

Studii de caz privind separarea amestecului ternar metanol-benzen-acetonitril

BRATU Liviu-Iulian¹, IANCU Petrica²

¹ Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, str. Polizu, Nr.1,
București, masterand specializarea Ingineria Proceselor Chimice,
liviu_iulian.bratu@stud.chimie.upb.ro

² Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București, str. Polizu, Nr.1,
București, coordonator științific, petrica.iancu@upb.ro

Rezumat

Separarea amestecurilor de compuși obținuți din sintezele organice implică studii ale cercetătorilor din domeniu datorită caracterului complex al acestor amestecuri, lipsei proprietăților chimice și a echilibrelor de fază, sau datorită termolabilității sau prezenței azeotropilor. Amestecul ternar metanol-acetonitril-benzen este frecvent întâlnit în industria farmaceutică și chimică, în special în sinteza cefalosporinelor. Datorită prezenței a trei azeotropi binari și a mai multor zone de distilare, separarea prin rectificare convențională este imposibilă, impunând utilizarea unor tehnici speciale de separare pentru amestecurile azeotrope.

În cadrul acestei lucrări sunt prezentate studii de caz privind separarea amestecului ternar metanol-acetonitril-benzen utilizând un instrument informatic de simulare pentru obținerea de compuși cu puritate peste 95% și optimizarea procesului de separare utilizând modele machine-learning antrenate pe un set de puncte de simulare generate prin metoda Latin Hypercube Sampling (LHS).

Rezultatele simulărilor sunt influențate de modelele termodinamice utilizate pentru calcularea proprietăților și echilibrelor de fază. Compararea a două modele termodinamice (Wilson și NRTL) a evidențiat că modelul Wilson oferă predicții mai stabile și mai consistente cu datele experimentale de echilibru vapor-lichid (VLE) față de modelul NRTL. Pentru schema de separare a fost propusă metoda de distilare cu schimbare de presiune (Pressure-Swing Distillation – PSD), implementată într-o schemă cu trei coloane de rectificare operate la presiuni de 300 kPa, 900 kPa și 50 kPa. Fezabilitatea schemei de separare a fost verificată cu ajutorul diagramei curbelor reziduale la diferite presiuni, iar optimizarea multi-obiectiv a fost implementată pentru minimizarea costului total anual (TAC) și maximizarea venitului total anual (TAR), utilizând modele machine-learning antrenate pe un set de puncte de simulare, generate prin metoda Latin Hypercube Sampling (LHS). Frontiera Pareto obținută prin algoritmul genetic multi-obiectiv a permis identificarea unui punct optim care echilibrează cele două obiective, conducând la o creștere a profitului anual cu aproximativ 32,3%, de la 8,72 milioane USD/an la 11,53 milioane USD/an, cu menținerea purității tuturor produșilor la valori de minimum 99 mol%.

Cuvinte cheie: metanol-acetonitril-benzen, amestec ternar azeotrop, distilare cu schimbare de presiune, optimizare multi-obiectiv, Gaussian Process Regression, frontieră Pareto

1. Introducere

Metanolul (CH_3OH), acetonitrilul (CH_3CN) și benzenul (C_6H_6) sunt solvenți organici de importanță deosebită în industria chimică și farmaceutică, fiind utilizați pe scară largă datorită

proprietăților fizico-chimice excelente pe care le dețin [1]. Metanolul este o materie primă de bază în sinteza compușilor chimici și un combustibil alternativ cu utilizări extinse, iar acetonitrilul este un solvent polar ideal pentru reacțiile chimice și pentru cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC). Benzenul, deși toxic, rămâne un intermediar chimic esențial pentru sinteza hidrocarburilor aromatice.

Amestecul ternar metanol–acetonitril–benzen apare frecvent în industria farmaceutică și chimică ca efluent de proces. Un caz industrial reprezentativ este procesul de obținere a unor medicamente de tip cefalosporină, în cadrul căruia etapele de sinteză și purificare generează amestecuri care conțin cei trei solvenți [2]. Recuperarea și reutilizarea acestor solvenți este nu doar avantajoasă din punct de vedere economic, ci și necesară din perspectiva reglementărilor de mediu privind emisiile de compuși organici volatili (COV). Prin urmare, separarea eficientă a acestui amestec reprezintă o problemă de actualitate atât în cercetare, cât și în practica industrială [1, 3].

Recuperarea la puritate ridicată (>99 wt%) a celor trei solvenți prezintă beneficii economice și de mediu semnificative. Prețul de piață al metanolului cu puritate analitică (>99,8%) este de ordinul a 50–80 USD/L, al acetonitrilului HPLC grade (>99,9%) de 150–300 USD/L, iar al benzenului pur de 30–60 USD/L, în funcție de furnizor și volum [1, 3].

Pe lângă beneficiile economice directe, recuperarea solvenților contribuie la reducerea deșeurilor chimice periculoase, la diminuarea amprente de carbon a proceselor farmaceutice și la conformitatea cu reglementările de mediu (Directiva europeană privind emisiile industriale, FDA guidelines pentru solvenții reziduali în medicamente). Conform ICH Q3C, acetonitrilul și benzenul sunt clasificate în Clasa 2, respectiv Clasa 1 în ghidurile de solvenți reziduali, impunând limite stricte în produsul finit (410 ppm, respectiv 2 ppm) și stimulând procesele de recuperare completă [1, 3].

2. Proiectarea schemei de separare pentru amestecul ternar

2.1 Natura non-ideală și formarea azeotropilor

Amestecul ternar metanol–acetonitril–benzen prezintă o comportare puternic non-ideală în faza lichidă, datorată interacțiunilor asimetrice dintre molecule: legăturile de hidrogen ale metanolului cu acetonitrilul și respingerea parțială dintre metanol și benzen (moleculă polară, respectiv nepolară) generează abateri pozitive semnificative de la legea lui Raoult [4]. Aceste interacțiuni se reprezintă prin coeficienți de activitate supra-unitari pentru faza lichidă, calculați prin modele termodinamice de tipul Wilson, NRTL sau UNIQUAC [4, 5].

Ca urmare a non-idealității pronunțate, sistemul formează trei azeotropi binari la presiune atmosferică, ale căror compoziții și temperaturi sunt prezentate în Tabel 1. Datele sunt preluate din lucrările experimentale și de simulare ale lui Zhu et al. [1] și Li et al. [4].

Tabel 1. Azeotropi binari ai sistemului metanol–acetonitril–benzen la 101,3 kPa [1, 4]

Componenți	Compoziție azeotrop, fracție masică (1)	Temperatură azeotrop (K)	Tip azeotrop
Metanol (1) – Acetonitril (2)	0,7649	336,55	Minim
Metanol (1) – Benzen (2)	0,3853	331,39	Minim
Acetonitril (1) – Benzen (2)	0,3166	345,94	Minim

Echilibrul Vapor–Lichid (VLE) al sistemului binar metanol–acetonitril a fost investigat experimental de Li et al. [4] la 101,3 kPa, confirmând existența unui azeotrop cu temperatură

minimă la compoziția $x_{az} = 0,84$ fracție molară metanol la $T_{az} = 336,55$ K. Coeficienții de interacțiune binară A_{ij} au fost calculați pe baza parametrilor a_{ij} , b_{ij} obținuți prin regresia datelor experimentale de către Zhu et al. [1] (prezentată în Tabel 2), iar coeficienții de activitate au fost calculați cu modelul Wilson [7], ecuația 2.

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \quad (1)$$

$$\ln \varphi = 1 - \ln \left(\sum_j A_{ij} x_{ij} \right) - \sum_j \frac{A_{ij} x_{ij}}{\sum_k A_{jk} x_k} \quad (2)$$

Tabel 2. Parametrii de interacțiune binară ai amestecului Acetonitril-Metanol-Benzen [1]

Parametru	CH ₄ O / C ₂ H ₃ N	CH ₄ O / C ₆ H ₆	C ₂ H ₃ N / C ₆ H ₆
a_{ij}	0	-9.70	0
a_{ji}	0	5.07	0
b_{ij}	-97.08	2399.15	-233.59
b_{ji}	-262.83	-1965.61	-179.20
c_{ij}	0	0	0
c_{ji}	0	0	0

2.2 Limitele rectificării convenționale și necesitatea metodelor speciale

Schema de separare a unui amestec ternar poate fi generată cu ajutorul diagramei curbelor reziduale la presiune constantă [1]. Curba reziduală reprezintă locul geometric al compozițiilor produselor obținute prin rectificarea amestecurilor ternare. Curbele reziduale care pleacă dintr-un punct de azeotrop în alt punct de azeotrop se numesc frontiere de distilare și generează zone de distilare. Amestecul ternar metanol-acetonitril-benzen formează trei azeotropi binari și generează mai multe zone de distilare ceea ce face imposibilă obținerea de produși puri prin rectificare convențională simplă. Frontierele de distilare reprezintă bariere termodinamice ce împiedică separarea amestecului în produși de distilat și blaz cu compoziții plasate în regiuni diferite, indiferent de numărul de talere teoretice sau de raportul de reflux utilizat [1, 3].

Astfel, o singură coloană de rectificare, care operează la presiune constantă, poate separa amestecul ternar numai în amestecuri care aparțin aceleiași regiuni de distilare. Purity componentelor (>99 wt%) nu poate fi atinsă prin distilare simplă, indiferent de configurația coloanei, ceea ce face obligatorie utilizarea unor tehnici speciale [1, 3].

2.3 Distilarea cu schimbare de presiune (PSD)

Distilarea cu schimbare de presiune (Pressure-Swing Distillation – PSD) exploatează sensibilitatea la presiune a azeotropilor: modificând presiunea de operare, compoziția azeotropului se modifică, permițând traversarea granițelor de distilare [1]. Metoda prezintă avantajul că nu necesită adăugarea unui solvent, eliminând problemele legate de contaminarea produselor și de recuperarea solventului.

2.4 Distilarea extractivă (ED) cu solvenți convenționali

Wang et al. [3] au investigat separarea amestecului acetonitril–metanol–benzen prin distilare extractivă, comparând clorbenzenul (CB) și anilina (AN) ca solvenți potențiali.

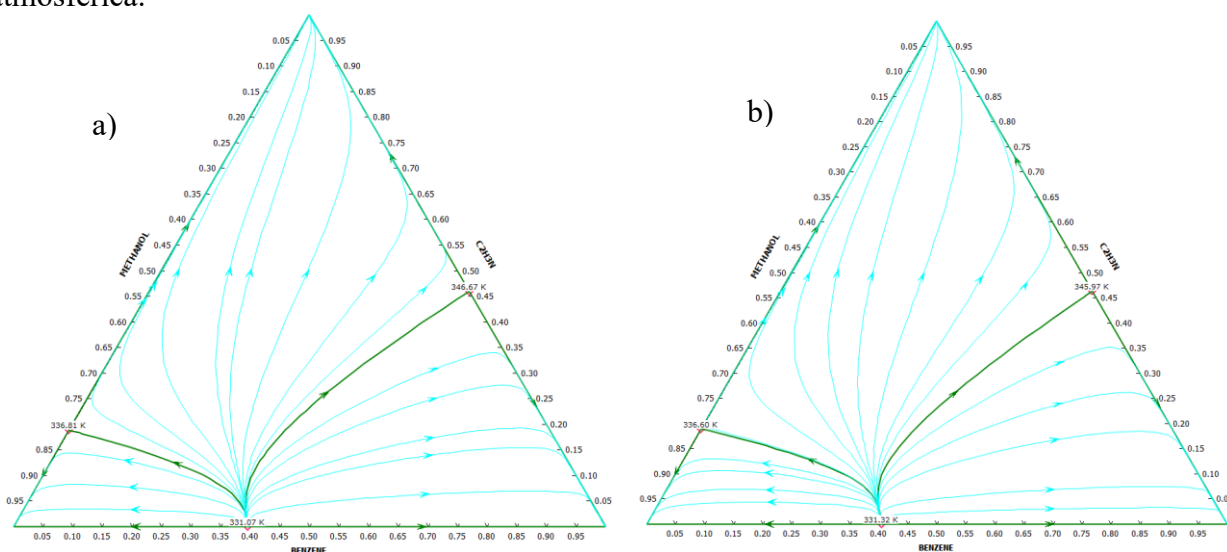
Patru secvențe de separare cu CB au fost investigate: Secvența I (o coloană de distilare azeotropă + o coloană extractivă + o coloană de recuperare solvent), Secvența II (două coloane extractive + două coloane de recuperare), Secvența III (două coloane extractive + o coloană de recuperare) și Secvența IV (configurație indirectă). Aceste scheme de separare au condus la obținerea produșilor de puritate 99,5 mol% metanol, 99,5 mol% acetonitril și 99,8 mol% benzen [3].

3. Rezultate și discuții

3.1 Modele termodinamice pentru separarea amestecului ternar

Sistemul ternar acetonitril–metanol–benzen aparține clasificării Serafimov 3.0-2, ceea ce indică prezența a trei azeotropi binari și mai multor zone de separare în diagrama ternară [1]. Pentru generarea schemei de separare au fost alcătuite diagramele curbelor reziduale (RCM – Residue Curve Maps), la presiune atmosferică. Pentru a putea verifica performanța sistemului s-a realizat simularea diagramelor ternare la presiunea de 101,35 kPa folosind modelul Wilson și parametrii de interacțiune binară obținuți de către Wang et al. [3] și modelul NRTL cu parametrii de interacțiune binară din biblioteca AspenPlus [7].

În ambele diagrame prezentate în Figură 1 se pot observa trei regiuni de distilare distincte, separate de două frontiere de distilare care unesc punctele de azeotrop. Curbele reziduale pornesc din azeotropul metanol–benzen (nod instabil) și ajung în nodurile stabile (compuși puri plasați în colțurile diagramei). Toți cei trei azeotropi reprezintă noduri de tip β și în RCM la presiune atmosferică.



Figură 1. Diagrama curbelor reziduale obținută folosind modelul termodinamic NRTL (a) și WILSON (b) la presiunea de 101,35 kPa

Comportamentul termodinamic al sistemului acetonitril–metanol–benzen descris în diagrama din Figura 1a este apropiat de datele experimentale prezentate de Wang et al. [3]. În Tabel 3 se prezintă diferențele dintre compozițiile și temperaturile de fierbere ale celor trei azeotropi, calculate cu modelului termodinamic NRTL și cu modelul Wilson. Se observă că diferențele dintre temperaturile obținute prin cele două modele sunt de 0,21; 0,25 și respectiv 0,7 K și nu prezintă variații la simularea procesului de separare. În ceea ce privește fracțiile molare diferențele în valoare absolută de 0,0009; 0,0089 și 0,0033 asigură că diagramele ternare, prezentate în Figură 1

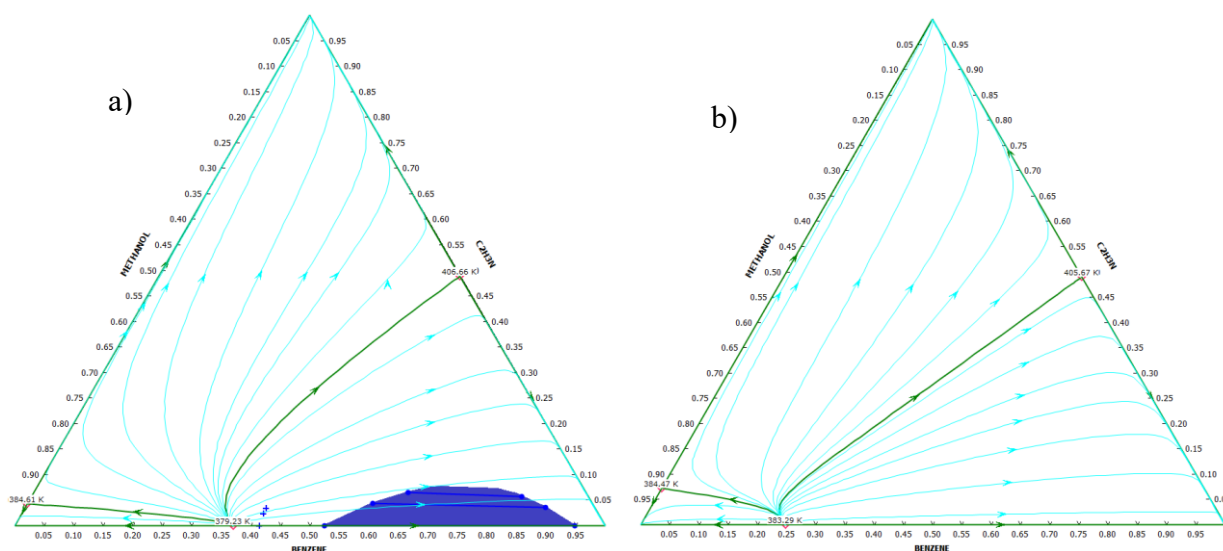
nu au o variație semnificativă a zonelor de separare, iar procesul poate fi proiectat folosind oricare dintre aceste două modele.

Tabel 3. Temperaturile și compozițiile punctelor de azeotrop calculate cu modelele termodinamice Wilson și NRTL, la presiunea de 101,35 kPa

Compoziție	Compoziție azeotrop (fracție masică comp. 1)	Temperatură (K)	Model termodinamic
Compoziție			
Metanol (1) – Acetonitril (2)	0.8103	336.60	Wilson
Metanol (1) – Benzen (2)	0.5960	331.32	
Acetonitril (1) – Benzen (2)	0.4631	345.97	
Metanol (1) – Acetonitril (2)	0.8112	336,81	NRTL
Metanol (1) – Benzen (2)	0.6049	331,07	
Acetonitril (1) – Benzen (2)	0.4598	346,67	

Caracteristica esențială a metodei de distilare cu schimbare de presiune (PSD) constă în sensibilitatea la presiune a azeotropilor, compoziția și temperatura tuturor azeotropilor binari se modifică semnificativ, iar frontierele de distilare se deplasează, permițând plasarea amestecurilor în zone de distilare diferite [1].

Procesul de distilare prin schimbarea presiunii implică existența echilibrelor prezentate la variații mari de presiune, astfel, pentru a valida suplimentar similitudinea cele două modele s-au identificat diferențele în situații limită (presiuni foarte mari sau foarte mici).



Figură 2. Diagrama curbelor reziduale obținută folosind modelul termodinamic NRTL (a) și WILSON (b) la presiunea de 500 kPa

În Figură 2 se prezintă diagramele curbelor reziduale pentru amestecul ternar acetoneitril–metanol–benzen calculate cu modelul termodinamic Wilson (Figura 2a) și modelul termodinamic NRTL (Figura 2b), la presiunea de 500kPa.

La presiunea de 500kPa diferențele dintre modelele termodinamice încep să se accentueze, conform rezultatelor din Tabel 4. Diferențele între temperaturile de fierbere cresc la valorile 0,14; 4,06 și 0,99 iar diferențele absolute dintre compozițiile de azeotrop sunt: 0.0295; 0.1221 și 0,0007. Mai mult, pentru sistemul ternar calculat cu modelul termodinamic NRTL se observă apariția unei zone de eterogenitate specific unei separări de faze LIQ-LIQ, iar aceasta zonă afectează semnificativ azeotropul celor doi componenți de polarități diferite, metanol-benzen.

Tabel 4. Temperaturile și compozițiile punctelor de azeotrop calculate cu modelele termodinamice Wilson și NRTL la presiunea de 500 kPa

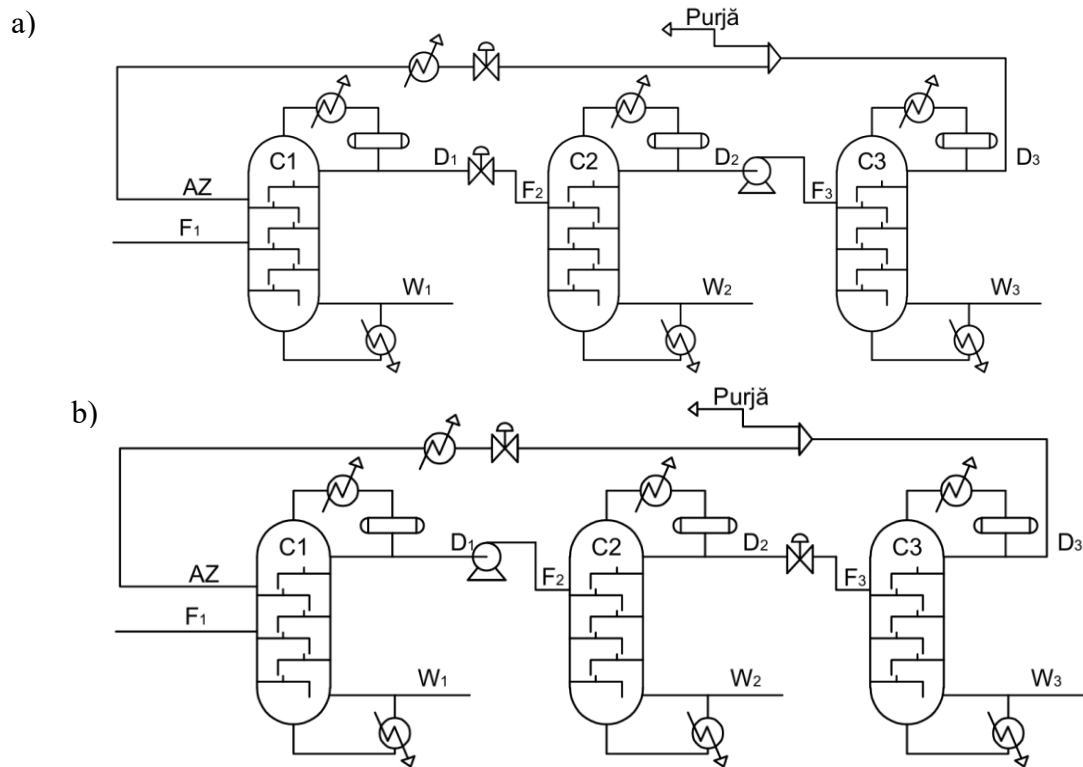
Componenți	Compoziție azeotrop (fracție masică comp. 1)	Temperatură (K)	Model termodinamic
Metanol (1) – Acetonitril (2)	0.9275	384.47	
Metanol (1) – Benzen (2)	0.7523	383.29	Wilson
Acetonitril (1) – Benzen (2)	0.4898	405.67	
Metanol (1) – Acetonitril (2)	0.9570	384.61	
Metanol (1) – Benzen (2)	0.6302	379.23	NRTL
Acetonitril (1) – Benzen (2)	0.4891	406.66	

3.2 Proiectarea schemei de separare

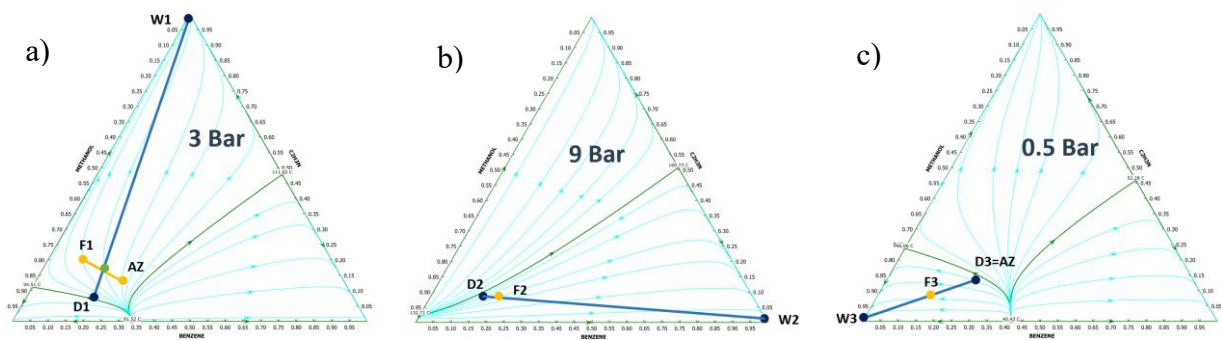
Schemele de separare a procesului de obținere a compușilor puri din amestecul metanol-benzen-acetonitril prin PSD sunt proiectate utilizând diagramele curbelor reziduale. Se plasează o coloană de rectificare pe o curbă reziduală. S-au propus două scheme de separare care diferă prin modul de alternare a presiunilor de operare: *Schema 1* (HP->LP->HP) formată din coloana de separare la presiune înaltă (HP), coloană de separare la presiune joasă (LP) urmată de o altă coloană de separare la presiune înaltă (HP); *Schema 2* (LP->HP->LP) formată din coloană de presiune joasă (LP) urmată de o coloană HP și încă o coloană LP. Aceste scheme de separare sunt prezentate în Figură 3. Din considerente economice se consideră pentru proiectarea procesului și optimizare doar schema 2, ce necesită condiții de operare ale coloanelor mai blânde, la presiuni apropiate de cea atmosferică.

În această lucrare variația compozițiilor componenților de-a lungul procesului a fost investigată prin reprezentarea pe diagrama ternară a dreptelor de operare. Presiunile de operare pentru Schema 2 sunt LP=300 kPa, HP=900 kPa, LP=0,5 bar.

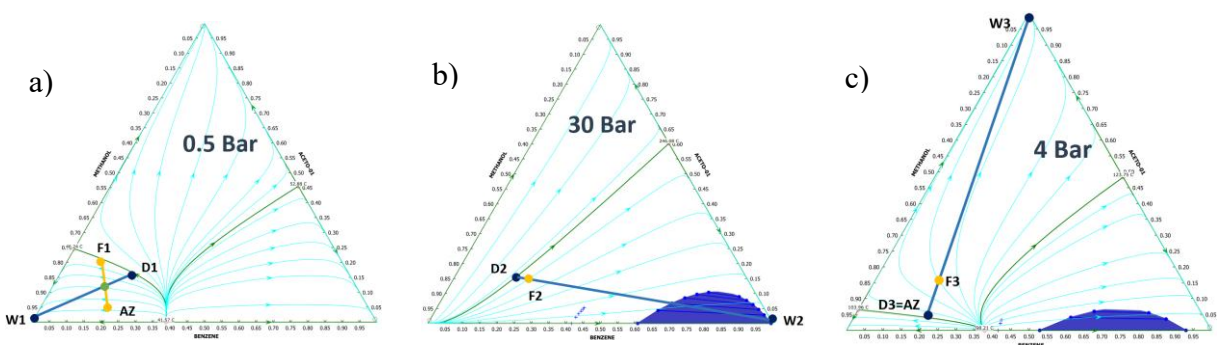
În Figură 4 sunt prezentate dreptele de operare ale coloanelor de separare. Amestecul ternar de compoziție F1 (10% benzen, 70% metanol și 20% acetonitril, procente molare) este introdus în coloana 1 și se separă în produsul de vârf D1 și produsul de blaz W1 (99% acetonitril), cele trei compoziții sunt plasate pe aceeași dreaptă de operare. Presiunea curentului de distilat de la coloana 1 se modifică cu o pompă până la 900 kPa. Se poate observa în Figura 4b că acest amestec este plasat în altă zonă de distilare din care se poate obține component pur în blaz W2 (99% benzen). Prin reducerea presiunii de la 900 kPa la 50 kPa se observă în Figura 4c că distilatul coloanei 2 este plasat în altă zonă de concentrație de unde se poate obține metanol de puritate ridicată (99% metanol în blaz W3). Distilatul coloanei 3 are compoziția amestecului de alimentare și poate fi recirculat.



Figură 3. Schemele de separare ale amestecului ternar: Schema 1 (a): HP->LP->HP; Schema 2 (b) : LP->HP->LP



Figură 4 Drepte de operare pentru: a) coloana 1 (presiune de operare 300 kPa), b) coloana 2 (presiune de operare 900 kPa), c) coloana 3 (presiune de operare 50 kPa), diagrame calculate cu modelul Wilson



Figură 5. Drepte de operare pentru: a) coloana 1 (presiune de operare 300 kPa), b) coloana 2 (presiune de operare 900 kPa), c) coloana 3 (presiune de operare 50 kPa), diagrame calculate cu modelul NRTL

Dreptele de operare cât și presiunile pentru schema 2, simulată cu modelul NRTL, se pot observa în Figură 5. Producții puri se obțin astfel: în W1 se separă metanol, în W2 benzen și în W3 acetonitril.

3.3 Simularea schemei de separare

În Tabel 5 se pot observa caracteristicile coloanelor simulate cu Aspen HYSYS v15 utilizând cele două modele termodinamice Wilson și NRTL. Acestea au fost obținute implementând algoritmul de alegere al refluxului și numărului de talere prezentat de către Zhu et al. [1]. Se observă că modelul termodinamic WILSON oferă valori ale parametrilor de operare mai predictibile comparativ cu NRTL. Astfel, pentru a putea ști cu certitudine că optimizarea instalației duce la valori relevante, predictibile și în limitele de operare date de către datele experimentale VLE, se decide continuarea experimentului teoretic utilizând modelul WILSON.

Tabel 5 Caracteristicile coloanelor C1, C2 și C3 simulate cu modelele termodinamice WILSON și NRTL

Parametru	Coloana C1	Coloana C2	Coloana C3
Modelul WILSON			
Presiune, kPa	300	900	50
Număr de talere	38	23	30
Sarcină reținer, kW	4870	4183	2462
Sarcină condensator, kW	5082	3880	1846
Modelul NRTL			
Presiune, kPa	50	3000	400
Număr de talere	55	20	40
Sarcină reținer, kW	3366	4470	7257
Sarcină condensator, kW	3345	3503	7829

3.4 Optimizarea schemei de separare și analiza economică

3.4.1 Programarea experimentală și simularea

Primul pas al procesului de optimizare a instalației de separare constă în generarea unui plan experimental care să acopere în mod eficient spațiul variabilelor de decizie. În cadrul lucrării de față, metoda utilizată pentru discretizarea spațiului parametric este Latin Hypercube Sampling (LHS), implementată în programul MATLAB. Această tehnică asigură o distribuție uniformă a punctelor experimentale pe întregul domeniu de variație al fiecărei variabile [1].

Variabilele de decizie luate în considerare pentru optimizare sunt parametrii de operare ai celor trei coloane de distilare: rapoartele de reflux ale celor trei coloane (R_1 , R_2 , R_3) și debitele de blaz (W_1 , W_2 , W_3), exprimate în kmol/h. Limitele de variație au fost stabilite pe baza simulării de bază efectuate anterior în Aspen HYSYS și sunt prezentate în Tabel 6.

Planul experimental a fost generat cu ajutorul funcției *lhsdesign* din MATLAB, producând un număr de 800 seturi de variabile. Implementarea algoritmului de discretizare presupune mai întâi generarea unei matrici LHS cu valori în intervalul normalizat, urmată de scalarea la unitățile fizice reale prin relația:

$$X_{\text{plan}} = lb + (ub - lb) \times lhs_{\text{raw}} \quad (3)$$

unde lb și ub reprezintă limitele inferioare și, respectiv, superioare ale fiecărei variabile de decizie, iar lhs_raw este matricea generată în intervalul normalizat.

Tabel 6. Limitele de variație ale variabilelor de decizie ale modelului matematic

Variabilă	Simbol	Min	Max	Unitate
Reflux Col. 1	R ₁	1,9	4,0	—
Reflux Col. 2	R ₂	1,7	6,0	—
Reflux Col. 3	R ₃	1,3	4,0	—
Blaz Col. 1	W ₁	17	21	kmol/h
Blaz Col. 2	W ₂	7,8	10	kmol/h
Blaz Col. 3	W ₃	62	73	kmol/h

Cele 800 de seturi de variabile generate au fost importate în simulatorul de proces Aspen HYSYS, care permite rularea automată a unui număr mare de simulări cu parametri diferiți. Caracteristicile termodinamice ale sistemului ternar acetone-nitril-metanol-benzen, prezența celor trei azeotropi binari și limitele de distilare ce variază cu presiunea fac ca modelarea să fie deosebit de complexă [2, 3]. În urma rulării tuturor simulărilor, punctele neconvergente sau fizic inadmisibile au fost eliminate. Din cele 800 de puncte inițiale, au rezultat 715 puncte valide, care au constituit setul de date utilizat pentru etapele ulterioare de modelare și optimizare.

3.4.2 Optimizarea schemei de separare

În această lucrare optimizarea instalației de separare urmărește minimizarea costului total anual (TAC: Total Annual Cost) și maximizarea venitului total anual (TAR: Total Annual Revenue). Aceste două criterii sunt conflictuale în general, ceea ce impune utilizarea unui cadru de optimizare multi-obiectiv. Costul total anual (TAC) cuprinde suma costurilor de capital (CAPEX) anualizate și a costurilor operaționale (OPEX). Costurile de capital sunt determinate, în practică, de investițiile cu coloanele de distilare (corpul coloanei și talerele), condensatoarele și reținerbătoarele. Costurile operaționale includ consumul de energie termică la reținerbătoare și consumul de apă de răcire la condensatoare.

Costul de capital anualizat s-a calculat conform ecuației 4 [8]:

$$TAC = (Cost_{col} + Cost_{tray} + Cost_{ref} + Cost_{cond}) \cdot \frac{CEPCI_{2025}}{CEPCI_{ref}} \cdot CRF \quad (4)$$

Unde CEPCI- reprezintă indicele economic de cost al instalațiilor chimice (Chemical Engineering Plant Cost Index) și este folosit în calculele economice pentru a actualiza formulele la costurile echipamentelor actuale, acesta se calculează cu relația:

$$C_2 = C_1 \frac{CEPCI_{actual}}{CEPCI_{referință}} \quad (5)$$

Iar CRF reprezintă factorul de recuperare [8] și este calculat considerând o dobândă anuală de $i = 6\%$ pentru o durată de $n = 20$ de ani.

$$CRF = \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (6)$$

Formulele de calcul ale costului coloanelor, talerelor și schimbătoarelor de căldură, în funcție de dimensiuni și tipul acestora au fost preluate din Turton et al. [8].

Venitul total anual (TAR) se calculează pe baza debitelor masice ale produșilor finali (acetonitril, metanol, benzen) și a prețurilor de piață ale acestora, ponderate în funcție de puritatea obținută. Tabel 7 prezintă prețurile utilizate în calculul TAR pentru cele două niveluri de puritate considerate.

Tabel 7. Prețuri de piață utilizate în calculul TAR în funcție de puritatea produsului [9].

Componenta	Preț (puritate ≥ 99%) [\$/t]	Preț (puritate ≥ 95%) [\$/t]
Benzen (BZ)	1.600	800
Acetonitril (AN)	1.000	500
Metanol (MetOH)	450	225

Funcția TAR este definită ca venitul brut din vânzarea produselor, calculat anual pentru un timp de operare de 8.000 h/an. Diferența dintre TAR și TAC reprezintă profitul anual al instalației, indicator esențial al eficienței economice a procesului de separare [8].

3.4.3 Prelucrarea Datelor și validarea modelului matematic

Cele 715 puncte de simulare valide au constituit baza de date pentru antrenarea modelelor și ulterior pentru optimizarea multi-obiectiv. Înainte de utilizarea datelor în modelul de machine learning, a fost necesară o etapă de pre-procesare și verificare a calității datelor. Prima etapă a constat în calculul funcțiilor obiectiv (TAC și TAR) pentru fiecare dintre cele 715 puncte simulate. Datele extrase din simulare sunt: rapoartele de reflux, debitele de căldură ale schimbătoarelor, puritățile compuşilor și debitele de produși obținute.

A doua etapă a presupus eliminarea valorilor aberante din setul de date. Valorile extreme care deviau semnificativ de la tendința generală a datelor au fost identificate prin analiza statistică a distribuțiilor și eliminate pentru a preveni distorsionarea modelelor.

Pentru a putea obține funcții care prezintă valori continue pe domeniile de variație a datelor de decizie s-a decis folosirea modelelor machine learning de tip Gaussian Process Regression (GPR), antrenate în MATLAB utilizând funcția *fitrgp*. Această funcție implementează regresia cu procese gaussiene, o metodă non-parametrică de învățare automată [10]. Metoda GPR este deosebit de potrivită pentru probleme cu un număr moderat de date de antrenare și cu relații complexe, neliniare, între variabilele de intrare și cele de ieșire [10].

În cadrul acestei lucrări au fost antrenate cinci modele GPR distincte, câte unul pentru fiecare variabilă de interes. Tabel 8 prezintă modelele antrenate și rolul lor în procesul de optimizare.

Validarea statistică a modelelor GPR a fost realizată prin calcul coeficientului de determinare R^2 și al abaterii standard relative [7]. Valorile obținute pentru fiecare model sunt prezentate în Tabel 9, iar graficele de paritate și ale reziduurilor au confirmat calitatea predicțiilor.

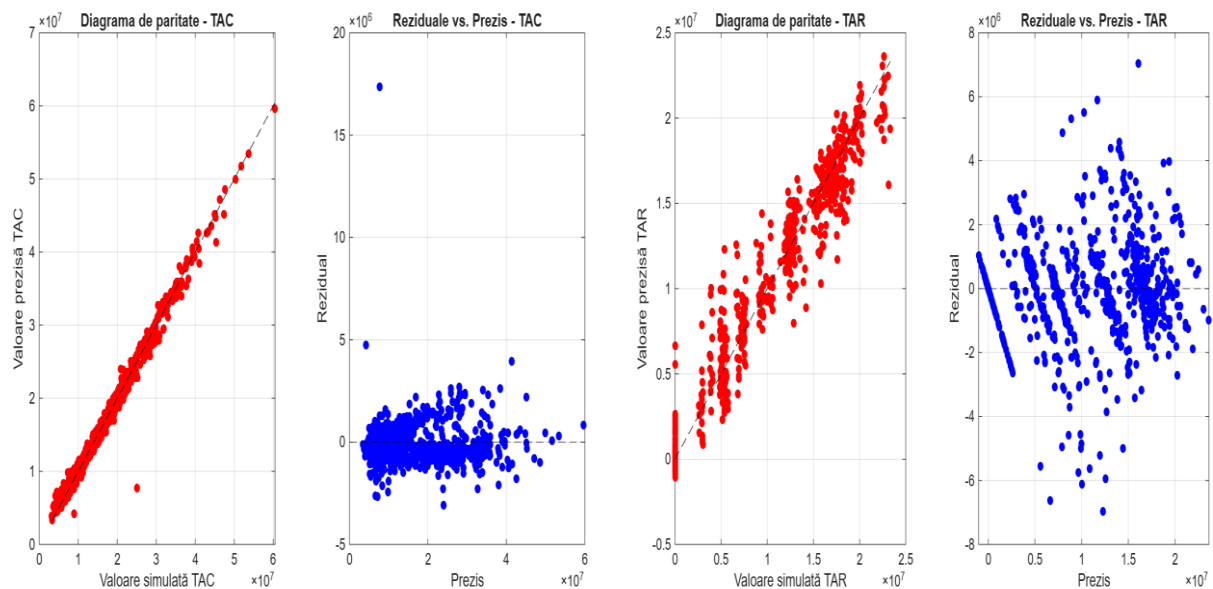
Tabel 8. Modelele GPR antrenate și rolul lor în procesul de optimizare.

Model	Variabilă dependentă	Rol în optimizare
GPR-TAC	Cost total anual (TAC) [\$/an]	Funcție obiectiv - Minimizare
GPR-TAR	Venit total anual (TAR) [\$/an]	Funcție obiectiv - Maximizare
GPR-XA	Fracție molară acetonitril (x_A)	Restricție ($x_A \geq 0,99$)
GPR-XB	Fracție molară benzen (x_B)	Restricție ($x_B \geq 0,99$)
GPR-XM	Fracție molară metanol (x_M)	Restricție ($x_M \geq 0,99$)

Tabel 9. Indicatori statistici de validare ai modelelor GPR.

Model	R ²	Abatere relativă [%]
GPR-TAR	0,9885	1,94
GPR-TAC	0,9392	7,10
GPR-XA	0,9271	6,10
GPR-XB	0,9823	4,43
GPR-XM	0,9839	4,22

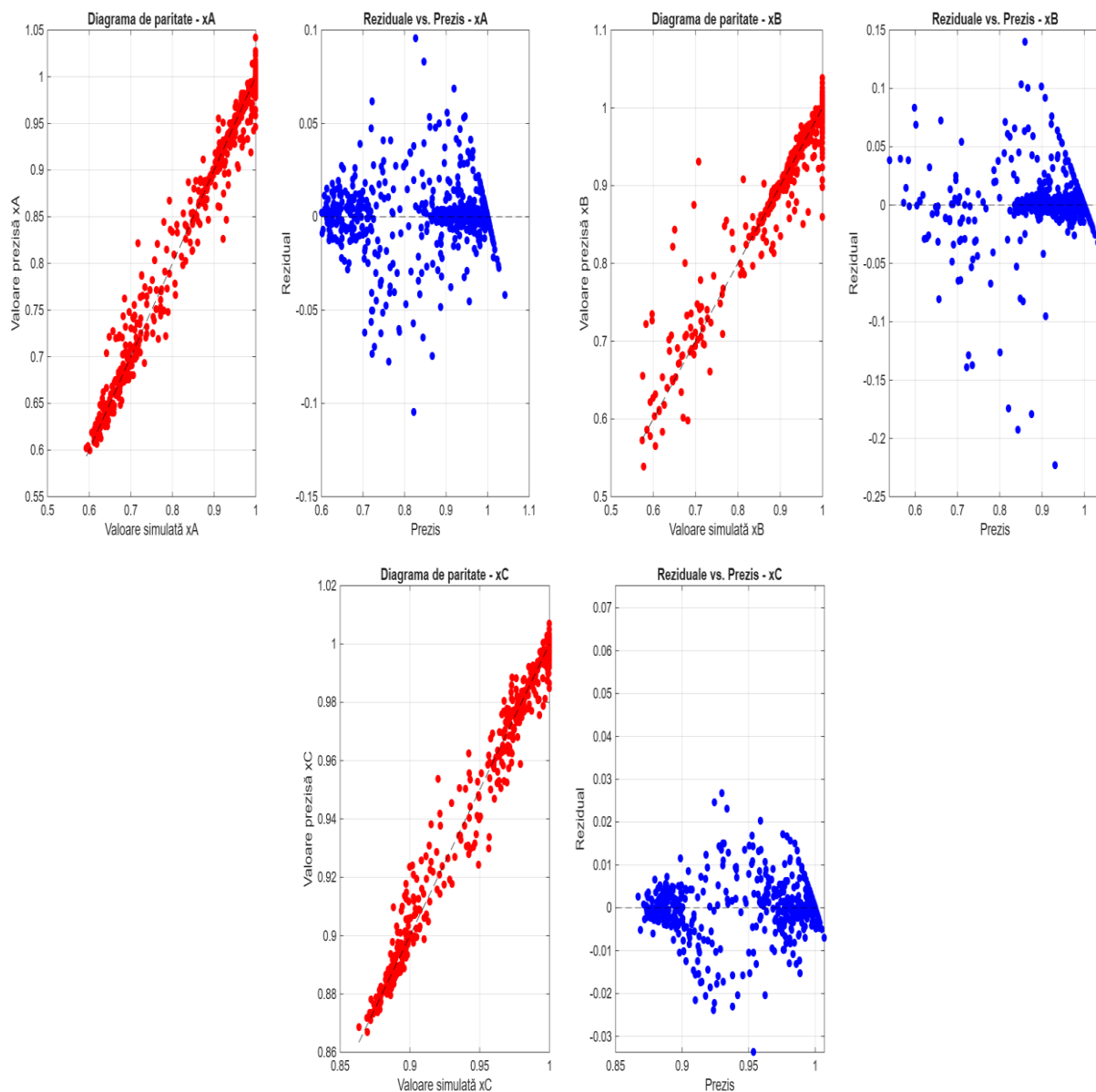
Valorile R² de peste 0,93 pentru toate modelele confirmă o calitate bună a predicțiilor. Cel mai ridicat R² a fost obținut pentru modelul GPR-TAR (R² = 0,9885) și GPR-XM (R² = 0,983). Graficele de paritate prezentate în Figură 6 și Figură 7 ilustrează corelația dintre valorile simulate în Aspen HYSYS și valorile prezise de modele.



Figură 6. Grafice de paritate pentru modelele GPR: comparație între valorile simulate (Aspen HYSYS) și valorile prezise de modelele GPR pentru TAC, TAR

Graficele de paritate pentru TAC și TAR arată că valorile sunt distribuite uniform în jurul diagonalei, astfel modelul prezice corect evoluția costurilor în funcția de variabilele de decizie. Valorile rezidualelor prezintă aceeași distribuție uniformă, în jurul valorii de zero, cu puține situații

în care valorile se abat semnificativ. Pentru valorile TAR, se observă o aproximare mai puțin riguroasă, dar care este validă statistic.

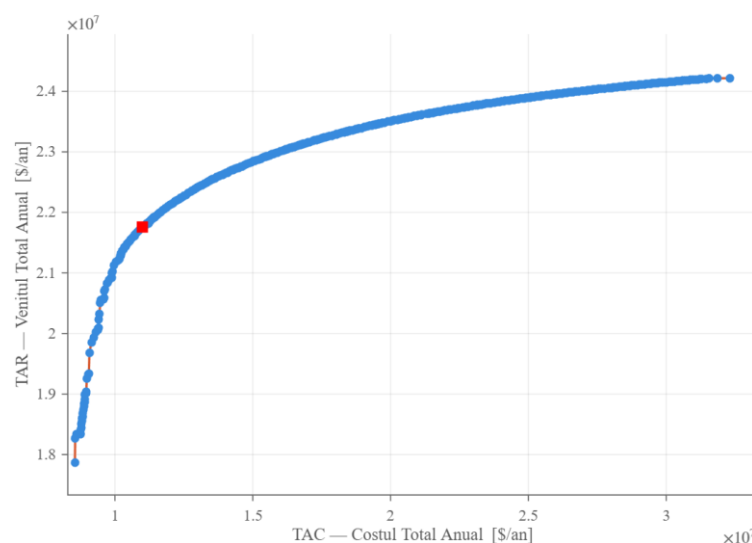


Figură 7. Grafice de paritate pentru modelele GPR: comparație între valorile simulate (Aspen HYSYS) și valorile prezise de modelele GPR pentru puritățile compuşilor

3.4.4 Frontiera Pareto și găsierea optimului

Optimizarea multi-obiectiv a fost realizată utilizând algoritmul genetic multi-obiectiv implementat în MATLAB prin funcția *gamultiobj*. Aceasta generează frontiera Pareto, ce reprezintă distribuția soluțiilor ne-dominate, compromisurile optime între cele două funcții obiectiv conflictuale: minimizarea TAC și maximizarea TAR [10].

Restricțiile de puritate impuse în procesul de optimizare sunt ca întotdeauna puritatea tuturor compuşilor obținuți să nu fie mai mică de 99%. Algoritmul genetic a evaluat un număr de puncte candidate, utilizând modelele GPR antrenate. Frontiera Pareto obținută este prezentată în Figură 8.



Figură 8. Frontiera Pareto obținută prin optimizare multi-obiectiv a TAC [\$/an] vs. TAR [\$/an]. Punctul optim ales este marcat cu o pătrat.

Analiza frontierei Pareto relevă că, în zona de interes, venitul TAR crește rapid față de costul TAC, ceea ce indică posibilitatea obținerii unor câștiguri economice semnificative cu o creștere relativ modestă a costurilor. Pe baza acestei analize, a fost ales un punct optim care echilibrează în mod rațional cele două obiective. Valorile variabilelor de decizie corespunzătoare punctului optim ales sunt prezentate în Tabel 10.

Tabel 10. Valorile optime ale variabilelor de decizie identificate pe frontiera Pareto.

Variabilă	Valoare optimă	Unitate
Reflux Col. 1 (R_1)	1,9536	—
Reflux Col. 2 (R_2)	1,7295	—
Reflux Col. 3 (R_3)	1,9464	—
Blaz Col. 1 (W_1)	18,9822	kmol/h
Blaz Col. 2 (W_2)	8,1862	kmol/h
Blaz Col. 3 (W_3)	66,2893	kmol/h

3.4.5 Analiza Economică

În această lucrare verificarea punctului optim identificat prin optimizarea multi-obiectiv GPR a fost realizată prin simularea variabilelor corespunzătoare acestuia, prezentate în Tabel 11. Comparația dintre predicțiile modelelor GPR și valorile simulate direct în Aspen HYSYS confirmă acuratețea ridicată a modelelor, cu erori relative (ϵ_{rel}) sub 5% conform Tabel 11.

Tabel 11. Comparație GPR vs. Aspen HYSYS pentru punctul optim ales.

Indicator	GPR (predicție)	HYSYS (simulare)	ϵ_{rel} [%]
TAC [\$/an]	$1,09 \cdot E7$	$1,12 \cdot E7$	1,88
TAR [\$/an]	$2.18 \cdot E7$	$2.25 \cdot E7$	4,32
x_A (acetonitril)	$\sim 1,0$	1,01	-1,25

x_B (benzen)	$\sim 1,0$	0,9995	0,5
x_M (metanol)	0,9979	1,0	-0,33

Compararea performanței economice a instalației optimizate față de operarea inițială relevă câștiguri economice substanțiale, prezentate în Tabel 12.

Tabel 12. Comparație economică: operare inițială vs. operare optimizată prin GPR + Pareto.

Indicator	Operare inițială	Operare optimizată	Modificare [%]
TAC [mil. \$/an]	10,4	11,2	+7,69
TAR [mil. \$/an]	19,2	22,5	+17,19
Profit [mil. \$/an]	8,72	11,53	+32,3

Rezultatele demonstrează că optimizarea multi-obiectiv bazată pe modele GPR a condus la o creștere a profitului anual cu aproximativ 32,3%, de la 8,72 milioane \$/an la 11,53 milioane \$/an. Această îmbunătățire semnificativă a fost obținută prin ajustarea simultană a parametrilor operaționali ai celor trei coloane de distilare, menținând în același timp restricțiile de puritate impuse pentru toate cele trei produse (acetonitril, metanol, benzen ≥ 99 mol%).

4 Concluzii

Deși amestecul ternar acetonitril-benzen-metanol nu se poate separa prin distilare convențională, în cadrul acestei lucrări s-a propus o schemă de separare pentru obținerea metanolului, acetonitrilului și benzenului la puritate ridicată (≥ 99 mol%). Metoda de separare este distilarea cu schimbare de presiune, și prin proiectarea riguroasă a schemei de separare și prin alegerea adecvată a modelului termodinamic s-a simulat schema de separare. Compararea modelelor Wilson și NRTL a confirmat că ambele descriu cu acuratețe satisfăcătoare comportamentul termodinamic al sistemului la presiune atmosferică, dar la presiuni ridicate (500 kPa), diferențele dintre cele două modele devin semnificative, în special pentru perechea metanol–benzen, unde modelul NRTL arată și posibilitatea separării de faze lichid–lichid, fenomen pe care modelul Wilson nu îl poate reproduce. Din acest motiv, selectarea modelului termodinamic trebuie realizată cu atenție, în funcție de domeniul de presiune al procesului proiectat și de datele experimentale VLE disponibile.

Schema de separare de tip LP→HP→LP, cu presiunile de operare de 300 kPa, 900 kPa și 50 kPa, s-a dovedit fezabilă din punct de vedere termodinamic și economic, permițând traversarea granițelor de distilare prin exploatarea sensibilității la presiune a compoziției azeotropilor binari ai sistemului. Implementarea unui cadru de optimizare multi-obiectiv bazat pe modele GPR a redus semnificativ efortul computațional față de optimizarea directă în simulator, obținând predicții cu erori relative sub 5% față de valorile simulate în Aspen HYSYS. Creșterea profitului anual cu 32,3% confirmă potențialul ridicat al abordării propuse și validează integrarea tehnicilor de machine learning în optimizarea proceselor de separare complexe. Rezultatele obținute reprezintă un punct de plecare solid pentru studii viitoare privind integrarea energetică și analiza de sensibilitate a parametrilor de operare în condiții perturbate.

5 Bibliografie

- [1] Z. Zhu, D. Xu, X. Liu, Z. Zhang, Y. Wang, “Separation of acetonitrile/methanol/benzene ternary azeotrope via triple column pressure-swing distillation”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 169, pp. 66–77, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.06.009.
- [2] L. de M. J. Guimarães, W. B. Ramos, “Controle do Processo TCPSD para Separação da Mistura Acetonitrila/Benzeno/Metanol”, *Research, Society and Development*, vol. 11, no. 1, pp. e39811125105–e39811125105, Jan. 2022, doi: 10.33448/RSD-V11I1.25105.
- [3] C. Wang, C. Wang, C. Guang, Z. Zhang, “Comparison of extractive distillation separation sequences for acetonitrile/methanol/benzene multi-azeotropic mixtures”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 93, no. 11, pp. 3302–3316, Nov. 2018, doi: 10.1002/jctb.5693.
- [4] Y. Li, P. Bai, Q. Zhuang, “Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methanol and acetonitrile”, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 340, pp. 42–45, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2012.12.003.
- [5] I. Nagata, K. Tamura, “Vapor-Liquid Equilibria for Methanol+Acetone+Acetonitrile+Benzene at 328.15 K”, 1996, doi: 10.1021/je9601319.
- [6] NIST Chemistry WebBook, “National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook,” [Disponibil Online]: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [7] AspenTech, *Aspen Plus V15 — Property Methods and Models Reference Manual*. Bedford, MA, USA: Aspen Technology Inc., 2025. [Disponibil Online]: https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000103426
- [8] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, J. A. Shaeiwitz, and D. Bhattacharyya, “*Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*”, Fifth Edition, Upper Saddle River, NJ, USA, 2018.
- [9] “ICIS - Chemical Price Reports - Acetonitrile, Methanol, Benzene” ICIS Pricing, [Disponibil Online]: <https://www.icis.com/explore/commodities/chemicals/>.
- [10] C. E. Rasmussen and C. K. I. Williams, *Gaussian Processes for Machine Learning*. Cambridge, MA: USA: MIT Press, 2006.