time equal to one hour. Figure 4 shows the dynamic responses.

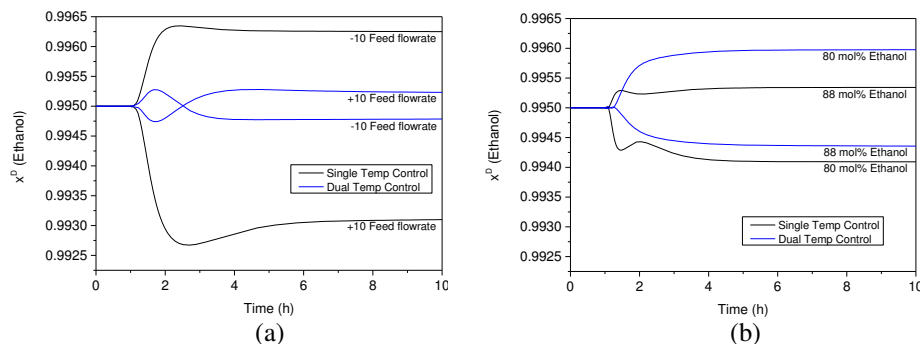


Figure 4. Dynamic responses to disturbances in the azeotropic feed flowrate (a) and azeotropic feed composition (b).

The results show that the use of dual temperature control can be a solution to compensate the effect caused by the temperature change of the solvent when disturbances occur in the feed flow rate. Although there is no change in the temperature of the solvent when there are disturbances in the composition, the dual control also provided an improvement in control, as it can be seen in Figure 4b, with respect to deviations below the setpoint, however, the offset is still higher compared to the dynamic response of the column without heat integration (Figure 2d). Therefore, it can be concluded that not only is the change in temperature of the solvent feed stream responsible for the contamination at the top by the intermediate component. Observing the output conditions of the cold stream of the heat exchanger used in the thermal integration, it was noted that part of the fluid vaporizes and this fact can also cause contamination on the top product.

5. Conclusions

By evaluating and comparing the dynamic responses when facing disorders in the feed stream of an extractive column, it was observed that both, the temperature changes of the solvent that feeds the column as the vaporization of part of the ethanol and water mixture that also feeds the column, both caused due to the existence of a heat integration, may interfere in purity of the top product.

The dual temperature control proved to be a good alternative to compensate the effect caused by the presence of heat integration, especially when there are disturbances in the feed flow rate. However, for disturbances in the composition, the results were not very satisfactory when compared to the system without heat integration.

References

- Doherty, M. F. and Malone, M. F. (2001). *Conceptual design of distillation systems*. New York: Mc-Graw Hill.
- Fan, Z.; Zhang, X.; Cai, W.; Wang, F. (2013). Design and Control of Extraction Distillation for Dehydration of Tetrahydrofuran. *Chemical Engineering Technology*. v.36, p.829-839.
- Figueirêdo, M. F.; Brito, K.D.; Wagner, B. R.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. (2015). Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Process. *Separation Science and Technology*, v.50, p. 2238-2247.
- Gil, I. D.; Uyazán, A. M.; Aguilar, J. L.; Rodríguez, G; Caicedo, L. A. (2008). Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 01, p. 207 - 215.

Gil, I.D.; Gómez J. M. and Rodríguez, G. (2012). Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer, *Comput. Chem. Eng.*, 39, 129–142.

Hosgor, E.; Kucuk, T.; Oksal, I. N. and Kaymak, D. B. (2014). Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation. *Computers & Chemical Engineering*, 67, 166-177.

Knight, J. R., & Doherty, M. F. (1989). Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 564-572.

Luyben, W. L. (2002). *Plantwide dynamic simulators in chemical processing and control*. New York: Marcel Dekker.

Luyben, W. L. (2006). *Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation*, John Wiley & Sons, New York.

Luyben, W. L. (2008). Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone–methanol separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(8), 2696–2707.

Tyreus, B. D. and Luyben, W. L. (1992). Tuning of PI controllers for integrator dead time processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 2625–2628.

Apêndice C

Effect of Solvent Content and Heat Integration on the Controllability of Extractive Distillation Process for Anhydrous Ethanol Production

*Wagner B. Ramos**, *Marcella F. Figueirêdo*, *Karoline D. Brito*, *Stefano Ciannella*, *Luis G. S. Vasconcelos* and *Romildo P. Brito*

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

Abstract

Considering that an analysis of both dynamic behavior and controllability of an extractive distillation process is important, and also taking into consideration the absence of studies in literature related to the influence of heat integration and solvent content on the controllability of this process, this work aims to investigate such aspects, or more specifically, investigate the dynamic responses in presence of feed disturbances when operating at high, medium and low solvent content. The production of anhydrous ethanol as the main product with ethylene-glycol as solvent was the case study in this work, and a control scheme based on recent studies was used to perform this study. It was verified that the solvent content in the extractive section has an influence on top product composition when feed flow rate and composition disturbances are introduced in the azeotropic mixture feed stream; the system with high solvent content presented the highest offsets. The results also showed that the presence of heat integration causes considerable changes in the temperature of the recycled solvent stream when disturbances occur in the system feed flow rate, affecting the purity of the top product. A modification in the control scheme was proposed for the system with high solvent content, significantly improving the control of ethanol purity. The new control scheme includes two temperature control loops in the extractive column and a temperature control loop in the recycled solvent stream, using a bypass stream around the heat exchanger. It was also verified

that the dimensions of the extractive column and reflux vessel are smaller when the system is configured to operate with a high solvent content.

Keywords – Extractive distillation; solvent content; ethanol dehydration; control strategies.

1. Introduction

Anhydrous ethyl alcohol is largely used in chemical industries as feedstock for ester and ether synthesis, solvent in ink manufacturing, cosmetics, fragrances, medication, and the food industry, among others.¹ Furthermore, anhydrous ethanol is mixed into gasoline, reducing air pollution and increasing the octane rating of gasoline.^{2,3}

A solution of ethanol and water constitute a minimum boiling azeotrope with 89% ethanol molar composition at atmospheric pressure and 351.3K. In order to properly use anhydrous ethanol as fuel (AEAF - anhydrous ethyl alcohol fuel), it is necessary that its molar composition stands at over 99.5 mol%, hence double phase formation is avoided when mixed with gasoline.⁴ Alcohol composition requirements for gasoline applications is over the azeotropic point, thus a regular distillation scheme cannot be successfully used in this situation; alternative options are azeotropic distillation, extractive distillation, adsorption through molecular sieves, pressure-swing distillation, pervaporation, liquid-liquid extraction or a combination of different techniques.⁵⁻⁷ Amongst other separation procedures, extractive distillation is still considered one of the most efficient when dealing with ethanol dehydration due to its low energy consumption in comparison with azeotropic distillation, and large-scale production capacity when compared with other techniques.^{1,3,7-10}

According to Bastidas et al.¹¹, Brazil and the United States, the largest ethanol manufacturers on a global scale, adopt azeotropic distillation with cyclohexane, extractive distillation with ethylene-glycol and adsorption through molecular sieves as the main methods of anhydrous alcohol production; these authors worked on investigations and a comparative analysis between such separation techniques, pointing out operation specifications for a basis of 300 cum/day of anhydrous ethanol. Results showed that extractive distillation is the most reliable technology in terms of operational and economic aspects.

Extractive distillation has been extensively investigated and according to Yuan et al.¹², the proper choice of solvent and optimization of operational specifications, in which methodologies may include computational simulations, graphical methods, sensitivity analysis, experimental

planning, heuristic and stochastic methods, as well as experimental validation, being essential to achieve viable design and operational conditions in an extractive distillation system.

The selection of an adequate control structure is as important as process optimization, having an enormous impact on extractive distillation performance, and thus on related economic issues. For the past few years, a decent number of works exploring dynamics and control of extractive distillation systems have been published.^{1,4,9,13-17}

Gil et al.¹ studied the design and control of an extractive distillation system for anhydrous ethanol production with glycerol as solvent, in which two control structures are proposed and tested, providing effective quality and production rate control. These authors decided to use glycerol as the solvent, arguing that such substance is low cost as it comes from a huge production rate in biodiesel plants. However, glycerol has a very high boiling point (563.15K) which requires columns to operate at vacuum conditions, consequently demanding a relevant capital investment (e.g. refrigeration costs at the top of the recovery column). In this sense, extractive distillation with ethylene-glycol as solvent is still an interesting alternative to promote ethanol/water separation.^{3,5,9,11,18-20}

2. Problem Statement

This work presents a conventional extractive distillation system for anhydrous ethanol production with ethylene-glycol as the solvent. According to the process flowsheet diagram (PFD) in Figure 1, the system is composed by two columns, in which the first is the extractive column with two feed inputs (azeotropic mixture and solvent), and the second is the recovery column, responsible for recovering the solvent and recycle it back to the first column.

Solvent flow rate and reflux ratio have the most significant impact on energy consumption among all other variables involved in an extractive distillation system.²¹ Figueirêdo et al.¹⁰ proposed a novel methodology for optimizing extractive distillation processes, which includes solvent content throughout the extractive section as the main analysis parameter; reflux ratio and solvent flow rate are simultaneously considered when evaluating the solvent content. According to the authors, weighting such a parameter allows for determining an interval of possible solutions, in which a global optimum point of operation necessarily exists amongst the existence of other local optima.

A heat exchanger was included as an azeotropic feed pre-heater, also working as a solvent recycle stream cooler, consequently avoiding the use of another cooler unit in the stream, and thereby reducing the specific energy consumption (SEC) by 17.9% and total annual cost (TAC)

by 21.9%.¹⁰ According to a subsequent study, the optimal system with the presence of thermal integration provides a specific energy consumption equivalent to that of thermally coupled extractive distillation sequences (TCEDS), and it can therefore be stated that the implementation of heat integration in an existing conventional extractive distillation system would be more attractive in terms of investment in the case of a retrofit than investing, for example, in constructing a thermally coupled extractive distillation sequence (TCEDS).²²

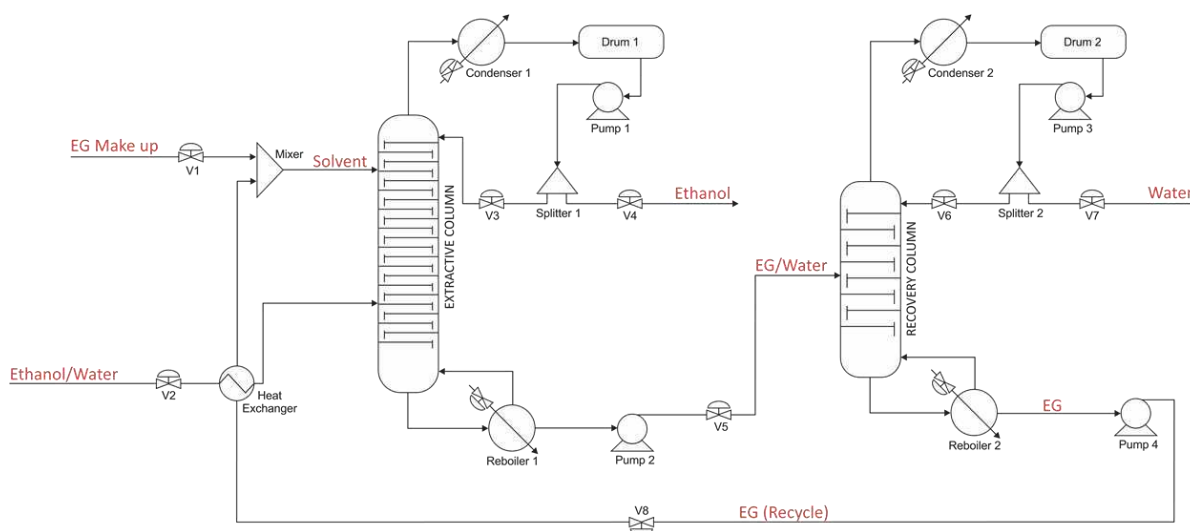


Figure 1. PFD for dehydration of ethanol with thermal integration implemented in Aspen Plus®.

However, ideal operating conditions would only be maintained if process dynamics were neglected and, in practical terms, distillation processes are subjected to disturbances and/or dynamic transitions. Consequently, the analysis of dynamic behaviour and process controllability in the extractive distillation area is of paramount importance for industrial applications.

Changes in operating conditions and industrial plant design are interesting when the objective is to reduce energy consumption. An important question is whether the existing control scheme will operate well with the new conditions, and this is the question that this study aims to answer.

Given that in addition to the heat integration, the solvent content in the extractive column is an important parameter in determining operating conditions that represent lower energy consumption, and by verifying that the cited studies on control of extractive distillation systems do not address the problem of solvent content together with thermal integration in the controllability of the system, this work proposes to investigate such aspects.

The solvent content values considered for this study were based on the work of Figueiredo et al.¹⁰ Thus, the system was simulated with 30 mol% solvent content, which corresponds to the minimum amount of solvent for the separation to occur, and 70 mol% solvent content, which is the global optimum point for operational costs. However, considering the large difference in system behavior for operation with these two solvent content values, the results for 50 mol% content were also included. Furthermore, it will be shown that depending on solvent content, disturbances in the azeotropic feed flow rate causes great variation in the temperature of solvent feed stream and, consequently, in the anhydrous ethanol purity.

3. Steady State

The PFD presented in Figure 1 was implemented with Aspen Plus[®], using the *RadFrac* routine for both distillation columns, with a fixed Murphree efficiency of 85%. Based on Luyben²³, condensers and reflux vessels were decoupled from the columns in order to obtain a more rigorous and realistic model. These condensers and reflux vessels were simulated with *Heater* and *Flash2* routines, respectively; moreover, total condensation was assumed in every reflux drum by setting null vapour fraction, leading to no vapour production in each section.

Phase equilibrium (VLE) was represented through a γ - ϕ approach with NRTL model for activity coefficient calculations (γ) and Redlich-Kwong equation of state for calculating fugacity values.¹⁹ Extractive and recovery tower top pressures were maintained at 1.0 and 0.6 bar, with pressure drops of 0.2 and 0.1 bar throughout all columns, respectively.

Pure ethylene-glycol at 353.15 K is fed close to the top of the extractive column (stage 4, counting from top to bottom, and excluding the condenser); ethanol/water mixture is fed on stage 18 at a rate of 100 kmol/h, 313.15 K (value considered before thermal integration) and 85% ethanol molar composition. Distillate product from the extractive column is practically pure ethyl alcohol, and the bottom product is essentially a water/ethylene-glycol binary mixture, which is then separated in a recovery column with 10 stages; almost pure water is obtained from the distillate product from the recovery column and pure ethylene-glycol at the bottom, which is recycled back to the extractive column. In spite of a small portion of solvent being lost at the top of both columns during the process, an ethylene-glycol make-up stream must be included in the system.

As previously mentioned, in order to analyze the dynamic behaviour and process controllability considering different solvent liquid compositions, this work explores three distinct ethylene-glycol contents, producing ethanol with 99.5 mol% purity.

Figure 2 shows the ethylene-glycol composition profiles in the liquid phase of the extractive column where it is possible to see the contents of 30, 50 and 70 mol% of ethylene-glycol in the extractive section.

The *Design Spec* tool from Aspen Plus[®] was used to set top and bottom product specifications for both columns, as well as solvent content in liquid phase in the extractive column. The manipulated variables for the extractive column were boil-up ratio, reflux flow rate and solvent feed flow rate; for the recovery column, the manipulated variables were boil-up ratio and reflux flow rate. Project data for both columns, as well as manipulated variables values determined by the *Design Spec* tool to set the desired specifications, are shown in Table 1.

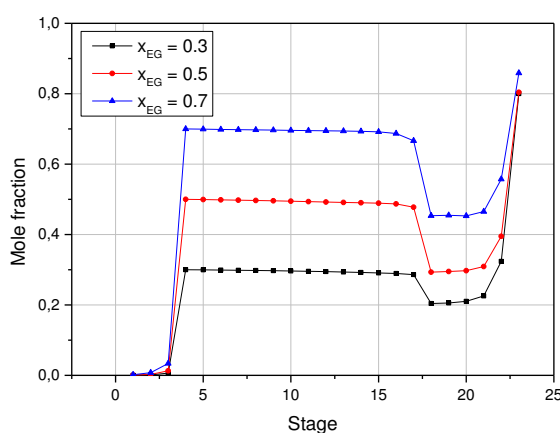


Figure 2. Ethylene-glycol liquid phase composition profiles in the extractive column.

Table 1. Extractive and recovery columns specification data.

	30 mol% EG content		50 mol% EG content		70 mol% EG content	
	Extractive	Recovery	Extractive	Recovery	Extractive	Recovery
Number of stages	24	10	24	10	24	10
Solvent flow rate, kmol/h	58.45	-	59.92	-	88.94	-
Reflux flow rate, kmol/h	155.48	22.18	67.21	22.76	38.64	35.03
Azeotrope feed stage	18	-	18	-	18	-
Solvent feed stage	4	-	4	-	4	-
Feed stage	-	5	-	5	-	5
Molar boil-up ratio	2.78	0.56	1.72	0.56	0.93	0.48
Distillate flow rate, kmol/hr	85.42	14.60	85.42	14.61	85.41	14.61
SEC, kW/kmol	37.09		26.00		24.03	

The solvent content is the result from the combination of a solvent flowrate value and a reflux flowrate value. According to Table 1, for operation at 30% content, the solvent flowrate has very low value, while the reflux flowrate is too high; and the high value for the reflux flowrate results in high energy consumption in the reboiler. The opposite occurs for the operation at 70%.

As a means to close the mass balance of ethylene-glycol, the *Calculator* tool featured in Aspen Plus[®] using FORTRAN code was used with the objective of specifying make-up flow rate as the summation of lost portions of solvent at the extractive and recovery towers top streams.

The column diameters were calculated using the *Tray Sizing* tool from Aspen Plus[®], while length and diameter of reflux vessels and sump height were calculated using the methodology proposed by Luyben²⁴, for a 5-minute hold-up. During dynamic simulations, it was observed that some liquid amount was vented out of the reflux vessels of both columns, thus the values of diameter and length had to be calculated for a 20-minute hold-up in order to eliminate this problem; Table 2 presents these results.

Table 2. Columns and reflux vessels' physical dimensions.

	30 mol% EG content		50 mol% EG content		70 mol% EG content	
	Extractive	Recovery	Extractive	Recovery	Extractive	Recovery
Column diameter (m)	1.16	0.52	0.91	0.53	0.82	0.60
Reflux vessel length (m)	2.95	1.10	2.53	1.1	2.36	0.58
Reflux vessel diameter (m)	1.47	0.53	1.26	0.53	1.18	1.17
Sump height (m)	0.72	2.31	0.93	2.26	1.34	2.50
Reflux vessel volume (m ³)	5.00	0.24	3.18	0.24	2.58	0.32

4. Dynamics and Control

The steady state simulations were exported to Aspen Plus Dynamics[®] with equipment dimensions properly specified (Table 2) and using the pressure-driven mode. Pump head and valve pressure drops were specified as a way to provide fair rangeability, in such a manner that a 20% transfer rate increase can be manipulated with no valve saturation. Figure 3 shows the basic control structure used for the water/ethanol/ethylene-glycol system for all cases. The

implemented control strategy was established following the proposed strategies presented in literature:^{1,14,25,26}

- (1) Extractive column sump liquid level is controlled by manipulating bottom flow rate;
- (2) Top pressure is controlled by manipulating the condenser heat duty for both columns;
- (3) Recovery column sump liquid level is controlled through make-up flow rate manipulation as suggested by Luyben²⁵ for a variety of extractive distillation systems, and Gil et al.¹ for ethanol/water separation;
- (4) Reflux vessel liquid level is controlled by distillate flow rate manipulation for both columns;
- (5) Based on previous works, reflux ratio was maintained constant for both columns;^{1,25,27}
- (6) The ratio between solvent and azeotropic feed flow rates (S/F) was kept constant through the use of a multiplier block combined with a cascade controller;
- (7) Temperature control in the extractive column is performed through manipulation of steam flow rate in the reboiler;
- (8) Temperature control in the recovery column is performed through manipulation of the ratio between reboiler steam flow and feed flow rate (QR2/F2), for the stage close to the base, and reflux ratio for the stage at the top section of the column;
- (9) A flow rate controller was added in the azeotropic feed stream to introduce mass flow rate disturbances.

Slope criteria was applied in order to determine the best stage to have the temperature controlled, which consists in selecting the tray where considerable temperature variations from tray to tray exist, as well as the sensitivity criterion considering reboiler duty and reflux flow rate changes.²⁸ In this sense, sensitivity analysis was done by changing the reboiler vapour flow $\pm 0.1\%$ in the extractive and recovery columns; changes of $\pm 0.1\%$ in reflux flow rate in the recovery column were also introduced. Such analysis was carried out in steady-state condition, keeping all the other variables constant. According to the results, the stage 20 temperature of the extractive column is indicated to be controlled for all cases.

The results for the recovery column were the same for all cases, in which the temperature profiles show the largest slopes in stages 2 and 3, and the most considerable gain in stage 5 for changes in the reboiler duty. However, it was decided to control the temperature of stage 6 instead of stage 5, as stage 5 is the feed stage.

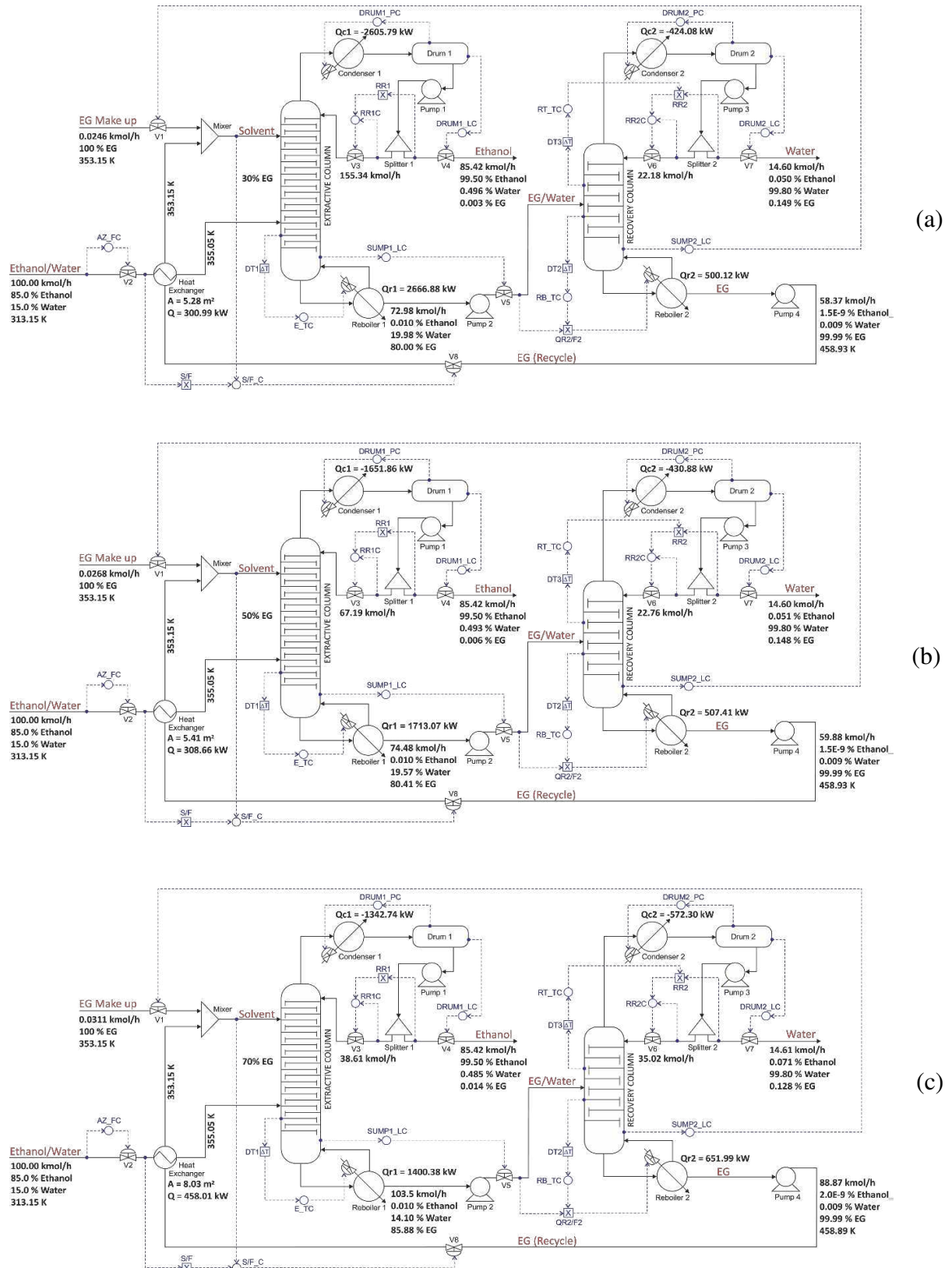


Figure 3. Control configuration of PFD for the extractive distillation system with thermal integration for anhydrous ethanol production: (a) 30, (b) 50, and (c) 70% content.

The reflux ratio effect in the recovery column has a higher gain than the one from the reboiler, thus another temperature controller was added in the recovery column, but now manipulating the reflux ratio to control the temperature of stage 3. The ratio QR_2/F_2 was chosen as the manipulated variable to control the temperature of stage 5 due to its capability of reducing transient deviations at the bottom product purity levels.^{27,28,29}

Level controllers are only proportional with $K_c = 2$ for reflux vessels and $K_c = 10$ for sump level.^{1,30} Pressure controllers are proportional-integral with $K_c = 20$ and $\tau_I = 12$ min (Aspen Plus Dynamics[®] default values), which proved to be efficient for pressure control.^{1,26} Flow rate controllers are proportional-integral with $K_c = 0.5$ and $\tau_I = 0.3$ min with a filter time constant of 0.1 min.³⁰ The temperature controllers were tuned using the Ziegler-Nichols method.³¹ A dead-time block with 1 min delay was added before every temperature controller. The obtained results are summarized in Table 3.

Table 3. Temperature controller parameters.

		Controller	Controlled variable (K)	Manipulated variable	K_c	τ_I (min)
30 mol%	EG content	Extractive column	$T_{20} = 367.32$	$Q_{R,1}$ (kg/hr)	1.571	3.5
		Recovery column	$T_3 = 376.60$	R_2	3.644	5.0
		Recovery column	$T_6 = 450.34$	$Q_{R,2}/F_2$	6.238	3.0
50 mol%	EG content	Extractive column	$T_{20} = 371.93$	$Q_{R,1}$ (kg/hr)	1.408	4.0
		Recovery column	$T_3 = 376.47$	R_2	3.326	5.5
		Recovery column	$T_6 = 450.46$	$Q_{R,2}/F_2$	6.801	3.0
70 mol%	EG content	Extractive column	$T_{20} = 380.22$	$Q_{R,1}$ (kg/hr)	1.381	3.5
		Recovery column	$T_3 = 372.84$	R_2	3.921	5.0
		Recovery column	$T_6 = 451.87$	$Q_{R,2}/F_2$	8.704	3.0

The dynamics of the extractive column were evaluated separately considering only regulatory control (level and pressure) in order to assist in the performance analysis of the described control strategy. Figures 4 and 5 show the dynamic behavior of the composition (ethanol and water) at the top and bottom of the column, respectively, for $\pm 10\%$ disturbances in the azeotropic feed flowrate (main disturbance in an industrial plant). At time equal to 2 h, the azeotropic stream flowrate was reduced to 90 kmol/h, and it was increased to 110 kmol/h at 10 h.

Figure 6 shows the mole fraction of water and ethanol in a stage of the intermediate region of the extractive column, where it is possible to observe that the mole fraction of water increases along the extractive column after reducing the azeotropic feed flowrate, while the ethanol mole fraction decreases; this behavior causes consequences for the top and bottom streams. Although the ethylene glycol content varies depending on the change in reflux ratio, the increase or decrease of the molar fraction of water is primarily caused by the fact that the reboiler heat duty has remained constant, which in turn changes (for more or less) the ratio between the distillate flowrate and azeotropic feed flowrate ($Dist/F_{AZEOTR}$), thus "raising or lowering" the water profile throughout the column. For example, when the azeotropic feed flowrate reduces to close the energy balance, in addition to the ethanol that vaporizes, its amount decreases in the bottom of the column, and then an amount of water also vaporizes and rises throughout the column.

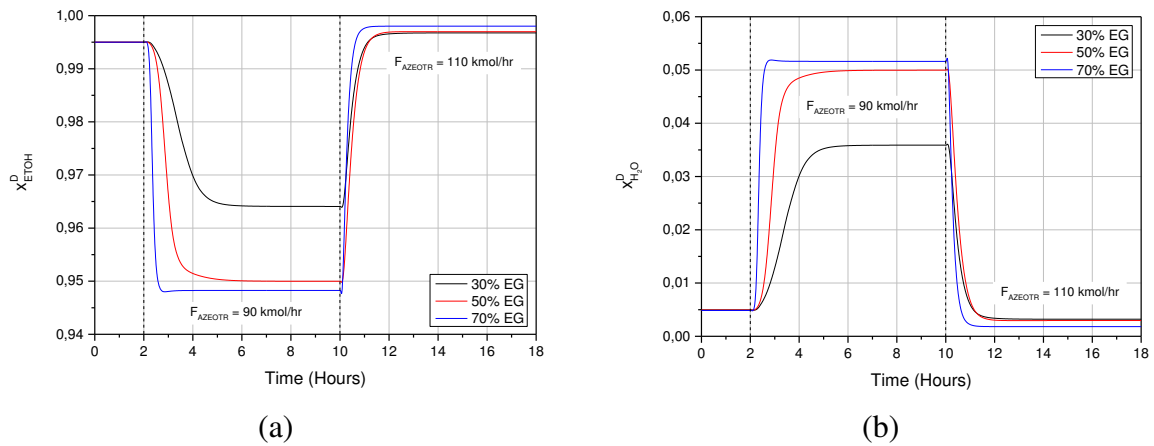


Figure 4. Dynamic responses of ethanol (a) and water (b) mole fractions in the distillate of the extractive column for azeotropic feed flow rate disturbances.

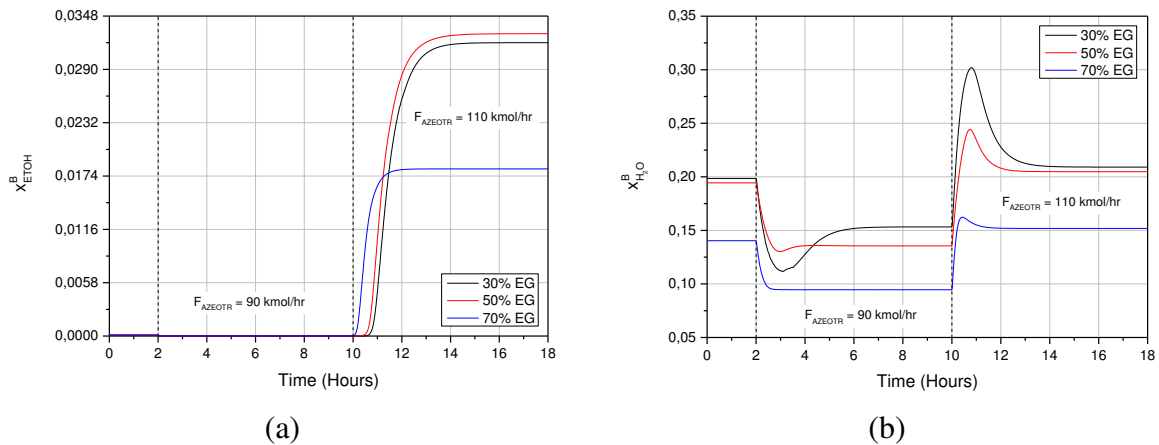


Figure 5. Dynamic responses of ethanol (a) and water (b) mole fractions in the bottom of extractive column for azeotropic feed flow rate disturbances.

According to Figure 4a, the purity of the top product (ethanol) is proportional to the azeotropic stream feed flow rate for all values of ethylene glycol content and, as shown in Figure 5b, the purity reduction is a result of the increase in water mole fraction. Figure 5 shows the behavior in the bottom of the column, and in this case, the product may be considered a mixture of water/ethylene glycol; thereby increasing the impurity mean loss of ethanol.

Figures 4, 5 and 6 show that the operation dynamics with higher solvent content is faster, which can be explained by the higher speed at which the mass transfer occurs, which in turn results from a greater change in relative volatility caused by the solvent.

Figure 4 shows that after the negative disturbance, the top of the column operating at 30 mol% solvent content shows less deviation in the mole fraction of ethanol compared to the initial steady state, which is explained by the fact that in this operating condition, the column contains a higher amount of ethanol in the intermediate region (Figure 6). For the same reason (amount of ethanol), Figure 5 shows that the deviation in ethanol mole fraction at the bottom of the column is smaller for the operation at 70 mol%.

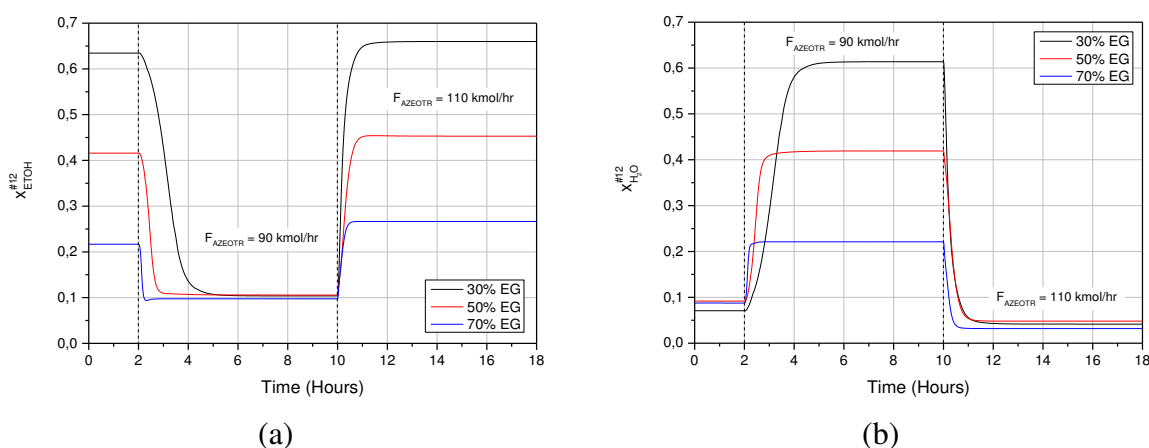


Figure 6. Dynamic responses of ethanol (a) and water (b) mole fractions in stage #12 of extractive column for azeotropic feed flow rate disturbances.

Figure 7 and 8 show the behavior at the top and bottom of the column, respectively, for ± 5 K disturbances in the solvent recycle stream temperature. It is observed that the behavior trend is the same seen in Figures 4 and 5, even if to a lesser extent, since the disturbance also results in a change in the energy balance of the column.

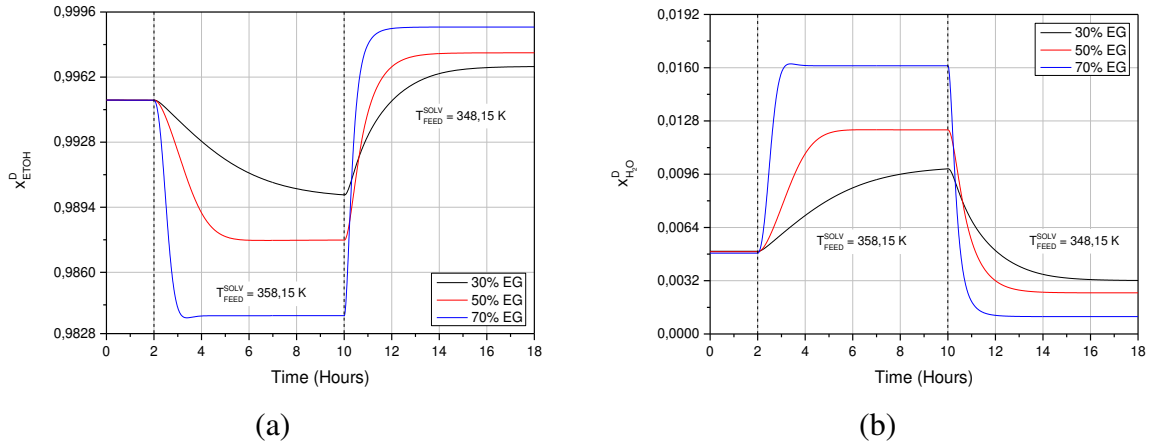


Figure 7. Dynamic responses of ethanol (a) and water (b) mole fractions in the distillate of extractive column for temperature solvent feed flow rate disturbances.

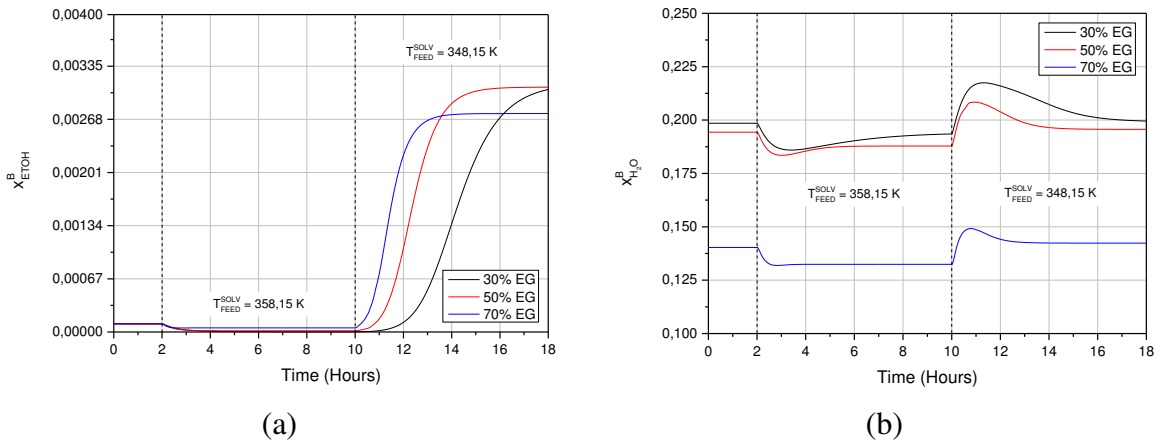


Figure 8. Dynamic responses of ethanol (a) and water (b) mole fractions in the bottom of extractive column for temperature solvent feed flow rate disturbances.

5. Control Performance Analysis

The effect of solvent content was evaluated through an application of $\pm 10\%$ disturbances in azeotropic feed flow rate, by changing the set-point of the controller AZ_FC; disturbances in azeotropic feed composition were also applied, changing the nominal ethanol molar fraction from 0.85 to 0.88 and 0.80. These tests were performed with closed-loop temperature controllers.

Figure 9a shows a comparison between the dynamic responses of ethanol mole fraction in the distillate when disturbances in the azeotropic mixture feed flow rate are applied, in which it can be seen that the proposed control scheme was able to maintain ethanol purity at the distillate stream closer to the set-point for the column operating with 30 and 50% ethylene-glycol content. Figure 9b shows the dynamic response of ethanol composition in the bottom stream of

the column, where it can be seen that the purity of ethanol remained unchanged. In the recovery column, the water composition in the distillate was able to reach the set-point for the three solvent contents considered at approximately 1 hour after the disturbances, as can be seen in Figure 10.

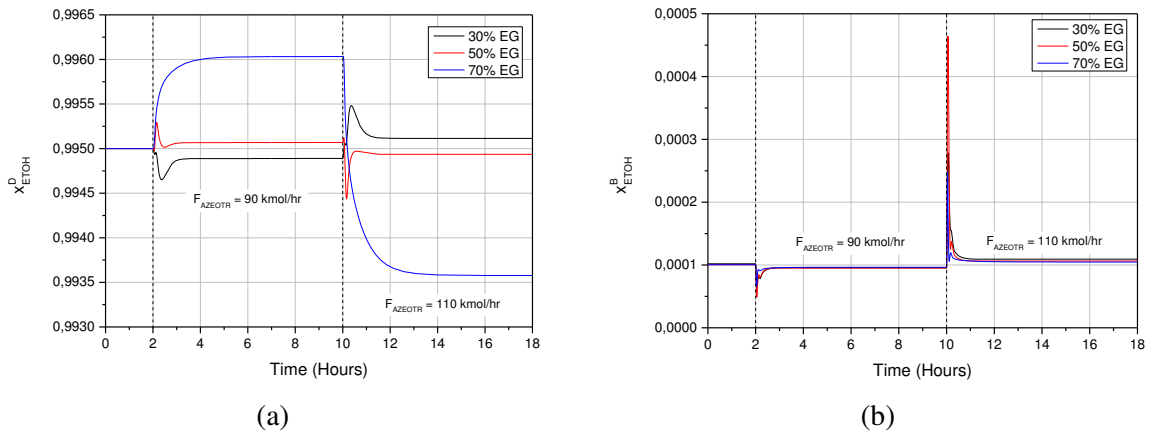


Figure 9. Dynamic responses of ethanol mole fraction in the distillate (a) and bottom (b) streams of extractive column, for azeotropic feed flow rate disturbances.

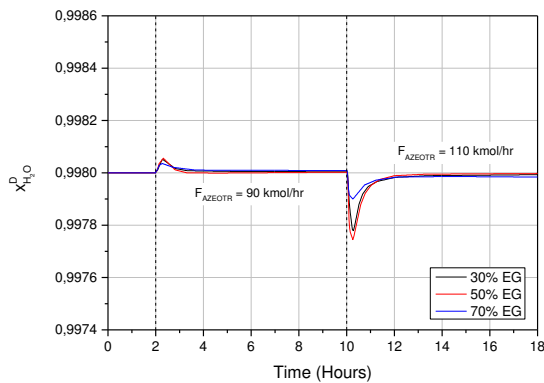


Figure 10. Dynamic responses of water mole fraction in the recovery column distillate stream for azeotropic feed flow rate disturbances.

Figure 11 presents the dynamic responses for the temperature control stage in the extractive column, in which it is noticeable that temperature reaches set-point values within approximately 1 hour after disturbances for the three solvent contents.

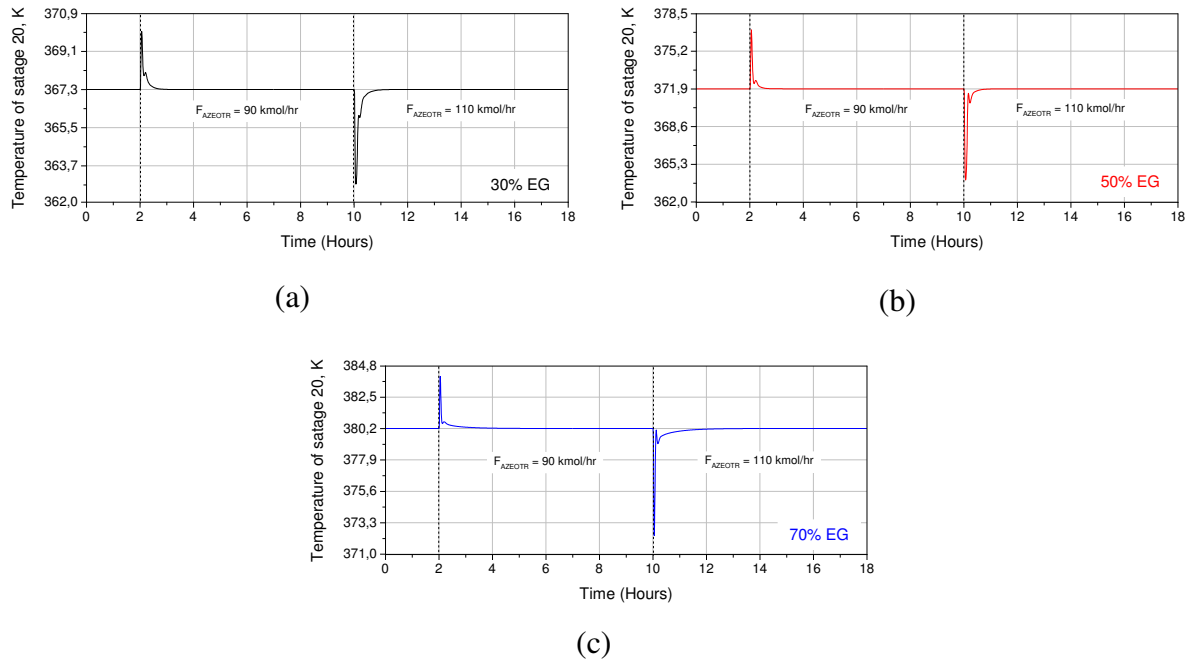


Figure 11. Dynamic responses of temperature in stage 20 in the extractive column for azeotropic feed flow rate disturbances.

Dynamic responses to azeotropic feed composition disturbances showed a different behaviour compared to feed flow rate alterations. Regarding solvent content, it can be said that the control system worked best operating with 30 and 50 mol% solvent content, since the deviation below the offset was greater for the system with 70 mol% solvent, as can be observed in Figure 12a. Figure 12b shows that there were deviations in the purity of ethanol in the bottom stream of the extractive column after composition disturbances, making the water purity diverge from specification in the distillate stream of the recovery column, as seen in Figure 13.

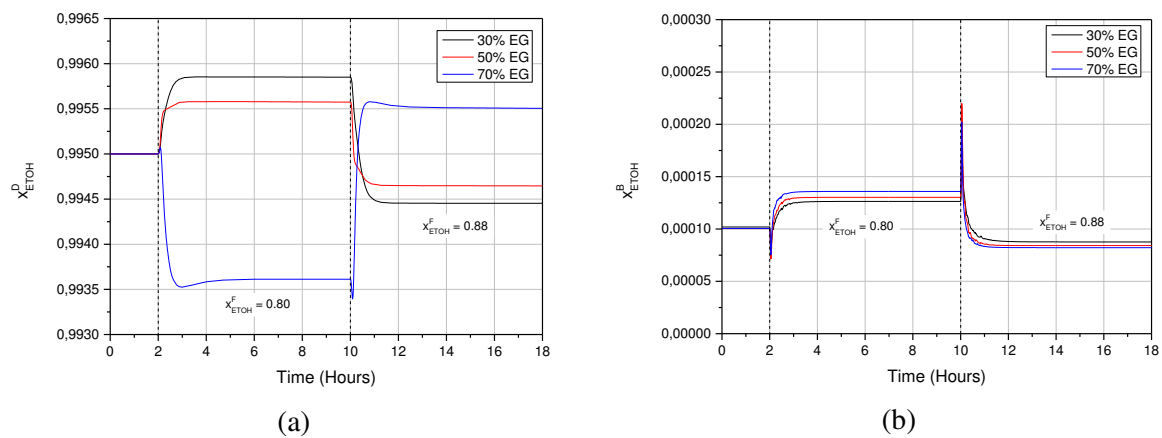


Figure 12. Dynamic responses of ethanol mole fraction in the distillate (a) and bottom (b) streams of extractive column for azeotropic feed composition disturbances.

Figure 14 shows the dynamic responses for the temperature control stage in the extractive column for feed composition disturbances, where it can be seen that the time required to reach a new steady state is about 1 hour for the three solvent contents.

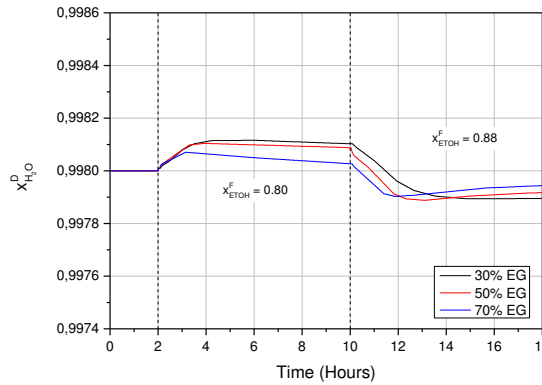
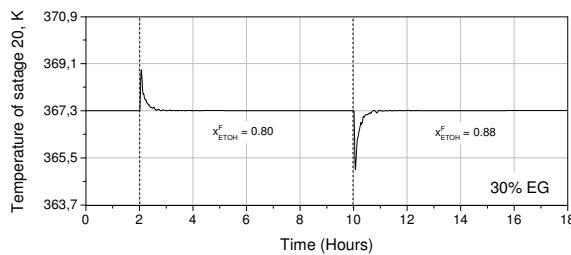
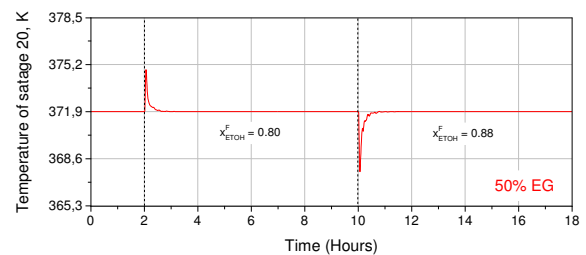


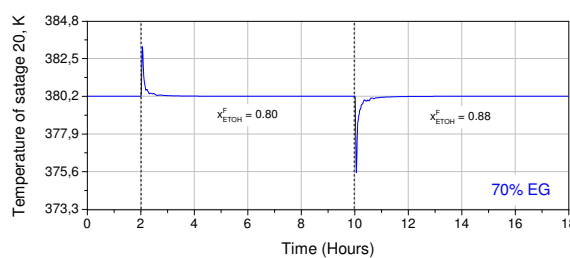
Figure 13. Dynamic responses of water mole fraction in the distillate of recovery column for azeotropic feed composition disturbances.



(a)



(b)



(c)

Figure 14. Dynamic responses of temperature in stage 20 in the extractive column for azeotropic feed composition disturbances.

The results indicate that the control structure used performs best when the system operates with a low solvent content and when feed disturbances occur. According to Gil et al.¹, solvent feed stream temperature has a considerable effect on distillate product composition control in the extractive column; in case of high temperatures, a portion of water in the feed stage is

vaporized, causing an increase in water amount in top product composition, thus reducing the main product's purity. In order to avoid such an undesirable situation, some authors recommend that solvent temperature must be lower than the top temperature of the extractive column.^{32,33}

As shown in Figure 15, the solvent content in the feed stage of this species does not change substantially after the disturbances, allowing for concrete evaluation of the effect of this variable on the process controllability.

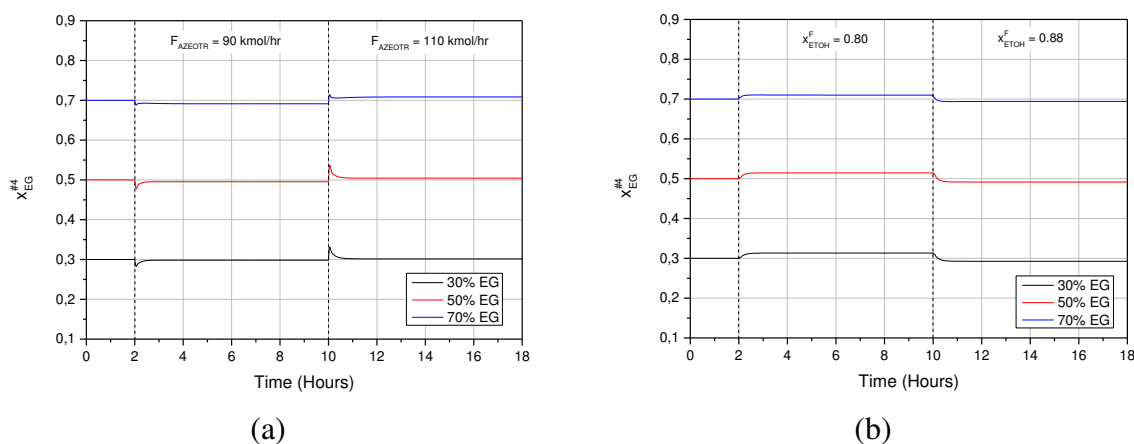


Figure 15. Dynamic responses of solvent content in the extractive column for azeotropic (a) feed flow rate and (b) feed composition disturbances.

The simulated PFD does not have a cooler to keep the temperature of the recycled solvent fixed. The heat exchanger used to cool the recycle stream is unable to keep solvent temperature around a value of 353.15K, which is the nominal temperature considered in steady-state simulations when disturbances in the azeotropic feed flow rate occur. Figure 16 shows an increase of approximately 5 K when the feed flow rate of the azeotropic mixture increases by 10 %; it was expected that such an increase in the heat exchanger cold input would cause a reduction in the temperature of the solvent recycle stream; however, the hot stream flow rate also increases due to solvent/feed ratio control. This argument explains the reduction in distillate purity observed in Figure 9a, when +10% disturbances in the Ethanol/Water feed stream flow rate are applied, with the extractive column operating at 50 and 70 mol% solvent content.

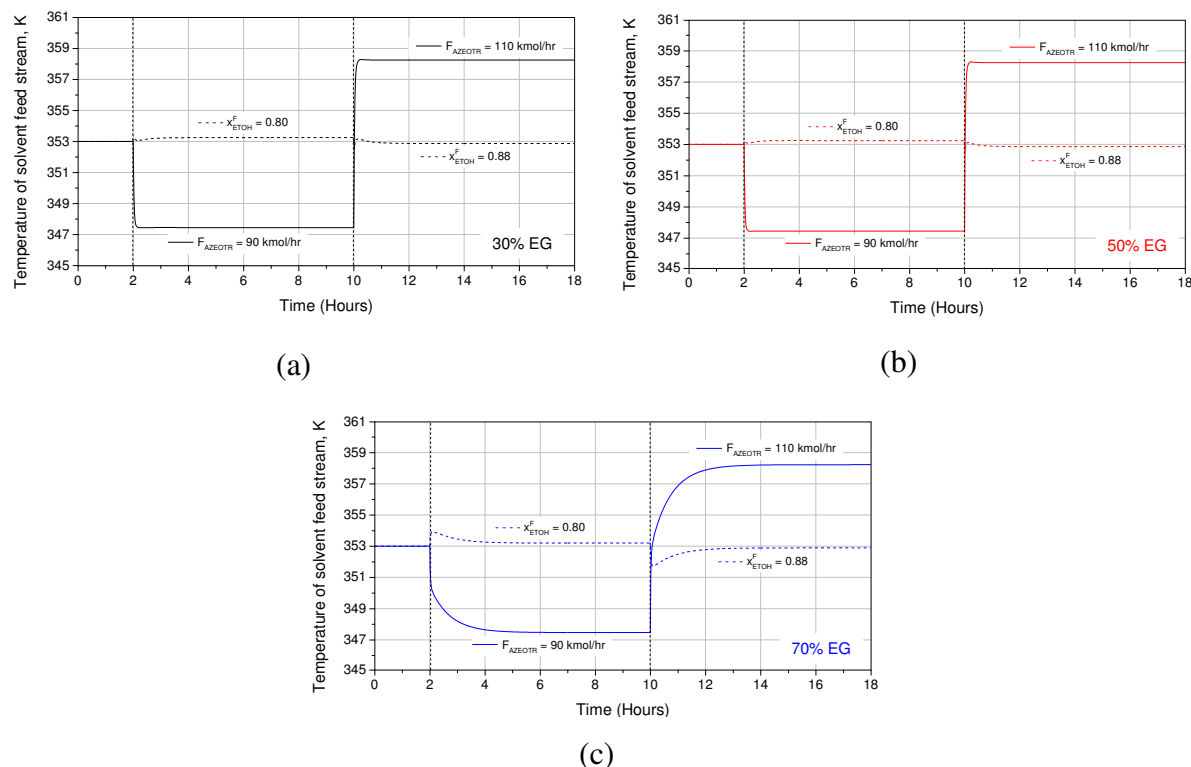


Figure 16. Influence of azeotropic feed flow rate and composition on temperature of solvent feed stream.

However, this behavior is not verified when the extractive column operates at 30 mol% solvent content; and in this case, the solvent stream temperature also increases, as can be seen in Figure 16a. Nevertheless, the offset observed in Figure 9a when reaching steady state is smaller, and it is also possible to observe an opposite behavior if compared to the column operating at 50 and 70 mol% solvent content when increasing the solvent temperature leads to a slight increase in purity of ethanol in the distillate.

Feed composition disturbances in azeotropic mixture caused insignificant temperature changes in the solvent feed stream. The azeotropic mixture temperature in the outlet stream of the heat exchanger was also evaluated, presenting tiny variations. Thus, it can be stated that the difference between the dynamic responses observed in Figure 12a is only due to the influence of solvent content.

Attention should also be given to the dimensions of the extractive columns for different solvent contents. By comparing the results of Table 2, it is noted that the operation with high solvent content demands extractive columns with smaller diameters and reflux vessels with smaller volumes.

Including a hot-bypass stream around the heat exchanger is a viable solution for controlling the temperature of the solvent feed stream to operate the system with high solvent content, since it represents less energy consumption. Figure 17 shows the process flow diagram with a bypass stream around the heat exchanger. The hot stream outlet temperature of the heat exchanger was set to 323.10 K, while the temperature of the bypass stream is 458.89 K. These two streams feed the Mixer, where the output stream temperature was maintained at 353.15 K. A temperature control loop was inserted to control the temperature of the solvent feed stream, in which the S_TC controller was tuned by the IMC method. After implementing the bypass stream, it was verified that the specific energy consumption remained the same.

Figure 18a shows the dynamic responses after disturbances in the feed flow rate, in which a significant reduction in the offset was observed when solvent temperature is controlled. Figure 18b shows the results after composition disturbances. As expected, the offsets did not present a significant reduction, since the variation in the solvent feed temperature is minimal after this type of disturbance.

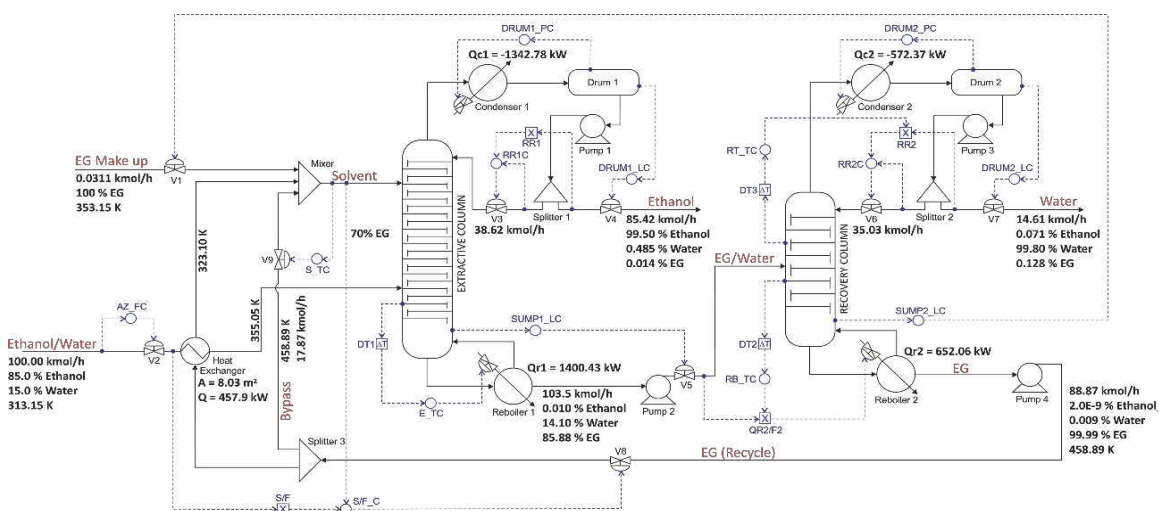


Figure 17. Control configuration of PFD with hot bypass for the extractive distillation system with thermal integration for anhydrous ethanol production.

It is well known that the reflux ratio is an important variable to achieve the desired product specification. Therefore, it was decided to use the reflux ratio of the extractive column as a manipulated variable to control the temperature of one more stage in the extractive column, with the purpose to reduce the offset after disturbances in the feed composition. An analysis was performed in which all stages of the extractive section were tested by applying disturbances in the feed composition and feed flow rate.

The results indicated stage 10 to have its temperature controlled by manipulating the reflux ratio. Thus, the E2_TC controller was inserted with a dead time block of 1.0 minute. The tuning was performed using Ziegler-Nichols method³¹, providing values of $K_c = 6.07$ and $\tau_1 = 6$ min. Figure 19 shows the PFD with two temperature control loops in the extractive column. The results presented in Figure 18 show that the PFD with solvent temperature controller in the bypass stream together with two temperature control loops in the extractive column significantly improved the control performance.

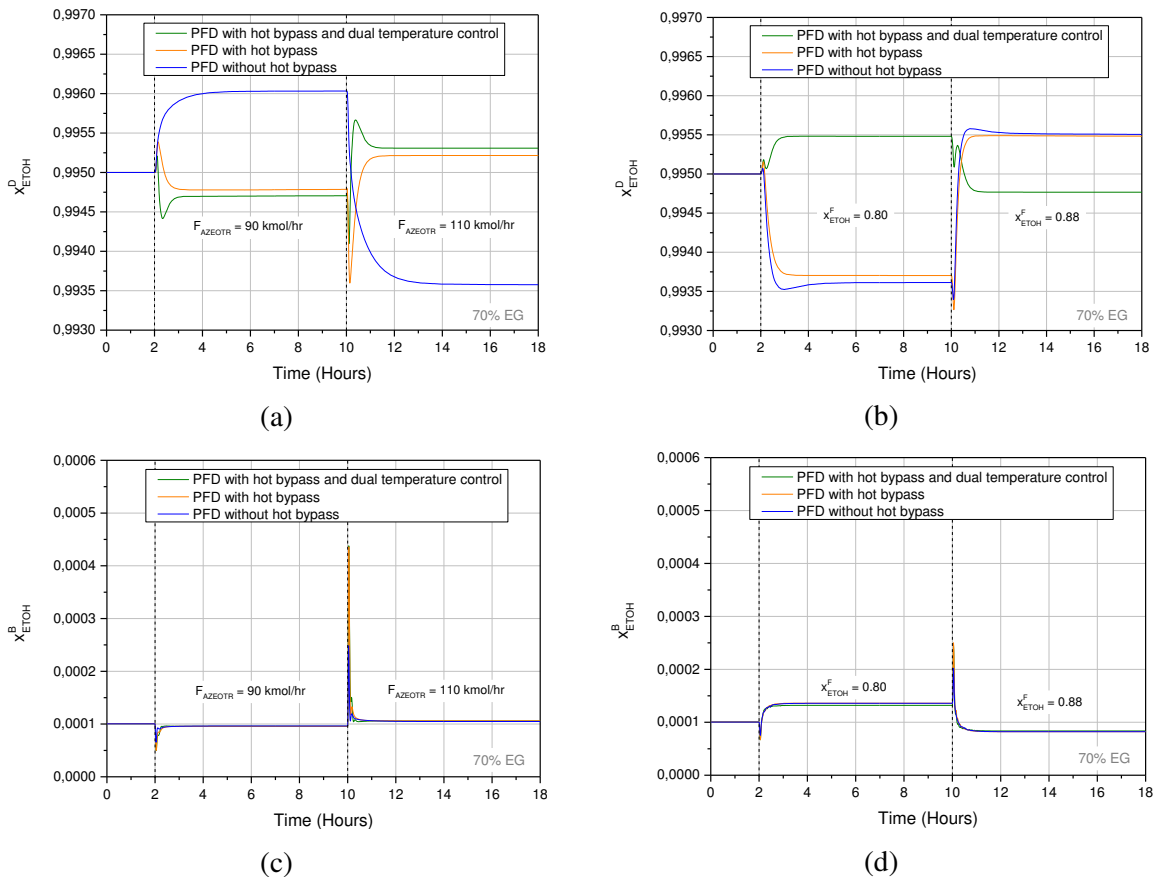


Figure 18. Dynamic responses of ethanol mole fraction in the distillate (a and b) and bottom (c and d) streams of extractive column for feed flow rate and feed composition disturbances.

Figures 20 and 21 show the dynamic responses of the temperature of solvent feed stream and stage 10 temperature of the extractive column, respectively, for PFD in Figure 19, where it is observed that the control loops maintained the values at the set point after the disturbances.

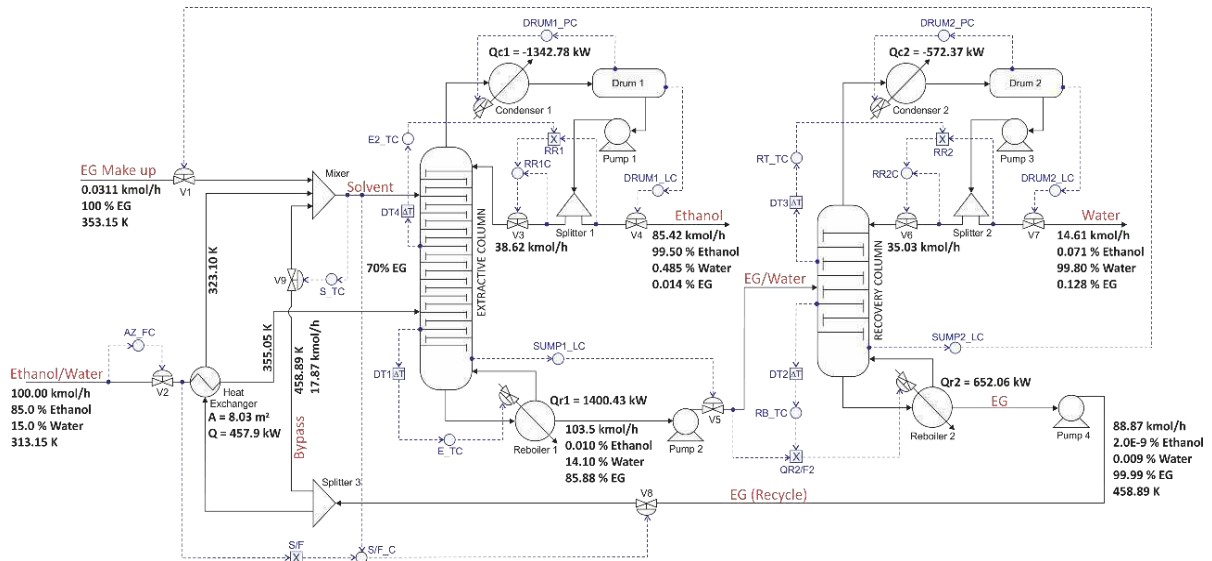


Figure 19. Control configuration of PFD with hot bypass for the extractive distillation system with two temperature control loops in the extractive column.

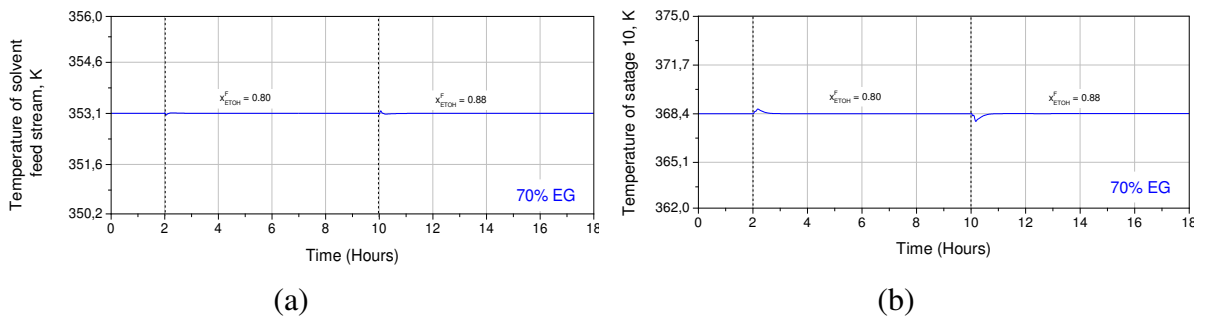


Figure 20. Dynamic responses of (a) solvent feed stream temperature and (b) stage 10 temperature of the extractive column for feed composition disturbances.

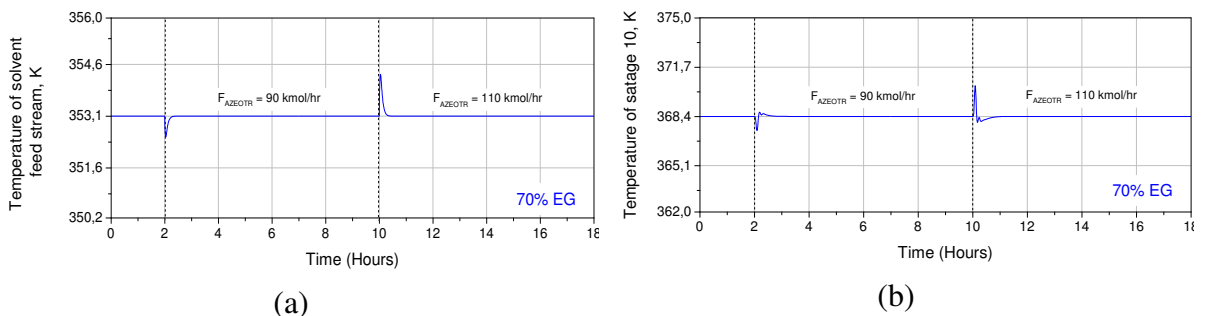


Figure 21. Dynamic responses of solvent feed stream temperature (a) and stage 10 temperature of the extractive column for feed flow rate disturbances (b).

6. Concluding Remarks

The influence of solvent content on the controllability of an extractive distillation system with heat integration designed for anhydrous ethanol production was investigated through comparing the dynamic behaviour considering three distinct cases.

The first implemented control scheme works better in the simulated systems with 30 and 50 mol% solvent content, as the offsets observed after the disturbances in the feed stream were small. For the system simulated with 70 mol% solvent content, the same control scheme could not keep ethanol composition near the set-point, presenting larger offsets.

It can be concluded that both solvent content and heat integration causes influence on the control of the ethanol purity in the distillate. Therefore, a change in the control scheme should be made in order to reduce the offsets, especially for the system with heat integration operating at 70 mol% solvent, which is the condition that represents the least energy consumption. Implementing the bypass stream around the heat exchanger significantly reduced offset for feed flow rate disturbances, since it could control the solvent feed temperature. However, this new control scheme was still inefficient for feed composition disturbances, where the solution was to select a second temperature control stage in the extractive column.

The results obtained in this study can be useful to evaluate a possible change in operating conditions or design of an existing plant, that is, in the case where it is desired to change the solvent content or implement a thermal integration with the objective to reduce energy consumption. In this regard, attention should be given to the dimensions of the extractive column and reflux vessel, since the results showed that the solvent content has great influence on the dimensions of this equipment, and more specifically, an operation with minor solvent content demands larger equipment. Thus, the change from a low solvent content to a higher solvent content may lead to overflow in the reflux vessel and sump of the extractive column, requiring resizing of this equipment.

*Corresponding author: Tel: +55 83 2101-1872. Fax +55 83 2101-1114. E-mail: wagner.ramos@eq.ufcg.edu.br

Acknowledgments

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

References

- (1) Gil, I. D.; Gómez, J. M.; Rodríguez, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Comput. Chem. Eng.* **2012**, *39*, 129-142.
- (2) Chianese, A.; Zinamosca, F. Ethanol dehydration by azeotropic distillation with mixed solvent entrainer. *Chem. Eng. J.* **1990**, *43*, 59–65.
- (3) Meirelles, A.; Weiss, S.; Herfurth, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1992**, *53*, 181-188.
- (4) Ramos, M. A.; Garcia-Herreros, P.; Gómez J. M.; Reneaume J.M. Optimal control of the extractive distillation for the production of fuel grade ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8471-8487.
- (5) Kiss, A. A.; Suszwalak, D. J. P. C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *86*, 70-78.
- (6) Errico, M.; Ramírez-Márquez, C.; Torres Ortega, C. E.; Rong, B.G.; Segovia-Hernandez, J. G. (2014). Design and control of an alternative distillation sequence for bioethanol purification. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *90*, 2180-2185.
- (7) Lei, Z.; Li, C.; Chen, B. Extractive distillation: A review. *Sep. Purif. Rev.* **2003**, *32*, 121-213.
- (8) Brito, R. P. Processo de Destilação Extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. Ph.D Thesis, Unicamp, 1997.
- (9) Errico, M.; Rong, B.G.; Tola, G.; Spano, M. Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation – Part 1: Extractive distillation with simple columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1612–1619.
- (10) Figueirêdo, M. F.; Brito, K. D.; Ramos, W. B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. Optimization of the design and operation of extractive distillation processes. *Sep. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 2238-2247.
- (11) Bastidas P. A.; Gil, I. D.; Rodríguez, G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation. In *Computer Aided Chemical Engineering*; Pierucci, S., G. Buzzi Ferraris; ESCAPE 20; Elsevier B.V., 2010.
- (12) Yuan S.; Zou C.; Yin H.; Chen Z.; Yang W. Study on the separation of binary azeotropic mixtures by continuous extractive distillation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *93*, 113-119.
- (13) Wang, Q.; Yu, B.; Xu, C. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1281-1292.

- (14) Fan, Z.; Zhang, X.; Cai, W.; Wang, F. Design and control of extraction distillation for dehydration of tetrahydrofuran. *Chem. Eng. Technol.* **2013**, *36*, 829–839.
- (15) Hosgor, E.; Kucuk, T.; Oksal, I. N.; Kaymak, D. B. Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation. *Comput. Chem. Eng.* **2014**, *67*, 166–177.
- (16) Bao, Z.; Zhang, W.; Cui, X.; Xu, J. Design, optimization and control of extractive distillation for the separation of trimethyl borate-methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14802–14814.
- (17) Luo, H.; Liang, K.; Li, W.; Li, Y.; Xia, M.; Xu, C. Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for isopropyl alcohol/diisopropyl ether separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15167–15182.
- (18) Maciel, M. R. W.; Brito, R. P. Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixtures. *Comput. Chem. Eng.* **1995**, *19*, 405–408.
- (19) Dias, M. O. S.; Mateus, F. A. D.; Maciel Filho, R.; Maciel, M. R. W.; Rossell, C. E. V. Anhydrous bioethanol for fuel and chemicals – Evaluations of alternative distillations and solvents. In *Computer Aided Chemical Engineering*; Bertrand B., Xavier J.; ESCAPE 18; Elsevier B.V., 2008.
- (20) Ojeda, M.; Hernández, J.; Hernández, S.; Aguirre, A.; Kiss, A. Design and optimization of an ethanol dehydration process using stochastic methods. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *105*, 90–97.
- (21) Bruggemann, S.; and Marquardt, W. Shortcut methods for non-ideal multicomponent distillation columns: 3, Extractive Distillation Column. *AIChE Journal* **2004**, *50*, 1129–1149.
- (22) Brito, K. D.; Cordeiro, G. M.; Figueirêdo, M. F.; Vasconcelos L. G. S.; Brito, R. P. Economic evaluation of energy saving alternatives in extractive distillation process. *Comput. Chem. Eng.* **2016**, *93*, 185–196.
- (23) Luyben, W. L. *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*; AIChE and John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2013**; p 389.
- (24) Luyben, W. L. Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process. *AIChE Journal* **2006**, *52*, 623–637.
- (25) Luyben, W. L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone–methanol separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2696–2707.
- (26) Tututi-Avila, S.; Jiménez-Gutiérrez, A.; Hahn, J. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. *Chem. Eng. Process.* **2014**, *82*, 88–100.

- (27) Arifin, S.; Chien, I. L. (2008). Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 790–803.
- (28) Luyben, W. L. Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation columns. *J. Process Contr.* **2006**, *16*, 115–134.
- (29) Ling, H.; Luyben, W. L. New control structure for divided-wall columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6034–6049.
- (30) Luyben, W. L. *Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control*; CRC Press: New York, 2002.
- (31) Ziegler, J. G.; Nichols, N. B. Optimum settings for automatic controllers. *Trans. ASME.* **1942**, *64*, 759–768.
- (32) Knight, J. R.; Doherty, M. F. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 564–572.
- (33) Doherty, M.; and Malone, M. *Conceptual Design of Distillation Systems*; McGraw Hill: New York, 2001.