

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione



Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

**EFFETTO DELLA VARIABILITÀ DI MERCATO SULLA
PROGETTAZIONE DI IMPIANTI CHIMICI**

Relatore: prof. Davide Manca

Alberto Conte matr. 814751

Riccardo Barzaghi matr. 813676

Anno Accademico 2014 – 2015

“Fate le cose nel modo più semplice possibile, ma senza semplificare”

Albert Einstein

Indice

Acronimi	12
Abstract	15
Capitolo 1: Conceptual Design degli impianti chimici	17
Capitolo 2: Panoramica del processo di produzione dello stirene	21
2.1 Stirene	21
2.2 Processo di produzione dello stirene	23
2.2.1 Produzione dello stirene da etilbenzene	23
Capitolo 3: Analisi delle serie storiche dei prezzi dei prodotti e delle materie prime	29
3.1 Metodologie e strumenti utilizzati	29
3.1.1 Indice di correlazione e correlogramma	29
3.1.2 Autocorrelazione e autocorrelogramma	31
3.1.3 Coefficiente di determinazione e Adjusted R ²	32
3.1.4 Media mobile	32
3.1.5 Criteri di scelta delle commodity di riferimento	33
3.2 Petrolio	33
3.2.1 Modelli economici e modelli econometrici per la previsione del prezzo del petrolio	35
3.2.2 Elaborazione del modello econometrico per la previsione dei prezzi del petrolio e generazione di scenari di evoluzione. Processo di Markov	36
3.2.3 Elaborazione del modello econometrico per la previsione dei prezzi del petrolio e generazione di scenari di evoluzione. Modelli autoregressivi	48
3.3 Analisi degli input e output del processo per la produzione di stirene	63
3.3.1 Etilene	65
3.3.2 Benzene	70

3.3.3 Etilbenzene	77
3.3.4 Stirene	79
3.3.5 Toluene	83
Capitolo 4: Ottimizzazione di un impianto per la produzione di stirene	89
4.1 Descrizione del processo	90
4.2 Effetti delle variabili di ottimizzazione	98
4.2.1 Effetto del vapore in ingresso	99
4.2.2 Effetto della temperatura in ingresso ai reattori	103
4.2.3 Effetto del volume dei reattori	105
4.3 Algoritmo di ottimizzazione	107
4.4 Approcci per l'ottimizzazione di impianto	112
4.4.1 Approccio Conceptual Design (CD)	113
4.4.2 Approccio DCD considerando la serie storica passata	121
4.4.3 Approccio DCD considerando scenari di previsione futura	122
4.5 Studio di fattibilità (distribuzioni DEP2, DEP3, DEP4)	127
4.6 Analisi della sensibilità della progettazione dell'impianto rispetto a particolari trend dei prezzi	134
4.6.1 Scenari rialzisti	134
4.6.2 Scenari ribassisti	136
4.6.3 Scenari costanti	137
4.6.4 Commenti ai risultati	139
4.7 Analisi dell'EP4 Cumulato per fasce di prezzo del petrolio	140
Capitolo 5: Conclusioni e sviluppi futuri	145
Appendice A: Stima dei costi	147
Appendice B: Quantificazione di un riciclo	149

Bibliografia	151
Ringraziamenti	157

Indice delle figure

Figura 1: Struttura e modello dello stirene monomero.	21
Figura 2: Distribuzione della capacità di produzione mondiale di stirene nel 2012 (tratto da McGroup, 2013).	22
Figura 3: Schemi di distillazione dello stirene. (A) Approccio standard; (B) Approccio Monsanto. (tratto da Ullmann's, 2011).	26
Figura 4: (A) Direzione positiva; (B) Direzione negativa.	30
Figura 5: Serie storica su base mensile dei prezzi del Brent e del WTI.	33
Figura 6: Fonti di approvvigionamento di petrolio negli Stati Uniti d'America (milioni di barili al giorno). (tratto da Mănescu e Nuño, 2015).	35
Figura 7: Shock mensili relativi da febbraio 2004 a settembre 2013. 116 valori mensili.	37
Figura 8: Distribuzione degli shock relativi in percentuale.	38
Figura 9. Inversione degli shock relativi. 1: si ha inversione; 0: non si ha inversione.	40
Figura 10. Numero di occorrenze di rialzo o ribasso consecutivo del prezzo del greggio.	41
Figura 11: Autocorrelogramma delle variazioni mensili (shock) relative del prezzo del petrolio.	42
Figura 12: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello Markoviano. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.	46
Figura 13: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello Markoviano. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013. In rosso tratteggiato l'andamento reale.	47
Figura 14: Decomposizione di serie storiche. Serie storica originale (y); tendenza (trend); stagionalità (seas); variazioni irregolari (irr). (tratto da Masarotto, 2005).	49
Figura 15: Applicazioni della media mobile sulla serie storica dei prezzi del Brent con un diverso numero di termini.	52
Figura 16: Shock mensili relativi da febbraio 2004 a settembre 2013, calcolati su dati in media mobile (a 4 termini).	53

Figura 17: Autocorrelogramma delle variazioni mensili relative del prezzo del petrolio cui è stata applicata una media mobile su quattro termini.	54
Figura 18: Modello per la previsione e valori mediati del prezzo del petrolio nella finestra temporale di autoregressione.	55
Figura 19: Serie storica del prezzo del petrolio privata della componente di tendenza. In rosso linea di tendenza lineare.	56
Figura 20: Serie storica reale e modellazione del prezzo del petrolio privata della componente di tendenza.	57
Figura 21: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi derivanti dal modello MA e prezzi reali.	58
Figura 22: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello regressivo. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.	60
Figura 23: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello regressivo. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013. In rosso tratteggiato l'andamento reale.	61
Figura 24: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni basati sul modello regressivo dopo l'aggiunta della componente stocastica. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013. In rosso tratteggiato l'andamento reale.	62
Figura 25: Schema a blocchi degli input e degli output del processo per la produzione di stirene a partire da benzene ed etilene.	63
Figura 26: Andamento del prezzo del petrolio, del gas naturale e dell'etilene da gennaio 2004 a settembre 2013. La media mobile (MA) si intende essere calcolata su 4 mesi.	65
Figura 27: Correlogramma tra il prezzo dell'etilene e il prezzo del gas naturale per diversi sfasamenti temporali.	66
Figura 28: Correlogramma tra il prezzo dell'etilene e il prezzo del petrolio per diversi sfasamenti temporali.	67
Figura 29: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi dell'etilene per diversi sfasamenti temporali.	67

Figura 30: Risultati del modello M3 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati da gennaio 2004 a settembre 2013.	69
Figura 31: 50 scenari di evoluzione del prezzo dell'etilene per i successivi 5 anni basati sul modello M3. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.	70
Figura 32: Andamento del prezzo del benzene da gennaio 2004 a settembre 2013.	71
Figura 33: Correlogramma tra il prezzo del benzene e il prezzo del petrolio per diversi sfasamenti temporali.	72
Figura 34: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del benzene per diversi sfasamenti temporali.	72
Figura 35: Risultati del modello M1 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati.	73
Figura 36: Risultati del modello M2 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati.	74
Figura 37: Prezzo del benzene e del toluene da gennaio 2004 a settembre 2013.	75
Figura 38: Correlogramma tra il prezzo del benzene e il prezzo del toluene per diversi sfasamenti temporali.	75
Figura 39: Risultati del modello M3 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati.	76
Figura 40: 50 scenari di evoluzione del prezzo del benzene per i successivi 5 anni basati sul modello M3. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.	77
Figura 41: Andamento della stima del prezzo dell'etilbenzene da gennaio 2004 a settembre 2013.	78
Figura 42: Andamento del prezzo di etilene, di benzene e di stirene da gennaio 2004 a settembre 2013.	79
Figura 43: Correlogramma tra il prezzo dello stirene e il prezzo del benzene per diversi sfasamenti temporali.	80
Figura 44: Correlogramma tra il prezzo dello stirene e il prezzo dell'etilene per diversi sfasamenti temporali.	80

Figura 45: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del benzene per diversi sfasamenti temporali.	81
Figura 46: Risultati del modello per la previsione del prezzo dello stirene e dati reali mediati.	82
Figura 47: 50 scenari di evoluzione del prezzo dello stirene per i successivi 5 anni. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.	82
Figura 48: Andamento del prezzo del toluene da gennaio 2004 a settembre 2013.	83
Figura 49: Correlogramma tra il prezzo del toluene e il prezzo del petrolio per diversi sfasamenti temporali.	84
Figura 50: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del toluene per diversi sfasamenti temporali.	84
Figura 51: 50 scenari di evoluzione del prezzo del toluene per i successivi 5 anni basati sul modello M3. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.	85
Figura 52: Schema di impianto per la produzione di stirene (simulazione condotta tramite il software UNISIM®).	92
Figura 53: Diagramma ternario per la miscela etilbenzene/stirene/acqua a 10 kPa (tratto da Luyben, 2011).	96
Figura 54: Diagrammi di equilibrio liquido-vapore per etilbenzene e stirene a 10 kPa (A) e a 50 kPa (B) (tratto da Luyben, 2011).	97
Figura 55: Diagramma di equilibrio liquido-vapore per toluene ed etilbenzene a 120 kPa (tratto da Luyben, 2011).	98
Figura 56: Effetto della portata di vapore. Temperatura e volume dei reattori rispettivamente fissati a 541 °C e 42.76 m ³ . Etilbenzene entrante pari a 132.8 kmol/h.	102
Figura 57: Effetto della temperatura. Portata di vapore e volume dei reattori rispettivamente fissati a 3000 kmol/h e 42.76 m ³ . Etilbenzene entrante pari a 132.8 kmol/h.	104

Figura 58: Effetto del volume dei reattori. Portata di vapore e temperatura rispettivamente fissati a 3000 kmol/h e 541 °C. Etilbenzene entrante pari a 132.8 kmol/h.	106
Figura 59: Andamenti dei prezzi di Brent, etilbenzene e stirene da gennaio 2004 a settembre 2013.	116
Figura 60: Variazione della configurazione, del volume dei reattori, della temperatura e della portata di vapore alimentato ottimale di impianto.	117
Figura 61: EP4 cumulato su 10 anni per ogni set di prezzi mensile secondo l'approccio standard CD.	119
Figura 62: EP4 cumulato su 5 anni per ogni set di prezzi mensile secondo l'approccio standard CD (linea blu) e considerando la reale variazione dei prezzi (linea rossa).	120
Figura 63: Andamento DEP4 cumulato al variare della temperatura. Portata vapore e volume del reattore fissati rispettivamente a 3000 kmol/h e 42.76 m ³ .	125
Figura 64: Andamento DEP4 cumulato al variare del volume dei reattori. Portata vapore e temperatura fissati rispettivamente a 3000 kmol/h e 541 °C.	125
Figura 65: Andamento DEP4 cumulato al variare di temperatura e volume dei reattori. Portata di vapore fissata a 3000 kmol/h.	125
Figura 66: Andamento DEP4 cumulato al variare del volume dei reattori. Portata vapore e temperatura fissati rispettivamente a 3000 kmol/h e 41 °C.	126
Figura 67: Andamento DEP4 cumulato al variare della portata di vapore. Volume dei reattori e temperatura fissati rispettivamente a 42.76 m ³ e 541 °C.	126
Figura 68: Andamento DEP4 cumulato al variare del volume dei reattori e portata di vapore. Temperatura fissata a 41 °C.	126
Figura 69: DEP2 cumulati per 100 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione di impianto #1488.	127
Figura 70: Distribuzione DEP2 _{cumulati} per la configurazione #1488. Gli scenari considerati sono 1000.	128
Figura 71: DEP3 cumulati per 100 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione di impianto #1488.	129

Figura 72: Distribuzione DEP3 _{cumulati} per la configurazione #1488. Gli scenari considerati sono 1000.	130
Figura 73: DEP4 cumulati per 100 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione di impianto #1488.	131
Figura 74: Distribuzione DEP4 _{cumulati} per la configurazione #1488. Gli scenari considerati sono 1000.	132
Figura 75: Differenza tra i DEP4 _{cumulati} della configurazione #1488 e #1476.	133
Figura 76: Scenari rialzisti del prezzo del petrolio.	135
Figura 77: Scenari ribassisti del prezzo del petrolio.	137
Figura 78: Scenari costanti del prezzo del petrolio, attorno a 50, 70 e 100 USD/bbl.	138
Figura 79: Prezzo del petrolio ordinato secondo un criterio crescente e rispettivi prezzi di stirene ed etilbenzene.	141
Figura 80: Prezzi di etilbenzene e stirene in funzione della quotazione del petrolio.	141
Figura 81: EP4 cumulati per fasce di prezzo del petrolio.	142

Indice delle tabelle

Tabella 1: Temperature di ebollizione dei principali componenti uscenti dal reattore.	26
Tabella 2: Valori della distribuzione degli shock relativi.	38
Tabella 3: Parametri della distribuzione della frequenza degli shock relativi.	39
Tabella 4: Valori dei parametri e correlazione del modello per la previsione del prezzo del petrolio.	55
Tabella 5: Valori dei parametri e correlazione del modello per la previsione della componente di stagionalità della serie storica del prezzo del petrolio.	57
Tabella 6: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi derivanti dal modello MA e prezzi reali.	58
Tabella 7: Valori della media e della deviazione standard utilizzati per la generazione degli scenari di previsione.	59
Tabella 8: Risultati dei modelli per la previsione del prezzo dell'etilene.	68
Tabella 9: Risultati dei modelli per la previsione del prezzo dell'etilene.	76
Tabella 10: Valori dei parametri e correlazione del modello per la previsione del prezzo dello stirene.	81
Tabella 11: Risultati dei modelli per la previsione del prezzo del toluene.	85
Tabella 12: Reazioni e relativi dati cinetici. Le pressioni parziali dei componenti sono espresse in Pa.	93
Tabella 13: Suddivisione del dominio dei gradi di libertà.	110
Tabella 14: Estremi ottimali delle variabili di processo riscontrate durante l'ottimizzazione.	118
Tabella 15: Configurazione ottimale ottenuta con approccio DCD considerando la serie storica passata.	121
Tabella 16: Configurazioni ottimali ottenute con approccio DCD su scenari di previsione futura.	123
Tabella 17: Dati statistici DEP2 _{cumulati}	128
Tabella 18: Dati statistici DEP3 _{cumulati}	130

Tabella 19: Dati statistici DEP4 _{cumulati}	132
Tabella 20: Differenza tra i DEP4 _{cumulati} della configurazione #1488 e #1476.	133
Tabella 21: Configurazione ottimali di impianto per scenari rialzisti.	136
Tabella 22: Configurazione ottimali di impianto per scenari ribassisti.	137
Tabella 23: Configurazione ottimali di impianto per scenari costanti del prezzo del petrolio.	139
Tabella 24: Confronto risultati analisi della sensibilità.	139

Acronimi

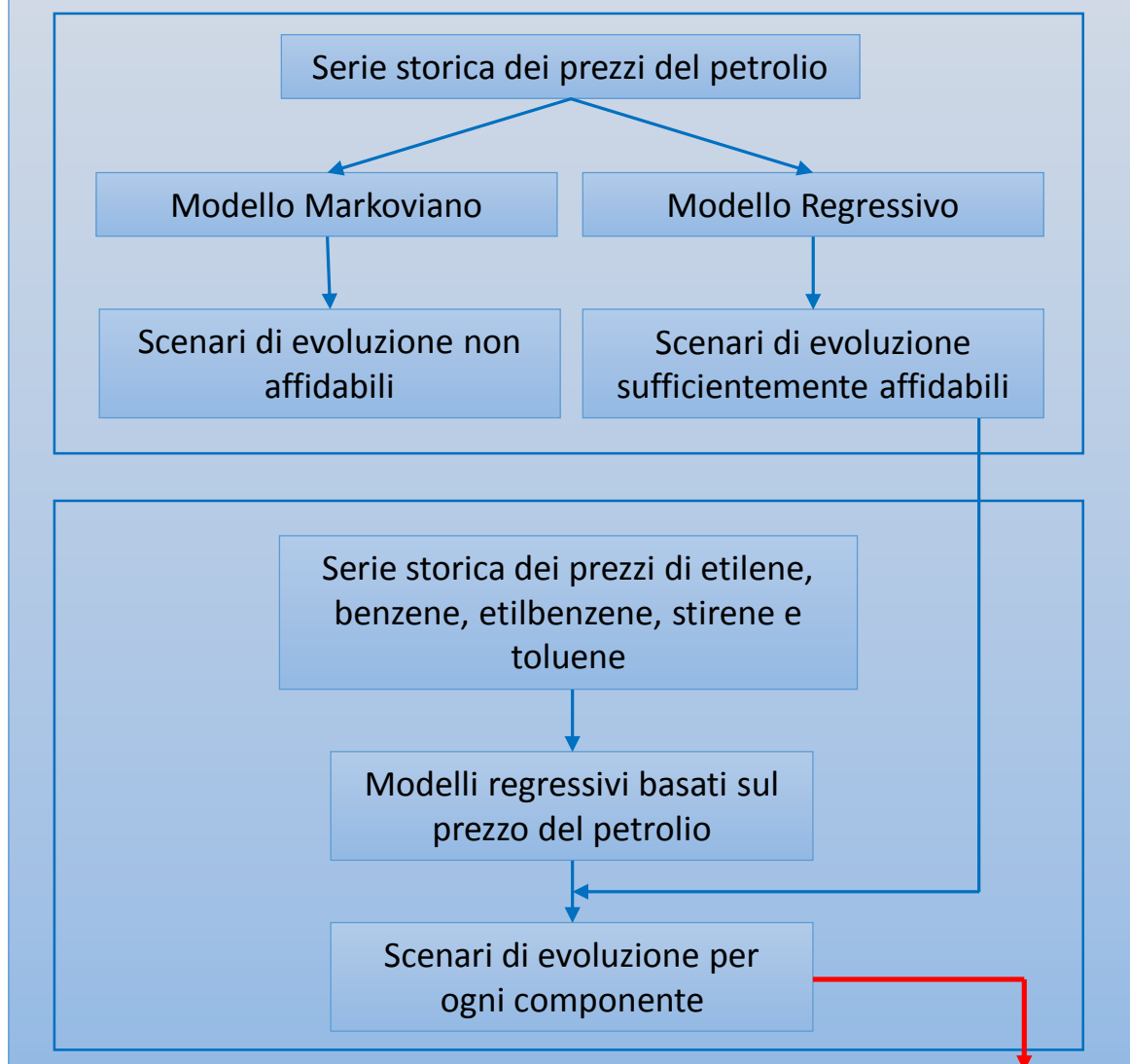
- CAPE computer aided process engineering
- CAPEX spese per capitale
- CD conceptual design
- CO petrolio (crude oil)
- DCD dynamic conceptual design
- DEP potenziale economico dinamico
- DEP2 potenziale economico di secondo livello dinamico
- DEP3 potenziale economico di terzo livello dinamico
- DEP4 potenziale economico di quarto livello dinamico
- EP potenziale economico
- EP2 potenziale economico di secondo livello
- EP3 potenziale economico di terzo livello
- EP4 potenziale economico di quarto livello
- HDA idrodealchilazione del toluene
- IRR internal rate of return
- M&S marshall and swift
- MA moving average
- MRS markov regime switching
- NPV net present value
- OPEX spese operative
- PSE process systems engineering
- RTO real time optimization

Organizzazione grafica dell'elaborato di tesi

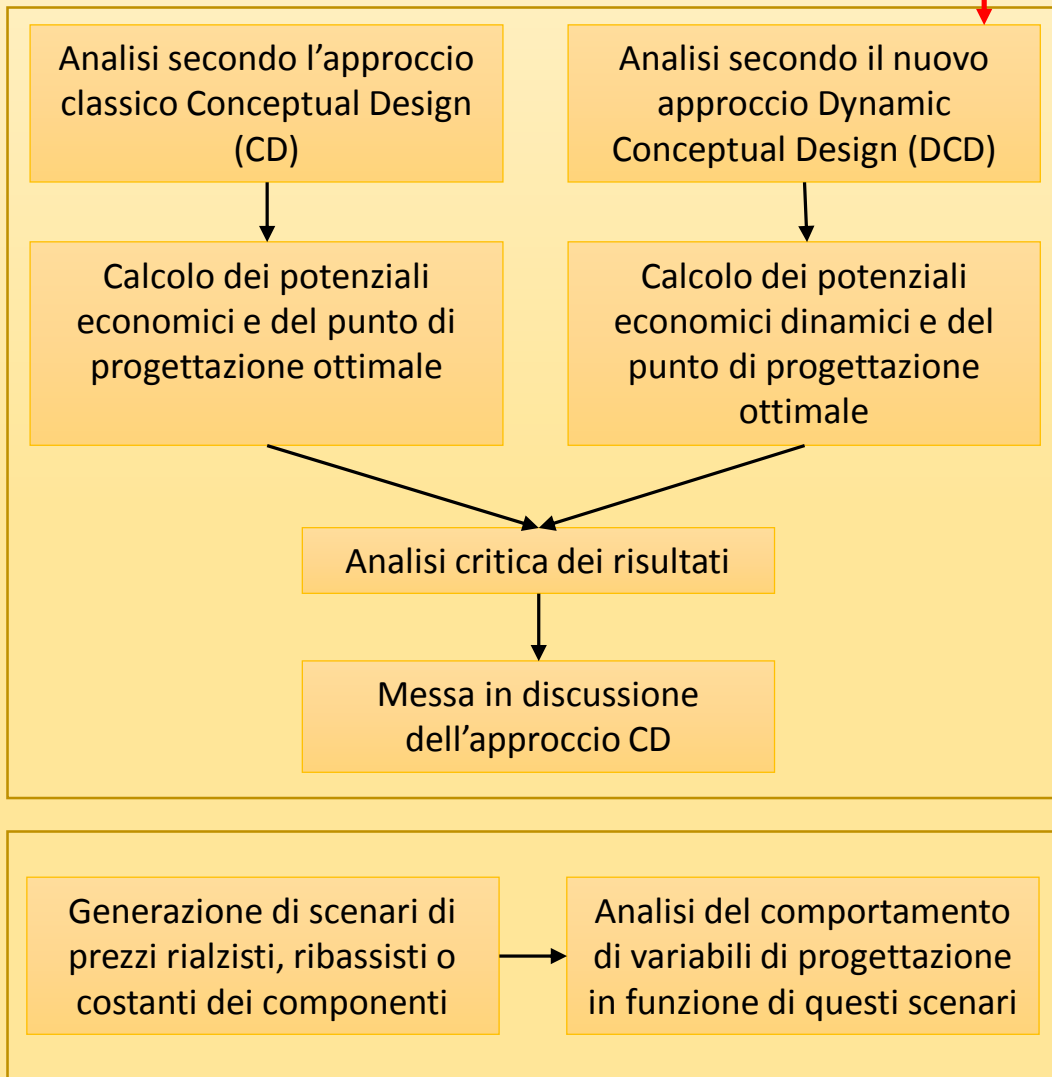
Capitolo 1: Conceptual Design degli impianti industriali

Capitolo 2: Panoramica del processo di produzione dello stirene

Capitolo 3: Analisi delle serie storiche dei prezzi dei prodotti e delle materie prime



Capitolo 4: Ottimizzazione di un impianto per la produzione di stirene



Abstract

Il **Capitolo 1** del presente elaborato di tesi introduce il lettore alla metodologia classica del *Conceptual Design* e mette in evidenza la sua principale limitazione. È opportuno che la progettazione di un impianto industriale tenga conto delle fluttuazioni di mercato che inevitabilmente interessano i prezzi di tutti i prodotti scambiati sui mercati finanziari.

Il **Capitolo 2** presenta in modo dettagliato il processo per la produzione dello stirene a partire da etilbenzene, che viene utilizzato come caso studio nel Capitolo 4 per valutare l'impatto delle fluttuazioni di mercato su variabili progettuali e operative.

Sulla base dell'analisi delle serie storiche dei prezzi dei principali reagenti, prodotti e sottoprodotti caratterizzanti il processo per la produzione di stirene nel **Capitolo 3** sono proposti opportuni modelli che consentono di stimare il prezzo di ciascuno di essi in funzione delle quotazioni del petrolio. L'utilizzo del prezzo del greggio come variabile indipendente per i modelli di tutti gli altri composti chimici rende necessaria una modellazione della sua serie storica, che viene condotta utilizzando due differenti classi di modelli. Questi sono in seguito utilizzati per la generazione di plausibili scenari di evoluzione futura delle quotazioni di tutti i principali composti del processo in analisi.

Il **Capitolo 4** traccia lo stato dell'arte del *Conceptual Design* e utilizza le metodologie ad oggi affermate nel panorama scientifico e industriale globale per condurre l'ottimizzazione del processo di produzione di stirene. In seguito, il Capitolo 4 evidenzia i principali limiti di questa metodologia e mette in crisi i presupposti su cui essa si fonda sulla base di evidenze sperimentali fornite da opportune analisi che considerano la variabilità dei prezzi di mercato sia dei prodotti che delle materie prime, aspetto a nostra conoscenza mai considerato nella metodologia classica. A seguito di tali evidenze il Capitolo 4 propone nuovi metodi che consentono di tener conto di questi aspetti e li utilizza per valutare l'impatto di differenti evoluzioni dei prezzi su variabili di progettazione ed operative dell'impianto preso in esame.

Capitolo 1: Conceptual Design degli impianti chimici

Con il termine “Conceptual Design” si intende l’insieme delle discipline che contribuiscono allo sviluppo, alla progettazione e alla conduzione ottimale di un processo industriale. In ambito ingegneristico, il Conceptual Design (CD) si prefigge l’obiettivo di trovare la migliore configurazione di un impianto in termini di variabili progettuali e di stimarne le condizioni operative nominali che conducano a una massimizzazione dei profitti pur rispettando norme sulla sicurezza e sulla sostenibilità ambientale. Il problema è di difficile risoluzione a causa dell’elevatissimo numero di alternative (Douglas, 1988, stima che il numero di configurazioni possibili per un impianto chimico di medie dimensioni sia nell’ordine dei miliardi) che possono essere prese in considerazione per la produzione di uno stesso prodotto finale. Infatti, statisticamente è possibile osservare che meno dell’1% delle idee per nuovi progetti vengano effettivamente realizzate su scala industriale (Douglas, 1988). In altre parole ci sono praticamente *infinite* possibilità di scelta, ma ognuna di queste presenta solo una minima probabilità di essere commercializzata. Poiché è frequente che i costi di processo associati a ognuna delle possibilità progettuali varino di oltre un ordine di grandezza è sufficiente l’utilizzo di metodologie di calcolo semplificate per condursi a uno sgrezzamento preliminare del problema e ad una stima dell’effettiva remuneratività associata a una specifica scelta progettuale. Solo se un processo è economicamente conveniente è possibile/opportuno approfondire l’analisi considerando altri fattori come la sicurezza, i limiti ambientali, la controllabilità etc., in modo da rendere sempre più esaustivo e dettagliato lo studio effettuato. Il problema è decisamente complesso e la tipica modalità di approccio a esso consiste nella sua decomposizione in sotto problemi più semplici. Comunemente si utilizza una scala gerarchica decisionale in cui a ogni livello della gerarchia è possibile focalizzarsi su specifiche scelte impiantistiche. Nel lavoro di tesi si discuterà approfonditamente lo stato dell’arte del CD, in particolare si evidenzieranno limiti e vantaggi del metodo proposto da Douglas (1988), ormai consolidato e utilizzato sia industrialmente sia in ambito accademico a livello mondiale. Questa metodologia prevede la suddivisione del problema

in cinque livelli decisionali, via via più approfonditi e dettagliati, che guidano il progettista nel compiere decisioni sulla progettazione di un impianto industriale. A ogni livello competono particolari indicatori economici, che vengono utilizzati come criterio guida per scelte progettistiche importanti che condizionano profondamente il *design* e lo schema di un processo. Gli indicatori economici sono calcolati come funzione dei ricavi dovuti alla vendita dei prodotti finiti, dei costi di investimento dovuti all'acquisto e all'installazione delle apparecchiature e dei costi variabili necessari per l'esercizio dell'impianto stesso e l'acquisto delle materie prime. Si mette in evidenza fin da subito come le quotazioni di mercato sia delle materie prime che dei prodotti finali siano intrinsecamente affette da una marcata volatilità dovuta alla variazione della domanda e dell'offerta verso uno specifico prodotto (Manca e Grana, 2010; Sorknæsa *et al.*, 2015; Manca *et al.*, 2015). La metodologia di Douglas (1988) non considera in alcun modo queste variazioni. La domanda che sorge spontanea e cui si vuole rispondere nel presente lavoro di tesi, è se la variabilità dei prezzi influisca su scelte progettuali rilevanti. Si andrà quindi ad analizzare se le basi sulle quali è fondato il metodo a oggi così diffuso siano esatte o intrinsecamente errate. L'approccio adottato per raggiungere questo obiettivo consiste nell'analisi di un importante processo reale. In particolare si utilizzerà come caso studio l'impianto per la produzione di stirene a partire da etilbenzene. Questo processo copre circa il 90% della produzione totale di stirene che gioca un ruolo fondamentale nel mercato chimico globale, infatti, lo stirene prodotto nell'anno 2012 ammonta a oltre 26 milioni di tonnellate (McGroup, 2013).

Per poter considerare gli effetti delle fluttuazioni dei prezzi di mercato si studieranno nella prima parte del presente elaborato appositi modelli econometrici atti alla previsione di possibili andamenti futuri delle principali sostanze presenti all'interno del processo di produzione dello stirene e solo nella seconda parte si utilizzeranno tali risultati per dimostrare l'inaffidabilità della metodologia CD proposta Douglas (1988) attraverso un'analisi che mette in crisi le ipotesi sulle quali il metodo è fondato. In particolare si quantificheranno gli effetti di differenti possibili andamenti dei prezzi/costi sulla scelta di variabili operative e progettuali ottimali proponendo nuove metodologie che consentano di tenerne conto. Si evidenzia fin da subito che l'obiettivo di questa tesi non è

L'ottimizzazione dettagliata di un impianto per la produzione di stirene, infatti, non si ottimizzerà l'impianto in ogni suo aspetto. Al contrario, sarà analizzato l'impatto della volatilità dei prezzi solo su alcune variabili esemplificative. Ciò non toglie che la metodologia che sarà proposta non possa essere utilizzata per effettuare ottimizzazioni di processo di dettaglio mirate sia in ambito industriale che accademico.

In conclusione, nel lavoro di tesi si utilizzerà la metodologia del CD, evidenziandone sia i pregi sia i difetti, per affrontare lo studio di fattibilità di un impianto di produzione dello stirene. Si proporrà successivamente un'evoluzione del CD che provi a superarne i limiti e si proporranno nuovi possibili studi a partire da tale metodologia.

Capitolo 2: Panoramica del processo di produzione dello stirene

Questo Capitolo fornisce una panoramica delle caratteristiche e della storia dello stirene, analizza le proprietà chimico fisiche e gli utilizzi e propone una visione complessiva dell'importanza di tale composto nell'industria chimica di processo sottolineandone i volumi di produzione avutesi nel passato e i probabili sviluppi futuri. Il Capitolo illustra inoltre i metodi di produzione, analizzando nel dettaglio il processo produttivo che utilizza come materia prima l'etilbenzene. Le informazioni riguardo la storia e lo sviluppo dei processi industriali presentati nel Capitolo sono tratte principalmente da Kirk-Othmer (2007) e Ullmann's (2011).

2.1 Stirene

Lo stirene [100-42-5], chiamato anche feniletilene (nome IUPAC), stirolo o vinilbenzene, è il più semplice e importante monomero aromatico. A temperatura ambiente è un liquido incolore infiammabile e dall'odore caratteristico dolciastro. Bolle a 145 °C e solidifica a -31 °C. È solubile in acetone, benzene, etere, n-eptano ed etanolo.

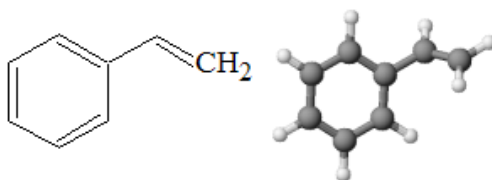


Figura 1: Struttura e modello dello stirene monomero.

Lo stirene è prodotto in grande quantità (26.4 milioni di tonnellate annue) e, grazie alla facilità con cui polimerizza, il suo principale impiego come monomero è la produzione di numerose materie plastiche, gomme e schiume isolanti. Tra i vari utilizzi possiamo citare: il polistirene, l'ABS (polimero acrilonitrile-butadiene-stirene), la gomma SBR (stirene-butadiene-rubber) e il copolimero stirene-divinilbenzene.

Lo stirene è stato isolato per la prima volta nel XIX secolo dalla distillazione dello storax, un balsamo naturale derivato da *liquidambar orientalis*, un vegetale diffuso in Turchia.

Nonostante la sua facile tendenza a polimerizzare fosse già nota, per molti anni non si sono trovati usi commerciali perché il polimero di produzione aveva scarse caratteristiche meccaniche. Lo sviluppo del processo di deidrogenazione da parte della I.G. Farben in Germania e della Dow Chemical negli Stati Uniti d'America attorno al 1930 è stato il primo stadio verso l'attuale tecnologia dello stirene. Diversi impianti di produzione furono costruiti in Germania prima della Seconda Guerra Mondiale per ricavare gomma sintetica. Divenne inoltre un materiale strategico anche negli USA quando, a causa della guerra, furono estromessi dal mercato sud asiatico della gomma naturale. Finita la guerra, la domanda del monomero continuò a salire, e il suo principale utilizzo si spostò dalla gomma sintetica al polistirene. Nel 1996 circa il 65% dello stirene veniva consumato per la produzione di polistirene. Nel 1970, negli USA, la produzione ammontava a 2 milioni di tonnellate l'anno e crebbe fino a 16.5 milioni di tonnellate nel 1995. Nel 2012, la produzione globale di stirene si attesta attorno a 26.4 milioni di tonnellate annue, con una capacità installata di 32.5 milioni di tonnellate (McGroup, 2013). Il grafico di Figura 2 mostra la distribuzione mondiale della capacità di produzione di stirene nel 2012.

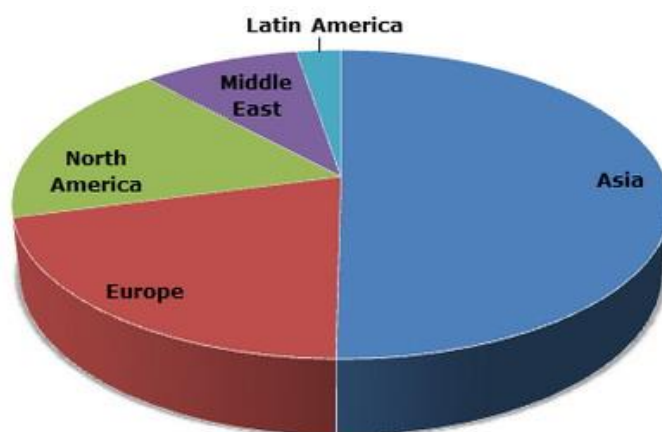


Figura 2: Distribuzione della capacità di produzione mondiale di stirene nel 2012 (tratto da McGroup, 2013).

Molti fattori hanno contribuito al così rapido sviluppo di questa materia prima. In primo luogo può essere maneggiato con facilità e sicurezza. In secondo luogo può essere polimerizzato e copolimerizzato sotto una discreta varietà di condizioni operative in un innumerevole numero di differenti prodotti con le più svariate proprietà chimico fisiche e

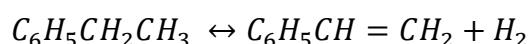
meccaniche. Inoltre, le materie prime di partenza, benzene ed etilene, sono prodotti dall'industria chimica di base presenti in grandi quantità ed a prezzi modici.

2.2 Processo di produzione dello stirene

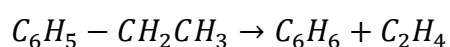
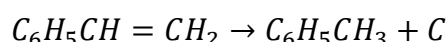
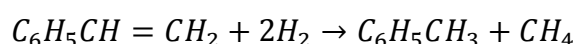
La principale via di produzione dello stirene è la deidrogenazione dell'etilbenzene. Tale processo è utilizzato per circa il 90% della produzione mondiale. La restante parte è ottenuta dalla coproduzione di ossido di propilene e stirene (processo PO-SM).

2.2.1 Produzione dello stirene da etilbenzene

La deidrogenazione dell'etilbenzene è caratterizzata dalla seguente reazione:



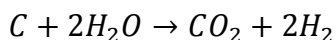
Tale reazione avviene su catalizzatore a base di ossido di ferro (Fe_2O_3 , elemento attivo), ossido di cromo (Cr_2O_3 , supporto) e carbonato di potassio (K_2CO_3 , promotore) in un reattore a letto fisso in presenza di vapore. La reazione è interessata da equilibrio termodinamico ($\Delta G^\circ_R = 0$ a $700^\circ C$). In particolare, è una reazione endotermica favorita ad alta temperatura e si opera a $550-600^\circ C$. La temperatura è limitata superiormente dalla disponibilità di catalizzatore e dalla perdita di selettività dovuta a reazioni indesiderate che avvengono con meccanismo radicalico. I principali sottoprodotti di reazione sono toluene e benzene che si formano dalle seguenti reazioni parassite:



Altri sottoprodotti di reazione includono anidride carbonica, metano, etilene, fenilacetilene, viniltoluene, xilene, cumene, propilbenzene, etiltoluene, butilbenzene ed altri aromatici pesanti. Anche se questi ultimi sottoprodotti hanno un'importanza trascurabile dal punto di vista della perdita di selettività, essi aumentano i costi di purificazione per garantire una certa qualità dello stirene prodotto.

Si noti che uno dei sottoprodotti di reazione è il carbonio allo stato solido (*i.e.* carboncino) il quale provoca una progressiva disattivazione del catalizzatore a causa del deposito di *coke*.

Il carbonio depositato può essere rimosso attraverso la cosiddetta *water gas reaction*, la quale è attiva su un catalizzatore a base di potassio.



Bisogna inoltre considerare che alle temperature di reazione la costante di equilibrio è molto bassa. Dal momento che la reazione di sintesi avviene con un aumento del numero di moli, per spostare l'equilibrio verso i prodotti e ottenere rese per passaggio ragionevoli, si deve lavorare a basse pressioni.

Se si alimenta vapore in ambiente di reazione si ottengono molteplici effetti positivi:

- **Fluido termovettore:** la reazione è endotermica favorita ad alta temperatura. L'alimentazione di vapore non solo contribuisce all'innalzamento iniziale della temperatura, ma agisce da diluente termico in modo da ridurre la diminuzione della temperatura nel reattore man mano che la reazione procede.
- **Diluente materiale:** l'equilibrio si sposta verso i prodotti al diminuire della pressione di reazione. L'aggiunta di vapore diluisce i vari composti, causando una diminuzione delle pressioni parziali e uno spostamento dell'equilibrio di reazione verso destra (ossia verso il prodotto).
- **Rigenerazione del catalizzatore:** il vapore è il reagente della *water gas reaction* riportata precedentemente, e questo evita la disattivazione del catalizzatore a seguito dell'accumulo di *coke*.

A fronte di quanto scritto, risulta evidente che la scelta del rapporto vapore/idrocarburi in alimentazione è una variabile importante per quel che riguarda le scelte impiantistiche. Bisogna inoltre considerare che molti catalizzatori richiedono un rapporto SHR (*steam-to-hydrocarbon ratio*) intorno a 8-10. Dal momento che il vapore è un elemento costoso nell'economia energetica del processo la ricerca è indirizzata verso la produzione di nuovi catalizzatori che garantiscano alte selettività e che siano stabili a bassi SHR.

I catalizzatori utilizzati all'interno del reattore sono sottoposti a disattivazione col passare del tempo e sono quindi responsabili della riduzione di conversione e del conseguente calo di produttività del processo. Per far fronte a questo fenomeno una tipica tecnica industriale consiste nell'aumentare la temperatura man mano che il catalizzatore si disattiva. La vita dei catalizzatori varia da 1 a 4 anni, e molto spesso è compresa tra 18 e

24 mesi. Il catalizzatore è una voce di costo significativa nell'economia di processo a causa delle elevate quantità impiegate.

Il reattore di deidrogenazione dello stirene può essere isoterma o adiabatico. Un reattore isoterma ha il principale vantaggio di evitare temperature troppo alte in ingresso e mantenere circa la stessa temperatura lungo tutto il profilo di reazione. Il principale problema è che per garantire l'isotermia è richiesto un reattore multitubolare che assicuri la necessaria superficie di scambio termico. Lo scambiatore risulta essere molto costoso e il riscaldamento deve essere effettuato con *flue gas* dal momento che i comuni sali fusi non resistono alle tipiche temperature di reazione. L'utilizzo di *flue gas* comporta però bassi coefficienti di scambio, e ciò si traduce in un numero elevato di tubi (e quindi in un elevato costo di investimento). Ad oggi, a causa di tali complicazioni, queste tipologie di reattori sono meno utilizzate rispetto ai reattori adiabatici.

Nei reattori adiabatici il calore di reazione è fornito dall'elevata quantità di vapore presente nell'ambiente di reazione. Per evitare un eccessivo abbassamento della temperatura solitamente si utilizzano due o tre reattori con riscaldamenti intermedi. I reattori sono a letto fisso e, per garantire basse perdite di carico, si sceglie di utilizzare una configurazione a flusso radiale.

A valle dei reattori di deidrogenazione si passa alla sezione di impianto adibita alla separazione. Inizialmente si procede alla rimozione di un elevato quantitativo di acqua in un separatore liquido-liquido. La fase organica è inviata a un treno di colonne di distillazione in modo tale da separare l'etilbenzene, ricircolato ai reattori, lo stirene, prodotto desiderato, e i vari sottoprodotti. Se si analizzano le temperature di ebollizione dei principali composti processati (Tabella 1) è possibile pensare a due diversi approcci di separazione.

Tabella 1: Temperature di ebollizione dei principali componenti uscenti dal reattore.

Composto	Temperatura di ebollizione [°C]
Benzene	80
Toluene	110
Etilbenzene	136
Stirene	145

Approccio standard

Si rimuovono inizialmente benzene e toluene, i quali possono essere a loro volta separati in un'altra colonna. Il benzene è inviato a monte dell'impianto di alchilazione con l'etilene mentre il toluene può essere venduto o inviato ad un impianto di deidrogenazione del toluene a dare benzene (HDA). In seguito si rimuove l'etilbenzene, che è riciclato all'inizio dell'impianto. Infine, lo stirene è purificato da composti pesanti e polimeri come mostrato in Figura 3A.

Approccio Monsanto

Si effettua un primo taglio tra etilbenzene e stirene. Il prodotto di testa entra in una colonna dove si separa l'etilbenzene (da riciclare) da benzene e toluene. Il prodotto di coda è inviato ad un'ultima colonna che lo purifica dai composti pesanti indesiderati (Figura 3B).

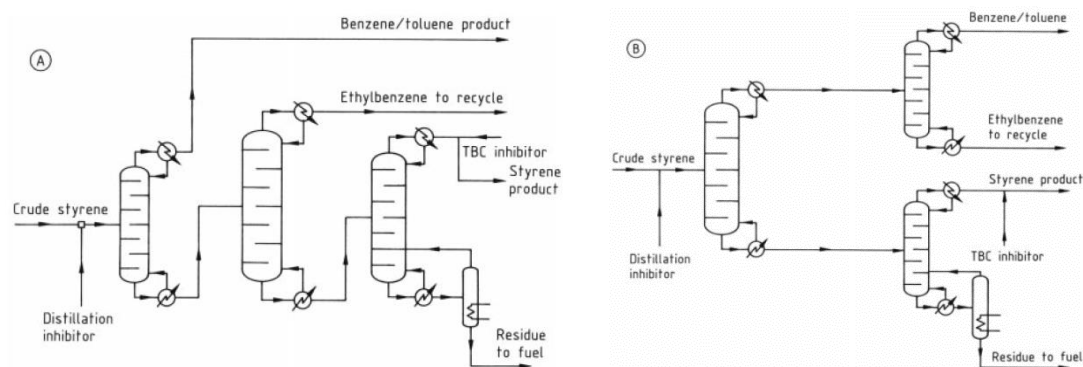


Figura 3: Schemi di distillazione dello stirene. (A) Approccio standard; (B) Approccio Monsanto. (tratto da Ullmann's, 2011).

La colonna di distillazione che separa l'etilbenzene non convertito dallo stirene è la più importante e costosa di tutto l'impianto e soffre ad alte temperature del problema di polimerizzazione dello stirene. A fronte di ciò si rende necessario lavorare sotto vuoto (per diminuire la temperatura operativa in colonna) e utilizzare particolari inibitori di polimerizzazione. Inoltre, la colonna risulta essere costosa in quanto caratterizzata da un elevato numero di stadi (70-100) e rapporto di riciclo a causa della volatilità relativa quasi unitaria tra stirene ed etilbenzene. Si ha quindi l'esigenza di mantenere basse le perdite di carico in colonna, per non raggiungere temperature indesiderate nella zona maggiormente esposta consistente nel ribollitore di coda. La scelta di una colonna a riempimento strutturato a bassa perdita di carico e con un elevato diametro, è la migliore soluzione per soddisfare queste esigenze.

Ad oggi, risultano essere operativi impianti *single train* in grado di produrre oltre 500,000 t/y di stirene.

Capitolo 3: Analisi delle serie storiche dei prezzi dei prodotti e delle materie prime

Questo Capitolo introduce gli strumenti utili all'analisi del comportamento delle serie storiche, al fine di poter derivare un opportuno modello per la generazione di scenari di evoluzione futura. Tali strumenti saranno applicati ai prezzi dei principali prodotti e materie prime del processo di produzione dello stirene. In particolare, il presente Capitolo studia gli andamenti dei prezzi di petrolio, etilene, benzene, etilbenzene, stirene e toluene.

3.1 Metodologie e strumenti utilizzati

3.1.1 Indice di correlazione e correlogramma

L'indice di correlazione determina in maniera quantitativa l'intensità del legame presente tra due variabili. L'affermazione dell'esistenza di una correlazione non implica alcuna affermazione sulla natura della relazione tra le due variabili, e tanto meno l'affermazione d'un rapporto di causa ed effetto. Si afferma semplicemente la tendenza di una variabile empirica a variare con approssimazione più o meno elevata (con un grado di correlazione più o meno alto) in funzione di un'altra. Talvolta le variazioni di una variabile derivano da quelle dell'altra (relazione tra statura del padre e quella del figlio), talvolta sono comuni (relazione tra statura e peso individuale), talvolta reciprocamente dipendenti (relazione tra prezzo e domanda di una merce: il prezzo offerto influisce a modificare la domanda, la domanda influisce a modificare il prezzo) (Treccani, 2015a).

L'entità e la direzione caratterizzano la relazione presente tra i valori delle due variabili vettoriali X e Y . Una direzione positiva indica che un aumento della variabile X è seguito da un aumento della variabile Y (Figura 4A). Al contrario, se un aumento di X conduce a una diminuzione di Y si parla di direzione negativa (Figura 4B).

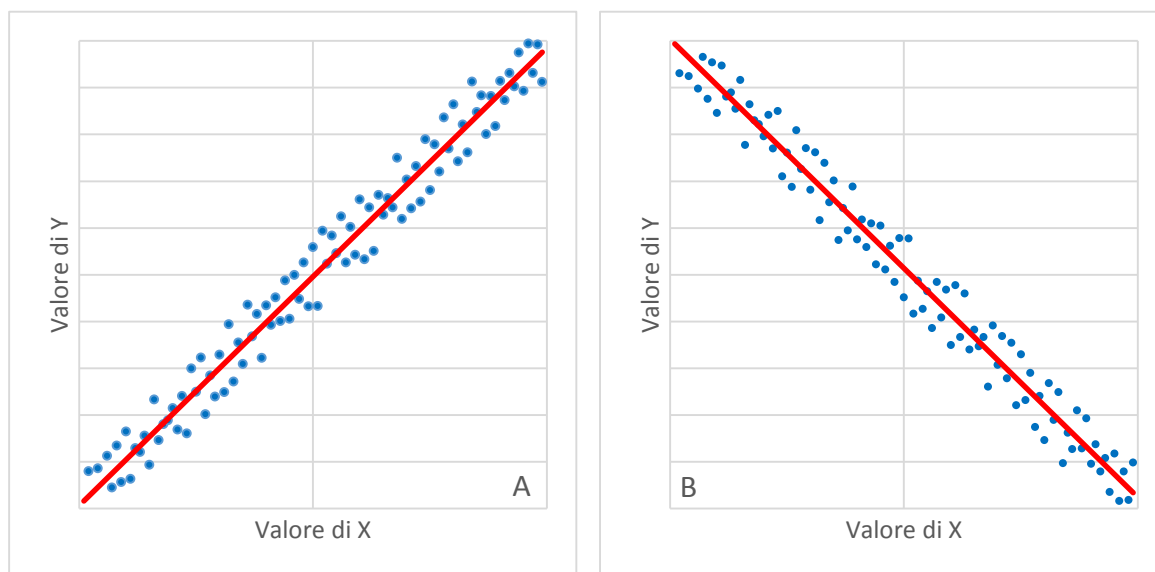


Figura 4: (A) Direzione positiva; (B) Direzione negativa.

L'entità indica quanto è forte il legame esistente tra le due variabili, in particolare quanto più i punti nei grafici a dispersione si dispongono attorno ad una retta, tanto più forte è la relazione tra le due variabili. Al fine di quantificare in un unico valore l'entità e la direzione si introduce il coefficiente di correlazione, il quale è un valore standardizzato compreso tra -1 e +1. Una correlazione perfettamente positiva è identificata da un valore di coefficiente di correlazione pari a +1 (e.g., misura del perimetro di un poligono regolare e quella del suo lato), mentre un valore pari a -1 indica una correlazione perfettamente negativa (e.g. numero di studenti presenti in un'aula e spazio ad essi disponibile). Un valore nullo di coefficiente di correlazione indica che tra i valori delle due variabili non vi è alcuna relazione.

La correlazione è calcolata usando l'indice di correlazione di Pearson-Bravais, che è definito come il rapporto tra la covarianza delle due variabili ed il prodotto delle loro deviazioni standard:

$$R = \frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (1)$$

dove σ_{XY} è la covarianza tra due variabili statistiche **X** e **Y** mentre σ_X e σ_Y sono le rispettive deviazioni standard.

La covarianza è un indice che permette di verificare una relazione lineare tra \mathbf{X} e \mathbf{Y} . Dato un insieme di N rilevazioni statistiche $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_N, Y_N)$ la covarianza è definita come:

$$\sigma_{XY} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \mu_X) (Y_i - \mu_Y) \quad (2)$$

dove μ_X e μ_Y indicano il valore medio delle due variabili statistiche, \mathbf{X} e \mathbf{Y} , rispettivamente, e N rappresenta la grandezza del campione (Treccani, 2015b).

Le deviazioni standard σ_X e σ_Y sono la misura della variabilità delle variabili aleatorie \mathbf{X} e \mathbf{Y} e sono definite come la radice quadrata della loro varianza.

Il correlogramma è un grafico cartesiano che evidenzia la correlazione tra due variabili \mathbf{X} e \mathbf{Y} in funzione del tempo di ritardo (*lag*) con cui esse sono reciprocamente traslate. Permette quindi di mostrare se si ha dipendenza dei valori che compongono il vettore \mathbf{X} dai valori che compongono il vettore \mathbf{Y} sfasati di un certo intervallo temporale τ . Questo strumento verrà ampiamente utilizzato nelle prossime Sezioni per verificare se esiste dipendenza tra il prezzo di una materia prima ed il prezzo di un dato composto di riferimento.

3.1.2 Autocorrelazione e autocorrelogramma

L'autocorrelazione è una funzione matematica calcolata in modo analogo alla correlazione, ma con la differenza che il vettore \mathbf{Y} coincide con il vettore \mathbf{X} sfasato di un certo intervallo temporale τ . È quindi uno strumento utile che permette di capire se esiste un fenomeno di autocorrelazione temporale all'interno della serie storica e che indaga se i valori di una certa grandezza sono influenzati dai valori precedenti della stessa grandezza.

La funzione di autocorrelazione viene mostrata nell'autocorrelogramma che è un grafico tracciato in modo analogo al correlogramma, ma con la differenza che le due serie storiche prese in considerazione (\mathbf{X} e \mathbf{Y}) coincidono. Il grafico riporta in ascisse lo sfasamento temporale (*lag*) considerato e in ordinate il corrispondente valore di autocorrelazione.

3.1.3 Coefficiente di determinazione e Adjusted R^2

Il coefficiente di determinazione R^2 è un criterio utile per verificare la bontà di adattamento di un modello autoregressivo lineare rispetto al campione dei dati in analisi. È definito come il quadrato dell'indice di correlazione di Pearson-Bravais introdotto precedentemente.

$$R^2 = \left(\frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y} \right)^2 \quad (3)$$

Il coefficiente di determinazione non è un buon metodo di giudizio nell'analisi di modelli con differente numero di parametri esplicativi in quanto esso può aumentare anche se le nuove variabili non hanno alcun effetto sul perfezionamento del modello. Per ovviare a questo problema si introduce l'*Adjusted R^2* , il quale, rispetto al semplice R^2 , verifica se l'aggiunta di parametri, con il conseguente incremento della complessità del modello, conduce ad un suo effettivo miglioramento.

$$R_{Adjusted}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{p}{n-p-1} \quad (4)$$

Nell'equazione p è il numero totale di parametri utilizzati e n è il numero dei dati presi in considerazione.

3.1.4 Media mobile

La media mobile è un indicatore statistico di tipo *lagging* che calcola la media di una determinata serie di dati, sommando i valori della serie e dividendo il tutto per il numero delle osservazioni.

$$\tau(t) = \frac{1}{m} [y(t) + y(t-1) + y(t-2) + \dots + y(t-m)] \quad (5)$$

Nella formula m indica il numero dei dati sui quali è effettuata la media mobile e y il valore della serie storica in un determinato istante temporale.

La principale finalità dello strumento è quella di depurare l'andamento delle serie storiche dal rumore di fondo, delineando con maggior chiarezza la tendenza dei mercati. La media mobile, essendo un indicatore di tipo *lagging*, introduce un certo tempo di ritardo dal momento che tiene conto dei valori passati.

3.1.5 Criteri di scelta delle commodity di riferimento

Come discusso in Manca (2012), Manca (2013a) e Manca *et al.* (2015) è utile identificare una dipendenza funzionale dei prezzi delle *commodity* (e.g., benzene, toluene, etilene ecc.) rispetto alle quotazioni di un componente di riferimento largamente disponibile e che giochi un ruolo significativo nella loro quotazione. Il petrolio è un buon candidato in quanto precursore di numerosi prodotti dell'industria chimica organica, tra cui quelli presenti nel processo di produzione di stirene, ed il suo prezzo è largamente conosciuto e periodicamente aggiornato.

3.2 Petrolio

I dati storici del petrolio sono stati reperiti dal sito web della U.S. Energy Information Administration. Sono stati presi in considerazione i prezzi del petrolio su base mensile dal 2004 al 2013 considerando 117 mensilità.

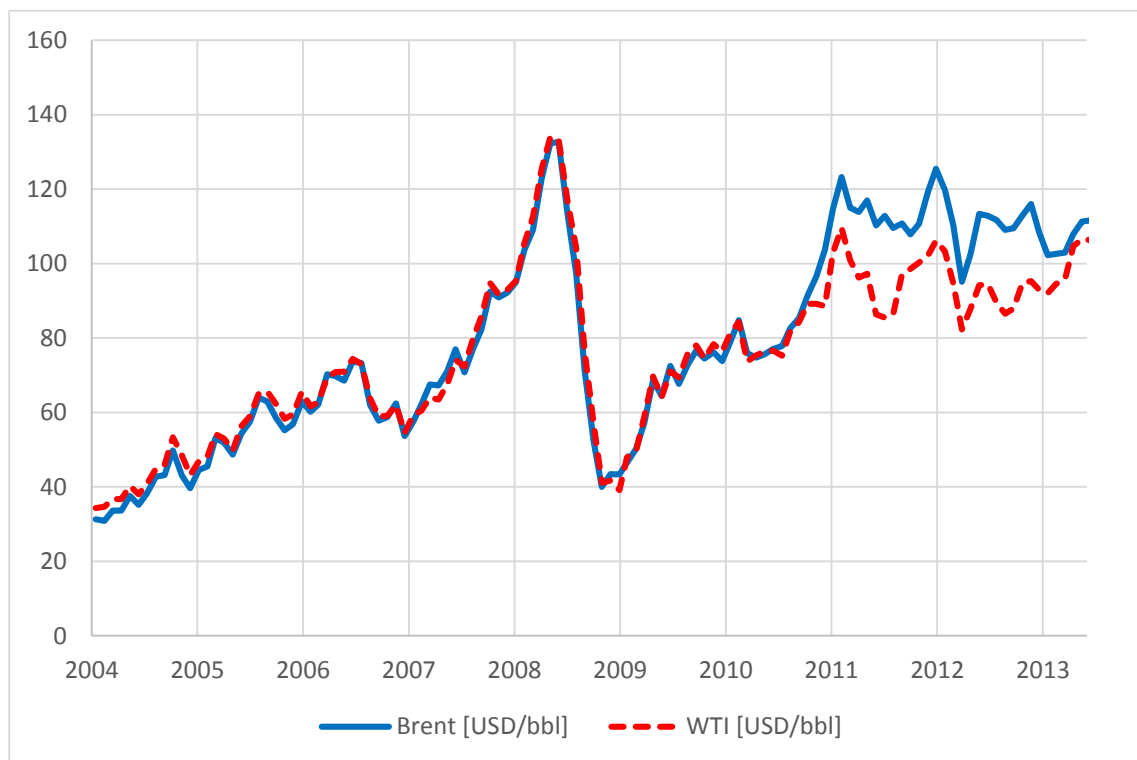


Figura 5: Serie storica su base mensile dei prezzi del Brent e del WTI.

Dal momento che per l'analisi degli Input/Output *stream* dell'impianto di produzione dello stirene si è scelto come componente di riferimento il petrolio, bisogna ora scegliere quale quotazione di mercato utilizzare. Il Brent si riferisce ad un petrolio di alta qualità

(bassa densità e basso contenuto di zolfo) estratto nei mari del Nord Europa, mentre il WTI (West Texas Intermediate) è un altro petrolio di riferimento con caratteristiche paragonabili al Brent, che viene estratto negli Stati Uniti d'America. A seguito della connotazione geografica delle quotazioni di Brent e WTI si ipotizza che sia ragionevole condurre analisi economiche che facciano riferimento ai rispettivi valori in funzione della collocazione dell'impianto. Per esempio per un impianto sito in Europa si pensa più appropriato utilizzare la quotazione del Brent, mentre per un impianto collocato negli USA è consigliabile l'utilizzo della quotazione del WTI.

Il grafico di Figura 5 mette in luce come le quotazioni varino considerevolmente anche in brevi intervalli temporali. Si evidenzia il crollo del prezzo che si ha avuto nel 2008 a causa della crisi economica globale, iniziata negli Stati Uniti a causa di una forte bolla speculativa immobiliare che si è aggravata con la bancarotta di diverse società finanziarie come *Lehman Brothers*. Il fenomeno si è propagato velocemente in diversi paesi europei dove le borse hanno accumulato forti correzioni nel corso dell'anno. Inoltre, si osserva che fino ai primi mesi del 2010 i prezzi del Brent e del WTI hanno avuto valori e andamenti praticamente sovrapposti. A partire dal 2010 si è riscontrato un allontanamento dei due *trend*, in particolare si è verificata una diminuzione della quotazione del WTI. Questo deprezzamento è dovuto principalmente al fenomeno conosciuto come *Shale Oil* (Baumeister e Kilian, 2015). Lo *Shale Oil* è una forma di petrolio non convenzionale che viene prodotto dalla conversione di materia organica all'interno di rocce sedimentarie mediante processi di pirolisi. L'estrazione di petrolio tramite questa metodologia è decisamente più complicata e costosa rispetto all'estrazione da pozzi tradizionali, ma nonostante tali complicazioni si è largamente diffusa negli USA a partire dal 2005 (OSTSEIS, 2015). Il volume estratto nel 2013 ammontava a circa 3.5 Mbbbl/d, quantità tre volte maggiore rispetto a quella estratta nel 2010 (EIA, 2014). Si stima che nel 2020 si raggiungeranno i 4.8 Mbbbl/d di petrolio estratto attraverso questa tecnologia, valore pari a circa un terzo della richiesta americana di questa materia prima (Mănescu e Nuño, 2015).

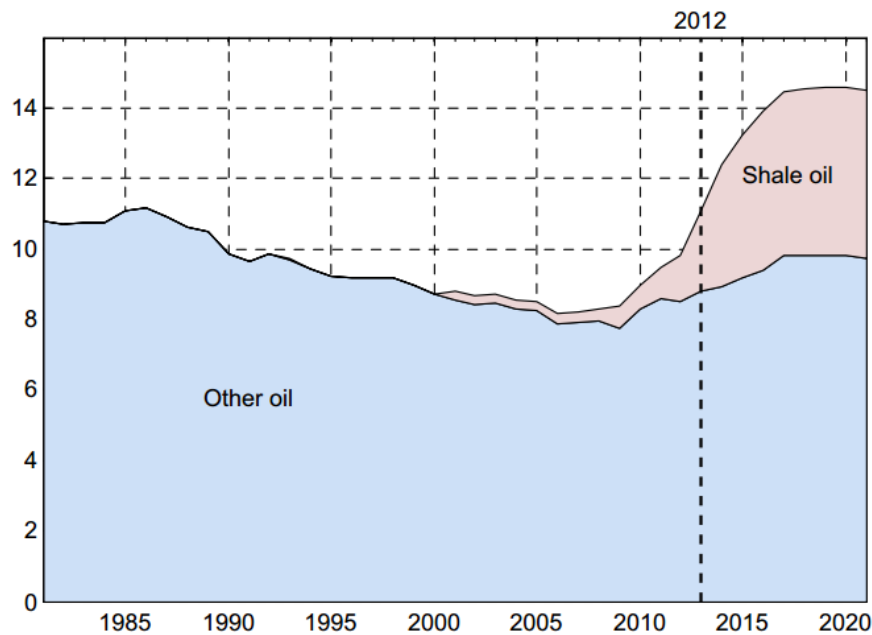


Figura 6: Fonti di approvvigionamento di petrolio negli Stati Uniti d’America (milioni di barili al giorno). (tratto da Mănescu e Nuño, 2015).

La fiducia sempre più crescente degli enti governativi e privati verso la disponibilità nel medio-, lungo-termine di tale tecnologia, è la causa più probabile dello *spread* tra i due prezzi di riferimento come affermato da Baumeister e Kilian (2015).

Dal momento che l’analisi dello *spread* tra le due quotazioni non è l’obiettivo primario del presente lavoro di tesi non ci focalizzeremo su questo aspetto e considereremo solamente le quotazioni del Brent, dato che si ipotizza di analizzare un impianto di produzione di stirene sito in Europa.

3.2.1 Modelli economici e modelli econometrici per la previsione del prezzo del petrolio

I modelli per la generazione di scenari futuri dei prezzi di materie prime e *commodity* possono essere sostanzialmente di due diverse tipologie. I modelli econometrici si basano solo sull’evidenza empirica delle serie storiche sottoposte ad analisi, ma non considerano gli aspetti reali che stanno alla base delle oscillazioni economiche (*e.g.*, tensioni politiche, decisioni strategiche, riserve materiali, capacità di stoccaggio, variazioni della domanda e dell’offerta). I modelli economici tengono invece conto di questi ultimi aspetti e non inferiscono statisticamente sulle serie storiche reali (Pindyck e Rubinfeld, 1988). In sintesi, queste tipologie di modelli presentano rispettivamente le seguenti peculiarità:

Modelli econometrici

- 👉 Considerano le fluttuazioni storiche dei prezzi;
- 👉 Possibili sviluppi per previsioni a breve, medio e lungo termine;
- 👎 Non considerano le reali cause della fluttuazione dei prezzi.

Modello economici

- 👉 Si basano sulla variabilità di indicatori e variabili reali;
- 👎 Devono essere aggiornati periodicamente per tenere conto degli ultimi eventi realmente accaduti;
- 👎 Non sono affidabili per previsioni a lungo termine.

Un ulteriore sviluppo in questo ambito può condurre alla definizione di modelli “Ibridi” in grado di unire i pregi dei modelli economici ed econometrici. Nel corso di questa tesi si svilupperanno nel dettaglio i modelli econometrici, lasciando a possibili sviluppi futuri lo studio di modelli economici e ibridi.

3.2.2 Elaborazione del modello econometrico per la previsione dei prezzi del petrolio e generazione di scenari di evoluzione. Processo di Markov

Numerosi sforzi sono stati compiuti in ambito scientifico nell’analisi delle serie storiche del prezzo del petrolio e nella ricerca di un opportuno modello predittivo. In particolare Cai (1994) e in seguito Abramson e Finizza (1995) propongono un modello Markoviano per simulare il prezzo del petrolio, modello che viene anche analizzato ed approfondito da Fong e See (2002), che propone un modello MRS (Markov Regime Switching), fondato sull’ipotesi di processo Markoviano. Haas *et al.* (2004) e Edmundo *et al.* (2010) proseguono nello sviluppo sempre più dettagliato di questa tipologia di modelli. Un modello delle quotazioni del petrolio di tipo Markoviano è inoltre confermato ed utilizzato da Fini e Oliosi (2010) per applicazioni PSE/CAPE. In Fini e Oliosi (2010) il modello per la previsione del prezzo del petrolio ha consentito la conduzione di uno studio di fattibilità applicato ad un impianto di deidroalchilazione del toluene per la produzione di benzene (HDA).

Il primo passo nell'analisi della serie storica del prezzo del greggio prevede lo studio degli *shock* relativi dei prezzi del Brent tra un mese e quello successivo.

$$Shock(t) = \frac{P_{CO}(t) - P_{CO}(t-1)}{P_{CO}(t-1)} \quad (6)$$

Dove $P_{CO}(t)$ e $P_{CO}(t - 1)$ sono rispettivamente il valore della quotazione del petrolio (Crude Oil) al tempo t e $t-1$.

Diagrammando l'andamento dinamico degli *shock* si ottiene il grafico di Figura 7. In particolare la figura mostra 116 *shock*, dal momento che il vettore dei prezzi del petrolio è composto da 117 mensilità.

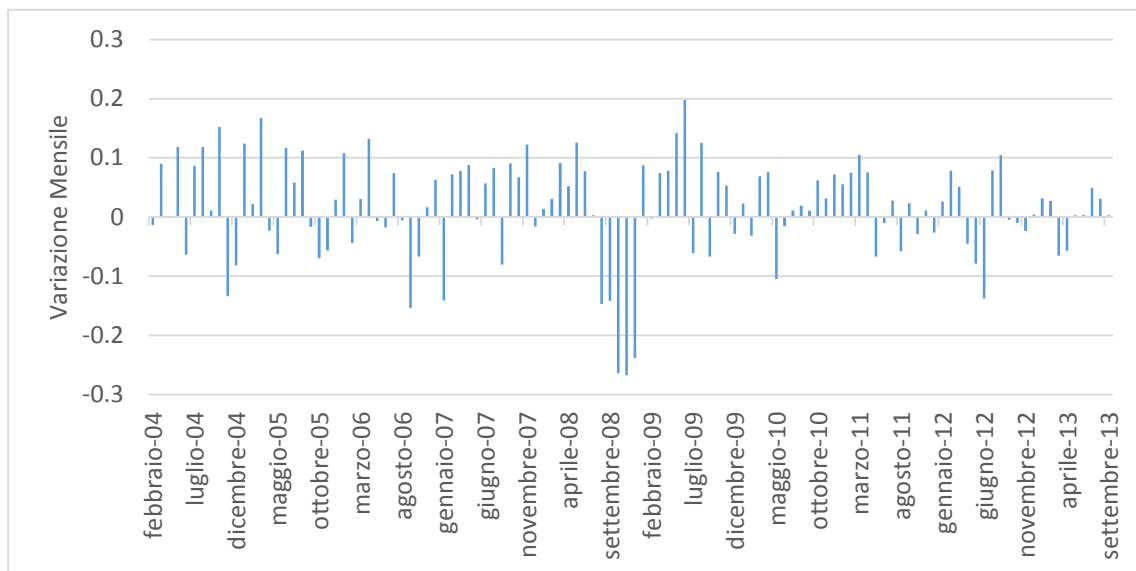


Figura 7: Shock mensili relativi da febbraio 2004 a settembre 2013. 116 valori mensili.

La maggior parte delle variazioni mensili sono comprese all'interno della banda $\pm 10\%$ e solo poche di esse arrivano a valori maggiori, pur non superando i limiti superiori e inferiori del $\pm 30\%$. Si procede ora con l'analisi più approfondita degli *shock*. Si rappresenta inizialmente la distribuzione degli *shock* relativi (Tabella 2, Figura 8):

Tabella 2: Valori della distribuzione degli shock relativi.

Min	Max	Frequenza Shock relativi	Frequenza Shock relativi %
-0.35	-0.3	0.00	0.00
-0.30	-0.25	2.00	1.72
-0.25	-0.20	1.00	0.86
-0.20	-0.15	1.00	0.86
-0.15	-0.10	6.00	5.17
-0.10	-0.05	14.00	12.07
-0.05	0.00	21.00	18.10
0.00	0.05	25.00	21.55
0.05	0.10	30.00	25.86
0.10	0.15	13.00	11.21
0.15	0.20	3.00	2.59
0.20	0.25	0.00	0.00
Totale		116.00	100.00

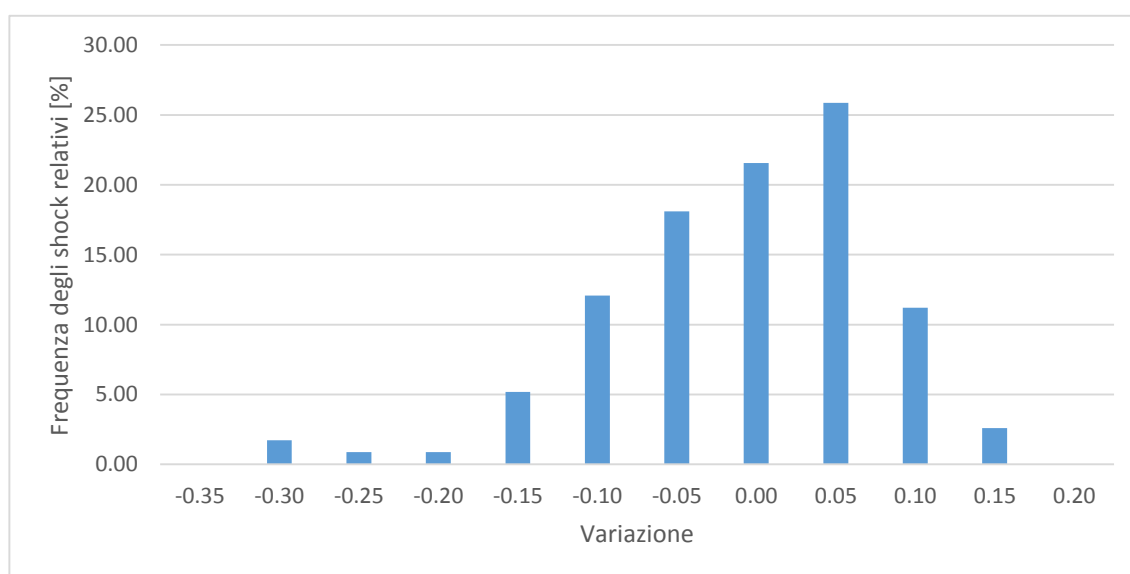


Figura 8: Distribuzione degli shock relativi in percentuale.

La distribuzione ottenuta è identificata dai seguenti parametri:

Tabella 3: Parametri della distribuzione della frequenza degli shock relativi.

Media	0.0148
Mediana	0.0224
Deviazione Standard	0.0848
Asimmetria	-0.8594
Massimo shock relativo (positivo)	0.1974
Massimo shock relativo (negativo)	-0.2673

Si osserva che la media e la mediana hanno valori simili e prossimi a zero. Il valore della media, che è comunque leggermente positivo, evidenzia un andamento crescente dei prezzi nell'intervallo temporale considerato. Il fatto che la distribuzione non sia centrata sul valore nullo è dovuto al periodo temporale analizzato in cui i dati presentano un *trend* complessivamente leggermente rialzista. L'asimmetria, o indice di *skewness*, descrive il grado di asimmetria di una distribuzione. Per asimmetria uguale a zero la distribuzione è simmetrica, se maggiore di zero si ha asimmetria positiva, se minore di zero si ha asimmetria negativa. In questo caso il valore vicino a zero, ma comunque negativo, indica che la distribuzione si "allunga" leggermente verso sinistra (Figura 8). Gli aspetti finora ottenuti non forniscono alcuna informazione riguardo il possibile raggruppamento in spazi temporali ben definiti di *shock* positivi o negativi. Ci si sta quindi chiedendo se *shock* positivi e negativi si alternino in modo casuale o seguendo una determinata logica. Questo approccio renderà possibile la generazione di scenari di evoluzione del prezzo del petrolio basati su un'analisi mirata delle variazioni mensili.

Si procede quindi analizzando il numero di volte in cui si sono avute delle risalite o discese consecutive del prezzo del Brent, si stabilisce cioè per quante volte si hanno degli *shock* dello stesso segno adiacenti.

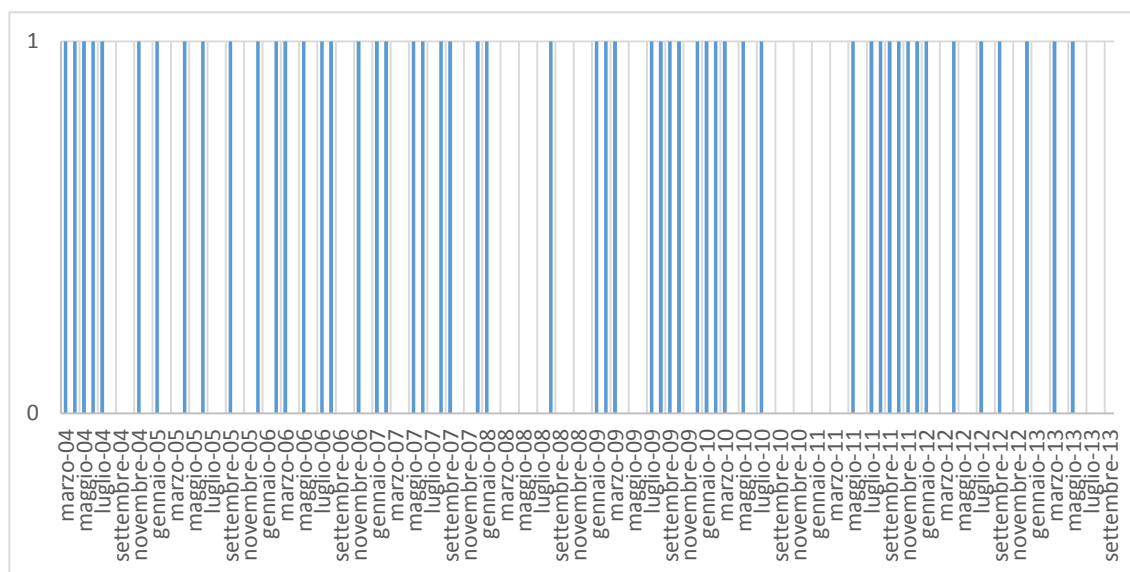


Figura 9. Inversione degli shock relativi. 1: si ha inversione; 0: non si ha inversione.

La Figura 9 mostra quando è presente un'inversione dello *shock*, cioè quando si è passati da una risalita del prezzo a una discesa, o viceversa. Qualitativamente, si può intuire che nella serie storica dei prezzi del petrolio si hanno continue risalite e discese del prezzo, con un andamento estremamente erratico. Su un totale di 117 dati iniziali si calcolano 116 *shock*, attraverso i quali è possibile conteggiare 115 variazioni, le quali presentano complessivamente 53 inversioni (circa il 50%). Mediamente quindi, nell'intervallo di tempo considerato, il prezzo del petrolio una volta è salito e una volta è sceso.

Si prosegue l'analisi verificando per quante volte si è avuto un andamento monotono (rialzista o ribassista) del greggio. In altre parole, ci si sta chiedendo per quante volte vi è stato un incremento o un decremento del prezzo del greggio per 1,2, ..., N quotazioni mensili consecutive.

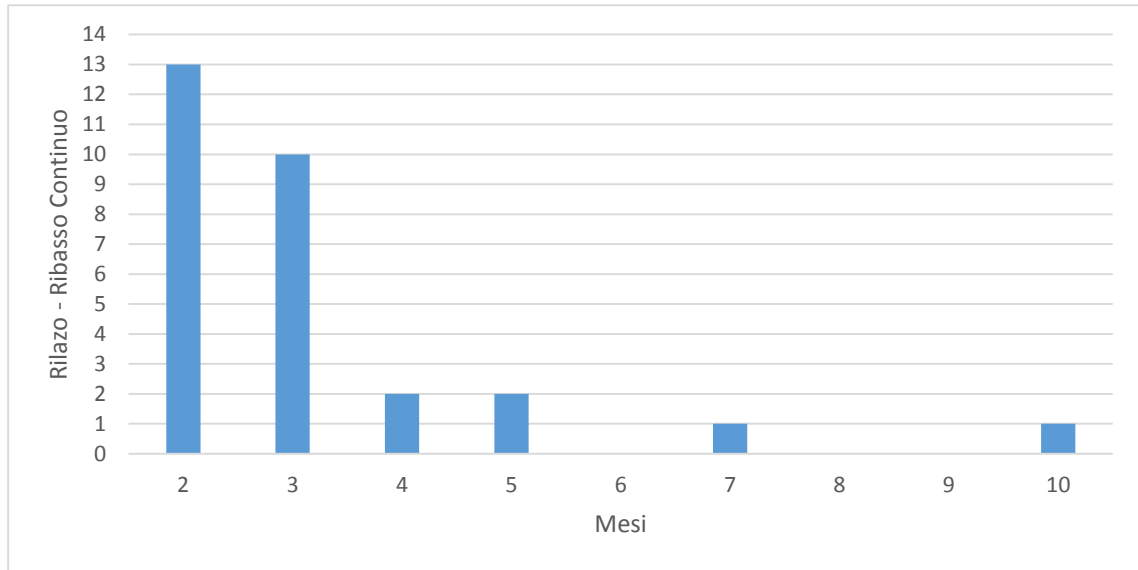


Figura 10. Numero di occorrenze di rialzo o ribasso consecutivo del prezzo del greggio.

La Figura 10 mostra che per 13 volte il prezzo è aumentato o diminuito per due mesi consecutivi e per 10 volte per 3 mesi consecutivi. Solo saltuariamente il prezzo ha tenuto un andamento monotono (crescente o decrescente) per più di tre mesi. In un'unica occasione, in particolare da luglio 2010 ad aprile 2011 è stato registrato un costante aumento del prezzo del greggio per 10 mensilità (*i.e. trend rialzista per 10 mesi consecutivi*).

Ora che si è analizzata la distribuzione statistica degli *shock* è interessante riconsiderare il grafico mostrato in Figura 7 per valutare se le variazioni siano di tipo stocastico, o se invece presentino periodicità o dipendenza dai valori passati. A tal fine si può considerare l'autocorrelogramma delle variazioni, illustrato in Figura 11.

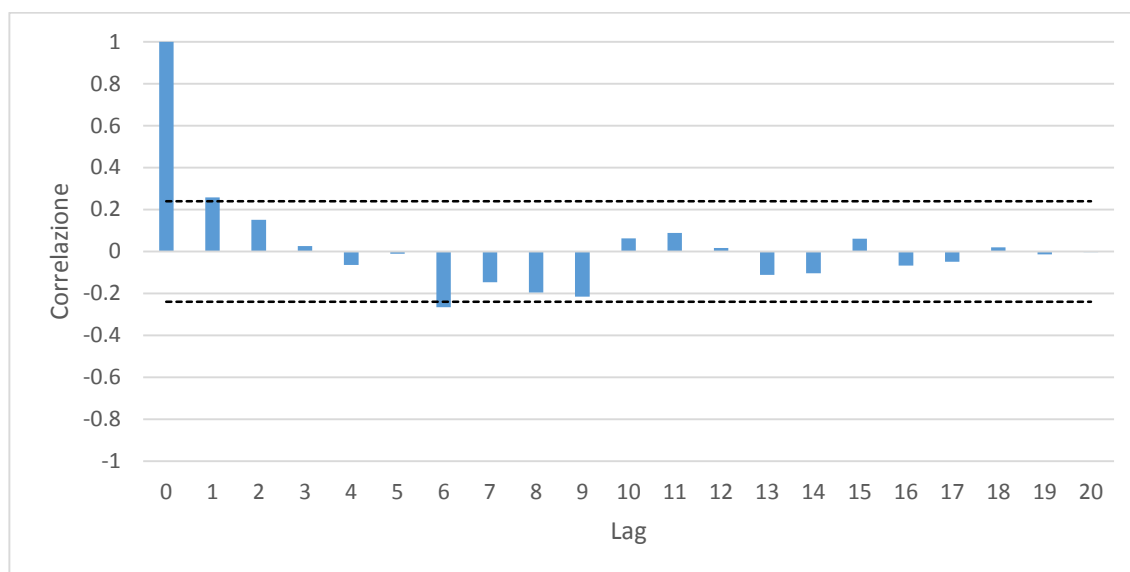


Figura 11: Autocorrelogramma delle variazioni mensili (shock) relative del prezzo del petrolio.

Trascurando il valore di correlazione unitario per sfasamento nullo (una serie è perfettamente autocorrelata a se stessa) si evince che gli *shock* precedenti non hanno alcuna influenza su quello attuale, essendo tutti i valori di autocorrelazione all'interno delle fasce tratteggiate, in cui non si ha correlazione significativa.

Le fasce tratteggiate sono state calcolate tenendo conto che in caso di assenza di autocorrelazione la distribuzione asintotica della stima del coefficiente di autocorrelazione è normale, di media nulla e varianza unitaria. Quindi, in una serie non correlata, il coefficiente di correlazione calcolato rientrerà all'interno di una banda di confidenza del tipo $[-z_{1-\alpha/2}/n^{0.5}; z_{1-\alpha/2}/n^{0.5}]$ con una probabilità pari a $(1 - \alpha)$. Solo valori esterni a tale intervallo indicano la presenza di autocorrelazione significativa (Masarotto, 2005). Gli intervalli fiduciali di Figura 11 sono stati calcolati considerando una probabilità α pari a 0.01, da cui si ricava un valore di $z_{1-\alpha}$ pari a 2.576. Questa ultima evidenza dà un'informazione fondamentale per la generazione di un modello plausibile. Infatti, dal momento che lo *shock* successivo non dipende in alcun modo dai precedenti, il processo in esame è un tipico esempio di processo markoviano: "Un processo stocastico markoviano, o processo di Markov, è un processo stocastico nel quale la probabilità di transizione che determina il passaggio ad un nuovo stato del sistema dipende unicamente dallo stato del sistema immediatamente precedente (proprietà di Markov) e non da come si sia giunti a tale stato" (Häggström, 2002).

Una volta stabilita la dipendenza completamente stocastica del prezzo del petrolio al tempo attuale da quello precedente, si può proporre una formula per la generazione di scenari di evoluzione:

$$P_{CO}(t) = P_{CO}(t - 1) + Shock = P_{CO}(t - 1)(1 + f(r)) \quad (7)$$

dove r è un vettore di numeri random che a varia natura e ragione contribuisce a produrre l'output $f(r)$. In particolare la funzione random $f(r)$ deve:

- rispecchiare la distribuzione mostrata in Tabella 2 e Figura 8;
- cambiare segno per il 46% delle volte (Figura 9);
- nel caso non si abbia inversione di segno, tener conto del numero di occorrenze di rialzo o di ribasso continuativo, come da Figura 10.

Al fine di chiarire la comprensione della procedura atta alla produzione di scenari si riporta uno pseudocodice che genera gli scenari in accordo con la formula sopra riportata.

```
Carica vettoreDistrErrori; % Il vettore contiene i valori riportati
                           in Tabella 2 nella colonna "Frequenza
                           Shock relativi %" cumulativi.

Carica vettoreDistrOccorrenzeRialzoRibasso; % Il vettore contiene i
                                             valori riportati in
                                             Figura 9, cumulativi e
                                             normalizzati a 100.

Carica scenariPetrolio; % Matrice composta da T righe e N colonne. T
                        simboleggia il numero di mesi di ogni scenario,
                        mentre N il numero di scenari previsione ed N il
                        numero di scenari.

per n = 1 fino a nScenari % eseguo questa operazione per ogni scenario.
{
t = 2;
finché (t<T)% Rimango all'interno del ciclo fino a che non sono arrivato
          all'ultimo mese.
{
% Estraggo un numero casuale compreso da 0 e 100.
numeroCasuale1 = GeneraNumeroCasuale(0., 100.);

% Controllo il NumeroCasuale1 all'interno di quale fascia di occorrenze
sta.
per i = 1 fino a lunghezza(vettoreDistrOccorrenzeRialzoRibasso) - 1
{
Se vettoreDistrOccorrenzeRialzoRibasso(i) < numeroCasuale1 < ...
... VettoreDistrOccorrenzeRialzoRibasso(i+1)
{
% Genero un numero casuale pari a -1 o +1.
salitaDiscesa = GeneraNumeroCasualeBooleano(-1,+1);
% la variabile i rappresenta il numero di occorrenze di salita o
discesa.
per j = 1 fino a i
{
% Estraggo un numero casuale compreso da 0 e 100.
numeroCasuale2 = GeneraNumeroCasuale(0., 100.);
```



```
% Controllo il numeroCasuale2 all'interno di quale fascia della
distribuzione degli shock stia.
per k = 1 fino a lunghezza(vettoreDistrErrori) - 1
Se vettoreDistrErrori(k) < numeroCasuale2 < ...
... vettoreDistrOccorrenzeRialzoRibasso(k+1)
{
fRandom = salitaDiscesa * GeneraNumeroCasuale(vettoreDistrErrori(k),...
...vettoreDistrErrori(k+1));
scenariPetrolioMA(t,n) = scenariPetrolioMA(t-1,n) * (1. + fRandom);
t = t+1;
}
}
}
}
```

Si procede alla rappresentazione di 50 scenari generati utilizzando il codice appena discusso. In particolare si considera il tempo 0 (*i.e.* zero), al quale inizia la previsione, corrispondente a settembre 2013. La previsione inizia da questo mese e non da quello odierno (settembre 2015) in quanto il modello del petrolio costituirà la base di appoggio per la modellazione dei prezzi delle *commodity*, i cui dati sono disponibili solo fino a settembre 2013.

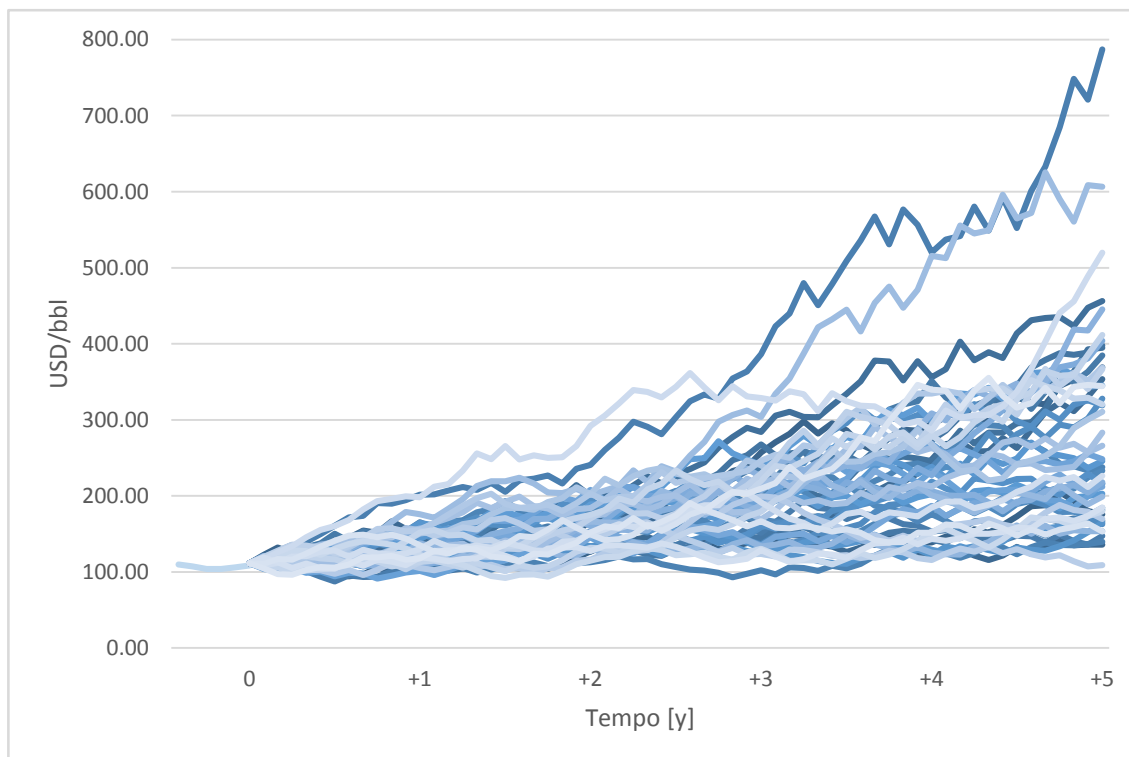


Figura 12: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello Markoviano. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.

Gli scenari riportati in Figura 12 mostrano un *trend* positivo del prezzo del petrolio nei prossimi anni, in linea con quanto sarebbe stato possibile prevedere dal valore della media, positivo, riportato in Tabella 3. Si evidenzia un'elevata variabilità: il prezzo previsto negli ultimi mesi della previsione oscilla tra 109 e 787 USD/bbl, con una media e una mediana che si attestano rispettivamente a 287 USD/bbl e 247 USD/bbl. Questo si ha a riconferma dei valori di media e mediana positivi che influenzano la $f(r)$ con cui sono generati i vari scenari. Mediamente, i valori ottenuti sono troppo elevati, risultando essere poco credibili se rapportati allo storico dei prezzi del petrolio negli ultimi 30 anni, in cui il massimo assoluto fu raggiunto nel luglio 2008 a 132.72 USD/bbl. Anche il valore

minimo registrato negli scenari, di 87 USD/bbl, è un valore troppo alto e non verosimile in quanto il minimo assoluto fu registrato nel dicembre del 1998 a 9.81 USD/bbl.

È di sicuro interesse valutare l'andamento previsto e l'andamento reale nell'intervallo temporale all'interno del quale si dispone delle quotazioni reali (da ottobre 2013 a luglio 2015) (Figura 13). Si può facilmente osservare che il modello non riesce a prevedere in modo soddisfacente l'andamento reale, infatti prevede una marcata risalita del prezzo (da 111.6 USD/bbl di settembre 2013 ad oltre 250 USD/bbl di luglio 2015), mentre il prezzo reale si è praticamente dimezzato (da 116.6 USD/bbl a 56.56 USD/bbl).

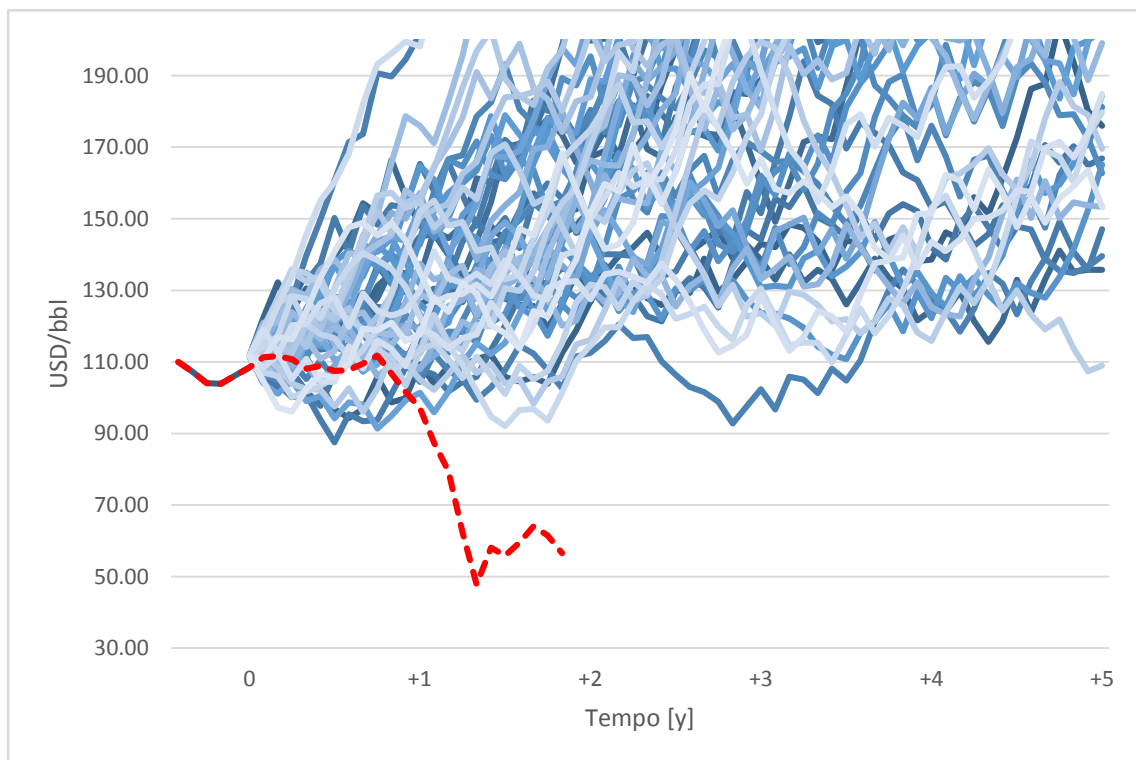


Figura 13: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello Markoviano. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013. In rosso tratteggiato l'andamento reale.

In conclusione, modelli basati sul processo di Markov, nonostante supportati da uno studio dettagliato della distribuzione e dell'andamento degli *shock*, non si rivelano essere abbastanza soddisfacenti per poter essere utilizzati in casi studio reali, in quanto si giunge a valori dei prezzi del petrolio poco realistici. In aggiunta, l'andamento previsto è completamente inesatto se rapportato all'andamento reale registrato negli ultimi 2 anni.

3.2.3 Elaborazione del modello econometrico per la previsione dei prezzi del petrolio e generazione di scenari di evoluzione. Modelli autoregressivi

Dal momento che la tipologia di modello ipotizzato nel precedente paragrafo non è soddisfacente per fini di *Process Systems Engineering*, si prosegue con la ricerca di un differente modello più performante per la previsione dei prezzi, secondo le tecniche di decomposizione riportate in Dagum (2002).

Si ipotizzi di poter decomporre una serie temporale in tre componenti, reciprocamente dipendenti o indipendenti cosicché la variazione totale di una serie possa essere attribuita a diverse cause ben identificabili (Pillati, 2008).

- **Tendenza - $T(t)$** : è la componente che caratterizza l'andamento di fondo di una serie storica. Riflette movimenti di lungo periodo ed è generalmente associata a cause strutturali (e.g. eventi istituzionali, evoluzioni demografiche o tecnologiche). L'andamento generale della serie è dovuto a questa componente in quanto gli aspetti di stagionalità e irregolarità sono temporanei. Il *trend* di una serie può variare nel corso della sua evoluzione. Si può per esempio passare da un *trend* positivo ad un *trend* negativo (e.g. andamento di un indice di borsa che passa da una fase di crescita ad un periodo di recessione economica).
- **Fluttuazioni stagionali - $S(t)$** : la stagionalità caratterizza i dati di serie storiche relativi a periodi di durata inferiore ad un anno, ad esempio mensili o trimestrali. Può non essere presente in determinate serie storiche. Le cause principali della stagionalità nelle serie temporali socio-economiche sono il clima, la composizione del calendario, le scadenze imposte e le aspettative. È possibile identificare la stagionalità al fine di separare i suoi effetti da quelli delle altre componenti. Infatti, la stagionalità si distingue dalla componente irregolare in quanto ha natura sistematica. La scomposizione di una serie storica a partire dalla rimozione delle variazioni stagionali dalle serie osservate prende il nome di destagionalizzazione (Pillati, 2008).

- **Variazioni accidentali o irregolari – $I(t)$:** rappresentano movimenti imprevedibili legati alle più svariate tipologie di eventi. Tale componente presenta un'apparente stabilità casuale, ma, in alcuni casi, può includere valori estremi o *outlier* dovuti per esempio a tensioni politiche, scelte strategiche o eventi naturali.

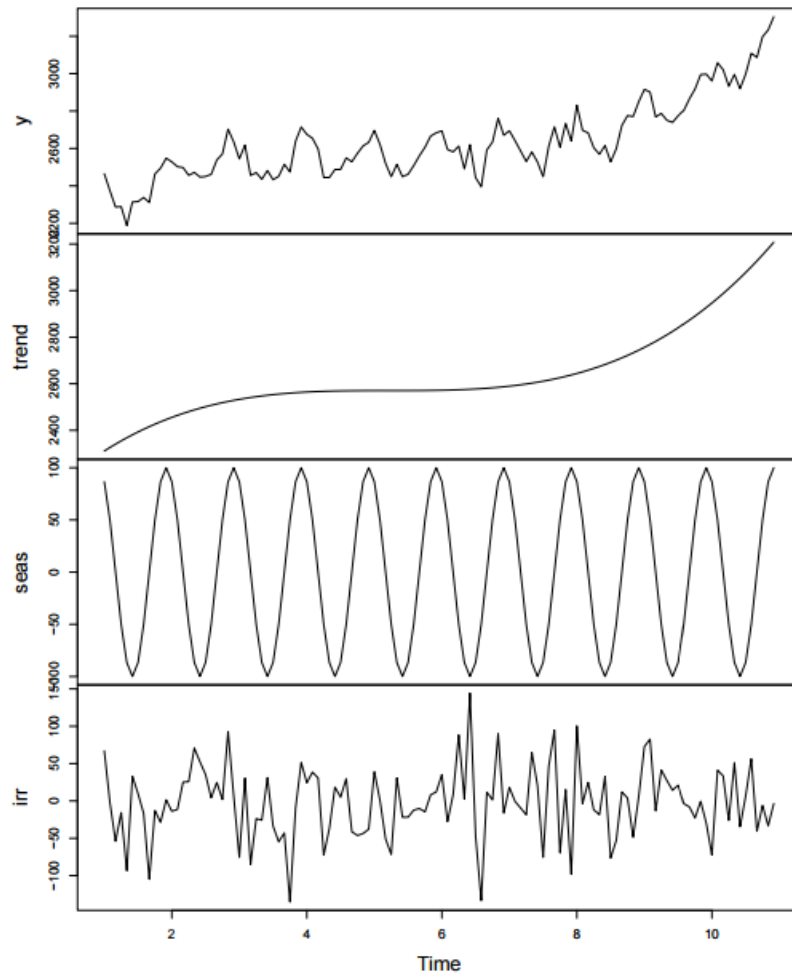


Figura 14: Decomposizione di serie storiche. Serie storica originale (y); tendenza ($trend$); stagionalità ($seas$); variazioni irregolari (irr). (tratto da Masarotto, 2005).

Si consideri a titolo di esempio la scomposizione della serie storica mostrata in Figura 14. L'andamento della serie storica originale (y) risulta di difficile interpretazione. Scomponendo la serie nelle tre componenti precedentemente descritte si osserva che la componente di *trend* è modellabile tramite una *spline* di cubiche, la componente stagionale con una funzione trigonometrica (seno, coseno) e la componente stocastica attraverso un numero random compreso tra -100 e +100. Si evidenzia quindi la

potenzialità di questo strumento matematico, che si applicherà ora alla valutazione della serie storica dei prezzi del petrolio.

In particolare si considera la serie storica del prezzo del petrolio come serie additiva, cioè come somma delle rispettive componenti:

$$y(t) = T(t) + S(t) + I(t) \quad (8)$$

Lo strumento utilizzato per isolare la componente di *trend* dalle altre componenti è la media mobile, un algoritmo ricorsivo che stima istante per istante il *trend* locale $\tau(t)$ della serie di dati secondo la seguente formula:

$$\tau(t) = \frac{1}{m} [y(t) + y(t-1) + y(t-2) + \dots + y(t-m)] \quad (9)$$

dove:

- m è il numero di termini che si intende mediare;
- y è il valore originale della serie in un determinato intervallo di tempo.

La scelta opportuna del numero di termini da mediare è di fondamentale importanza per la buona riuscita dell'analisi. Un numero di termini eccessivamente ridotto non riuscirebbe ad isolare in modo adeguato l'andamento generale della serie dagli altri componenti, mentre un numero di termini troppo elevato condurrebbe ad elidere o sottostimare variazioni non imputabili a comportamenti stagionali o irregolari. Questo aspetto è evidenziato in Figura 15, nella quale si applica la media mobile alla serie temporale dei prezzi del petrolio con un diverso numero di termini. Si osserva chiaramente che una media mobile su soli due termini non comporta grosse differenze rispetto ai dati originali, mentre l'applicazione su sette termini elimina importanti oscillazioni, andando perfino a ridurre in modo considerevole l'incremento e la riduzione dei prezzi avutasi nel 2008. La Figura 15 evidenzia anche che la media mobile introduce un tempo di ritardo tra dati originali e dati mediati sempre più importante man mano che si aumentano i termini mediati. In riferimento al principale obiettivo di questa tesi, che si ricorda essere la scelta ottimale di parametri progettuali ed operativi in un impianto per la produzione di stirene, il tempo di ritardo introdotto, dell'ordine di qualche mese, non rappresenta un problema. Infatti, l'intervallo temporale per il quale si ottimizzerà l'impianto coincide con la vita utile dell'impianto stesso, ed un tempo di ritardo di pochi

mesi è un ordine di grandezza inferiore (*i.e.* trascurabile) rispetto alla scala temporale di interesse, che è dell'ordine degli anni. Il *lag* introdotto dalla media mobile rappresenta invece un problema di primaria importanza nel caso si fosse interessati ad analizzare problemi di *planning*, *scheduling* e *supply chain management* che si basano su scale temporali di breve, medio termine (*i.e.* settimane, pochi mesi).

Alla luce di quanto detto verrà utilizzata una media mobile su quattro termini, che risulta essere la miglior scelta per quel che riguarda l'isolamento della tendenza dalle altre componenti della serie.

Si prosegue ora con l'analisi dell'andamento ottenuto, depurato da tutte le componenti di non interesse in questo momento, andando a calcolare lo *shock* relativo per ogni periodo temporale. Si riportano i risultati in Figura 16. Se si confronta questo risultato con quello di Figura 7, che rappresenta l'analoga analisi applicata su dati non mediati, si osserva una maggiore regolarità del grafico. Si evidenziano cioè degli intervalli temporali in cui il prezzo è stato monotono crescente seguiti da intervalli in cui si ha avuto un comportamento monotono decrescente. Questi andamenti non erano così nettamente evidenziabili in Figura 7, in quanto in parte coperti dal rumore di fondo derivato dai termini stagionali e/o irregolari della serie.

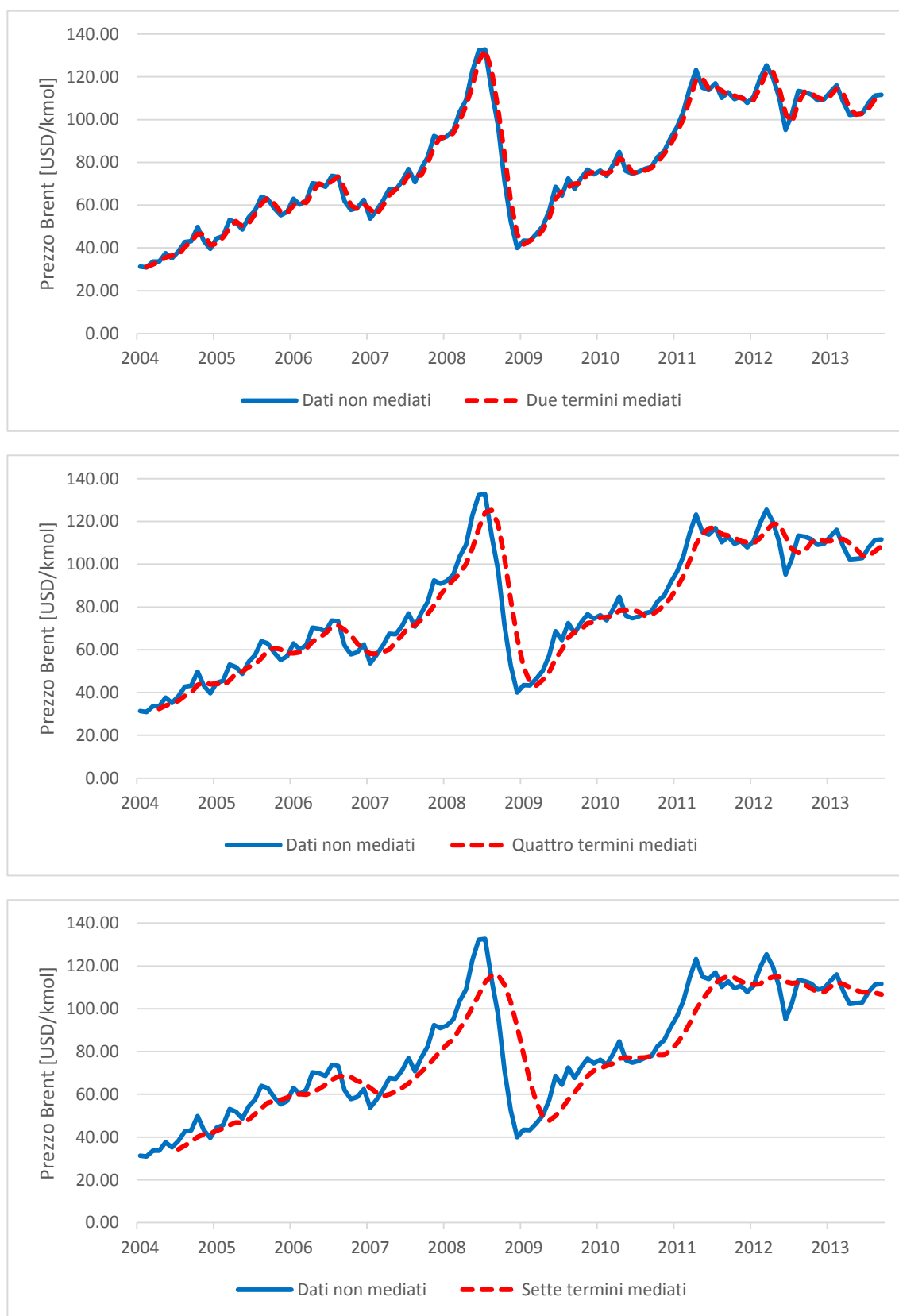


Figura 15: Applicazioni della media mobile sulla serie storica dei prezzi del Brent con un diverso numero di termini.

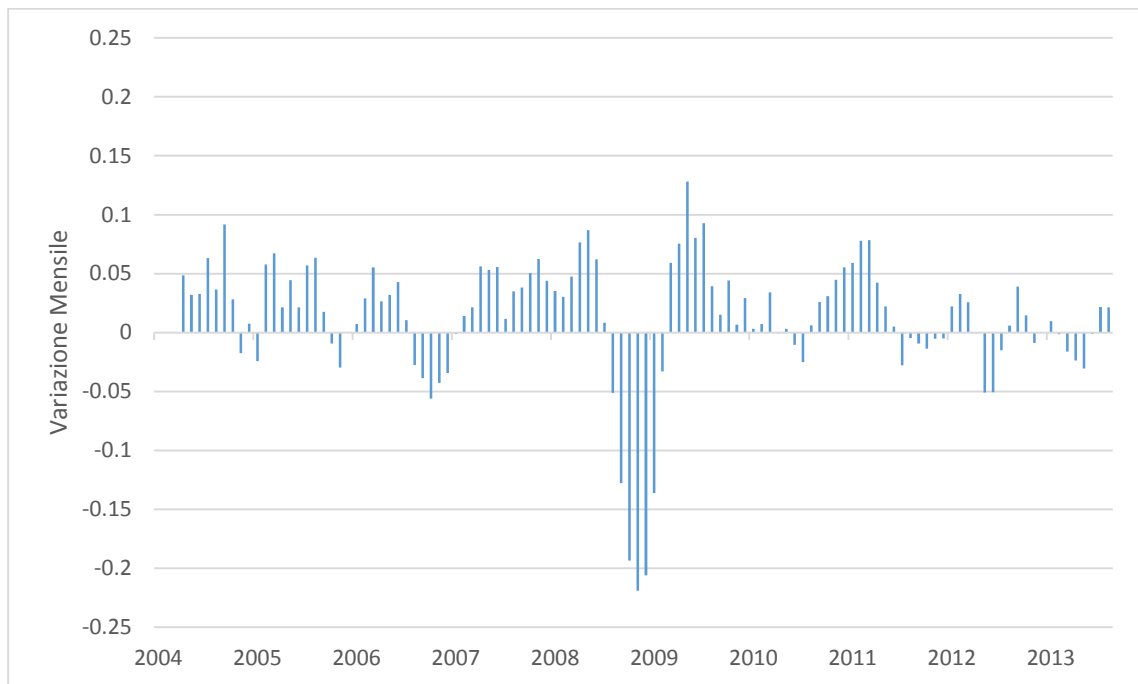


Figura 16: Shock mensili relativi da febbraio 2004 a settembre 2013, calcolati su dati in media mobile (a 4 termini).

In analogia a quanto svolto in precedenza si traccia l'autocorrelogramma degli *shock* relativi, per capire se lo *shock* ad un certo istante t dipende dagli *shock* precedenti. I risultati sono mostrati in Figura 17. Si osserva un andamento totalmente contrapposto rispetto a quello che si era ottenuto considerando la serie storica originale (Figura 11). In questo caso, infatti, si evidenzia una notevole dipendenza dalla storia passata delle serie, in particolare rispetto al tempo $t-1$, $t-2$, $t-3$, $t-6$, $t-7$, $t-8$ e $t-9$.

Si procede quindi a proporre un modello autoregressivo che metta in relazione il valore presente di una variabile con i propri valori ritardati, per tenere conto della dipendenza statistica tra osservazioni corrispondenti a istanti diversi. In particolare il modello avrà una forma del tipo:

$$y(t) = a_0 + a_1y(t - 1) + a_2y(t - 2) + \dots + a_Ny(t - p) \quad (10)$$

Resta ora da scegliere il numero di regressori da utilizzare nel modello. Un numero troppo elevato di regressori comporta, infatti, il rischio di sovrapparametrizzazione. In genere, i modelli sovrapparametrizzati si adattano molto bene ai dati analizzati, ma risultano poco performanti al di fuori dell'intervallo di regressione. Si utilizza come criterio l'evidenza

sperimentale mostrata in Figura 17, nella quale è mostrato che le dipendenze a tempo di ritardo $t-1$ e $t-2$ sono considerevolmente superiori alle altre. Il modello proposto è quindi:

$$P_{CO}(t) = A + B P_{CO}(t - 1) + P_{CO}(t - 2) \quad (11)$$

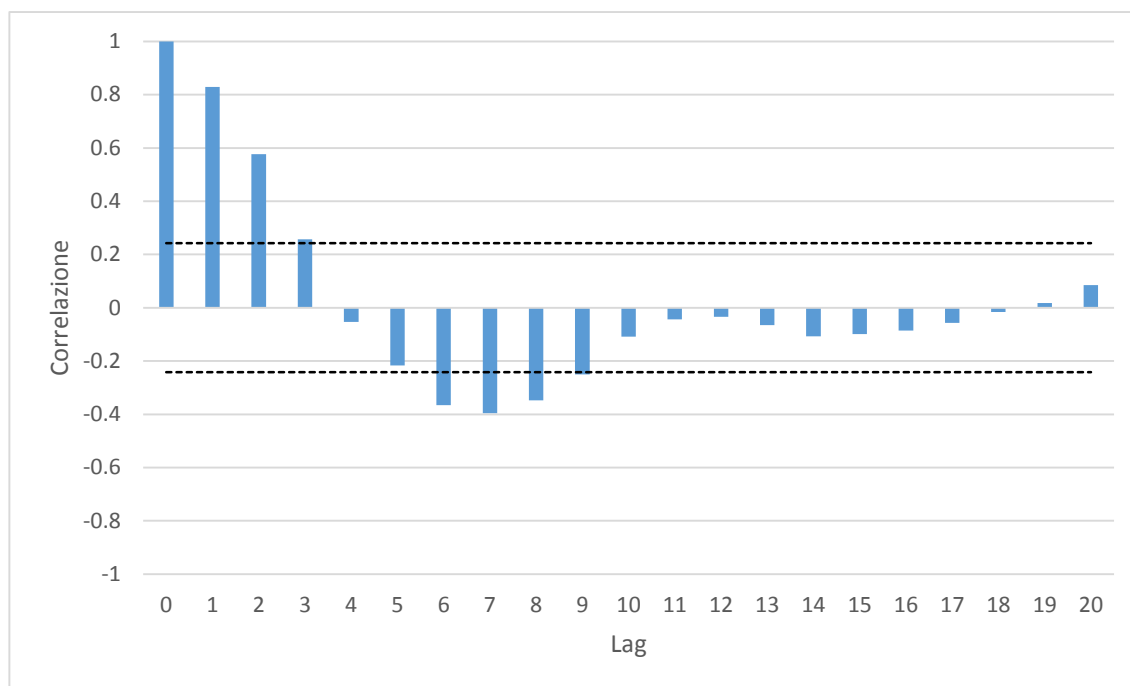


Figura 17: Autocorrelogramma delle variazioni mensili relative del prezzo del petrolio cui è stata applicata una media mobile su quattro termini.

I parametri A , B , C sono ottenuti minimizzando la somma del quadrato degli errori tra valori previsti e dati reali del prezzo del petrolio in media mobile (a quattro termini) per tutto l'intervallo temporale (2004-2013):

$$\text{Min}_{A,B,C} \left\{ \left((A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t - 2)) - P_{CO}(t) \right)^2 \right\} \quad (12)$$

Si sta quindi utilizzando un modello regressionale in modalità *one-step ahead* che si avvale dei valori reali passati delle quotazioni in media mobile per ogni singola predizione.

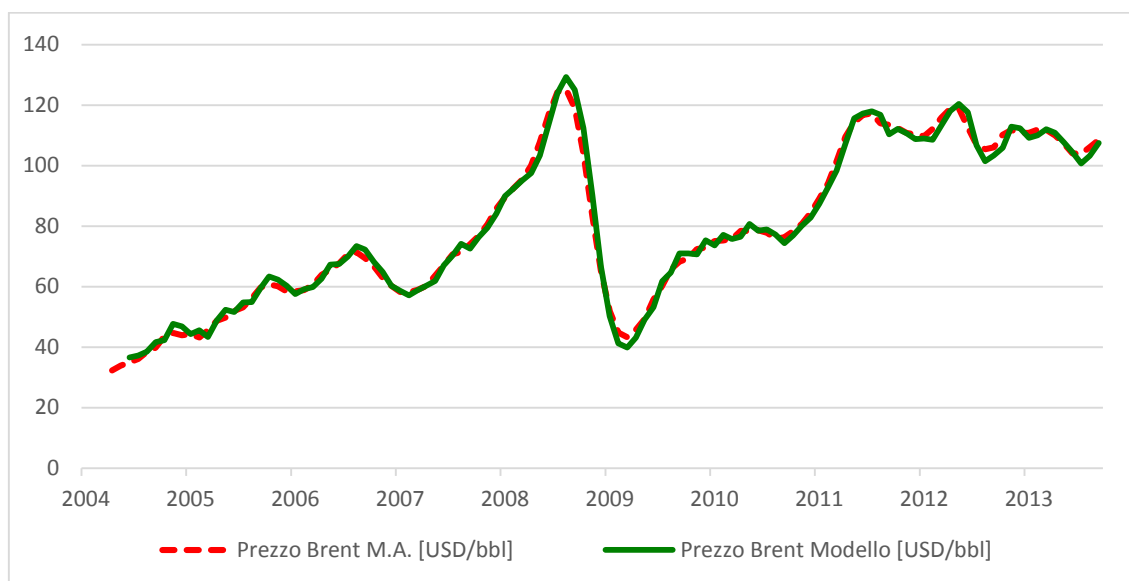


Figura 18: Modello per la previsione e valori mediati del prezzo del petrolio nella finestra temporale di autoregressione.

I valori dei parametri ottenuti e i risultati sono mostrati in Figura 18 e Tabella 4. In particolare, si osserva un valore di correlazione superiore al 99%, che conferma la bontà del modello e mostra che non vi è necessità di aggiungere ulteriori regressori nella formulazione dello stesso.

Tabella 4: Valori dei parametri e correlazione del modello per la previsione del prezzo del petrolio.

A	B	C	R ²
2.32898	1.82382	-0.85178	99.2%

L'elevato valore del coefficiente di determinazione ottenuto indica che l'isolamento della componente di *trend* dalla serie storica originale ha condotto ai risultati sperati, confermando la bontà dell'approccio utilizzato. Se non si fosse applicata la media mobile alla serie storica reale e si fosse introdotto lo stesso modello autoregressivo utilizzando i dati grezzi originali, si sarebbero ottenuti degli andamenti fuorvianti con bassi coefficienti di correlazione. Si conferma quindi la necessità di scomporre la serie storica nelle sue componenti per poterne analizzare più proficuamente un fattore alla volta.

Confermata la bontà dell'analisi della tendenza si prosegue ora con la ricerca di eventuali componenti stagionali della serie storica. Come precedentemente affermato, la stagionalità si distingue dalla tendenza in quanto ha carattere oscillatorio e dalla

componente irregolare in quanto ha natura sistematica. Ora che si è isolata la componente di *trend* possiamo calcolare la somma delle rimanenti componenti come differenza tra i dati reali originali e la tendenza, rimuovendo dapprima il tempo di ritardo introdotto dalla media mobile, stimato pari a due mesi.

$$S(t) + I(t) = y(t) - T(t) \quad (13)$$

Il risultato di tale operazione è mostrato in Figura 19 che quantifica entrambi i contributi di stagionalità e di irregolarità.

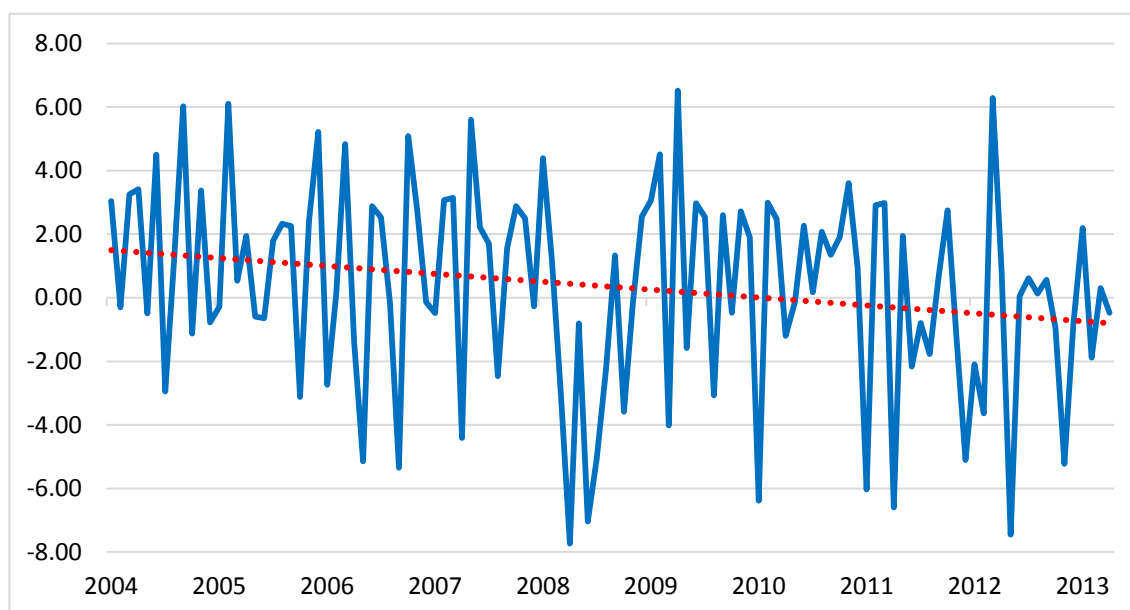


Figura 19: Serie storica del prezzo del petrolio privata della componente di tendenza. In rosso linea di tendenza lineare.

Si procede ora alla separazione di un'eventuale componente di stagionalità dalla componente di irregolarità. La stagionalità è una componente periodica, ovvero che si ritrova uguale o quasi a distanza fissa nel tempo. Si cerca quindi un modello che abbia come principale caratteristica quella di essere periodico pur essendo caratterizzato da una semplice linea di tendenza (*i.e.* lineare):

$$y(t) = A + B t + C \sin(D t + E) \quad (14)$$

Si procede col calcolo dei parametri tramite regressione non lineare ottenendo i seguenti risultati:

Tabella 5: Valori dei parametri e correlazione del modello per la previsione della componente di stagionalità della serie storica del prezzo del petrolio.

A	B	C	D	E	R ²
26.74713	-0.00067	-1.45051	18.17501	5.36668	14.7%

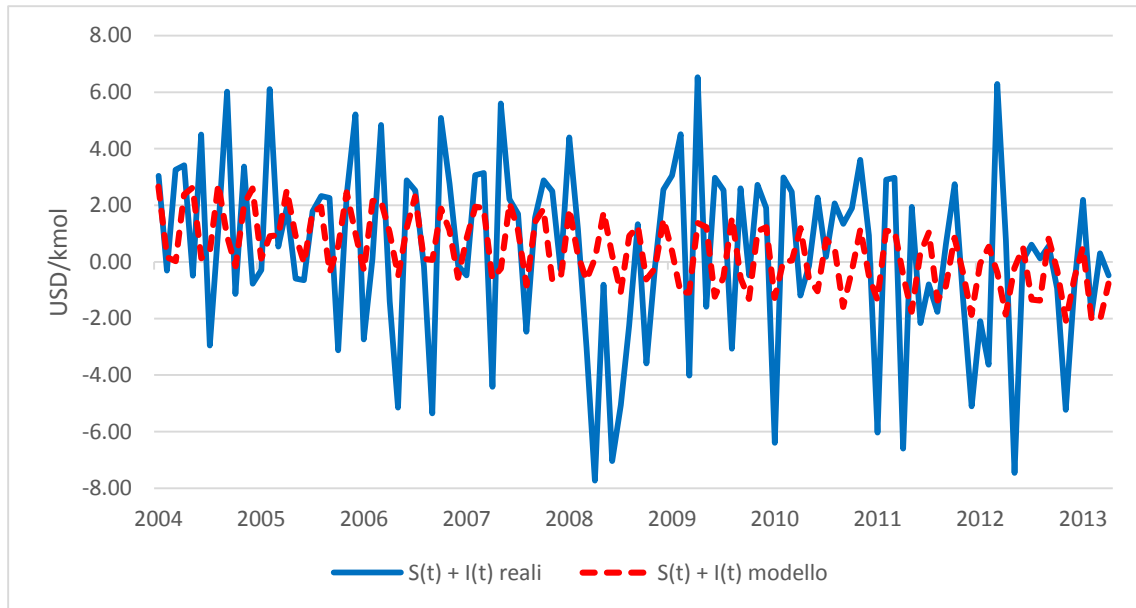


Figura 20: Serie storica reale e modellazione del prezzo del petrolio privata della componente di tendenza.

Il basso valore di correlazione mostrato in Tabella 5 e l'evidenza obiettiva di Figura 20 mostrano che il modello non riesce a descrivere la serie storica dei residui tra i prezzi reali e la tendenza del prezzo del petrolio in modo soddisfacente. Si esclude quindi la presenza di una componente stagionale nella serie storica del petrolio e si imputano i residui ottenuti alla sola componente stocastica. Si proseguirà ora analizzando in modo dettagliato quest'ultima componente.

In particolare si studia l'errore relativo presente tra i prezzi del modello in media mobile e i prezzi reali del petrolio affetti dalla intrinseca componente stocastica.

$$Errore(t) = \frac{P_{CO}^{Modello\ M.A.(t+2)} - P_{CO}(t)}{P_{CO}(t)} \quad (15)$$

L'errore viene calcolato utilizzando la quotazione del prezzo del petrolio mediato al tempo $t+2$ in modo da eliminare il ritardo introdotto dalla media mobile, stimato essere pari a circa due mesi. La Tabella 6 e la Figura 21 mostrano la distribuzione di questa funzione.

Tabella 6: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi derivanti dal modello MA e prezzi reali.

ID intervallo	Min	Max	Frequenza Errori Relativi	Frequenza %
1	-0.09	-0.05	12	10.71
2	-0.05	-0.01	22	19.64
3	-0.01	0.03	42	37.50
4	0.03	0.07	23	20.54
5	0.07	0.11	11	9.82
6	0.11	0.15	1	0.89
7	0.15	0.19	1	0.89
		Tot	112	100

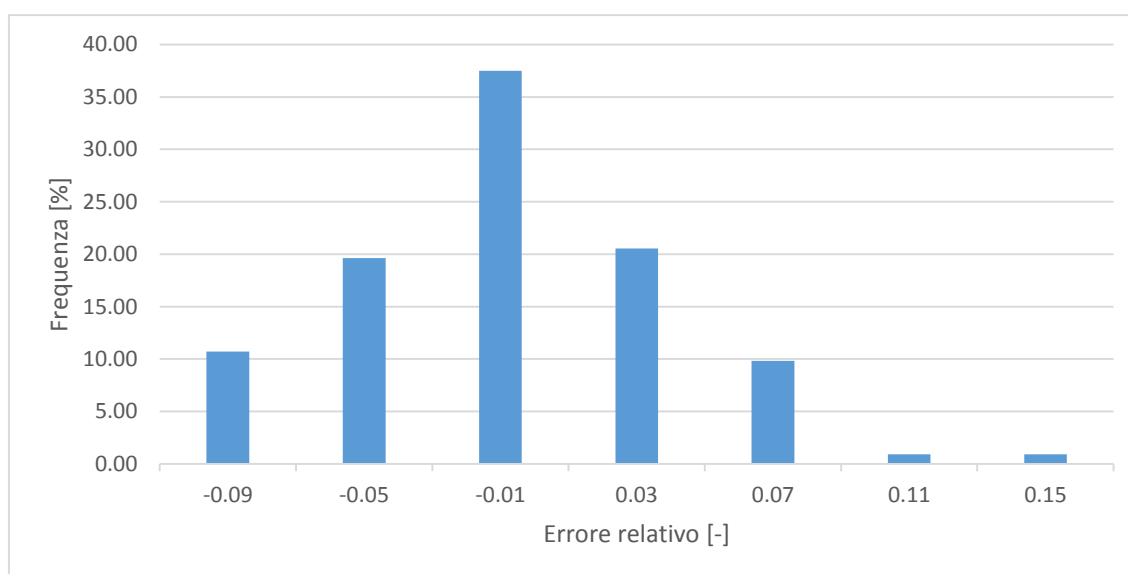


Figura 21: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi derivanti dal modello MA e prezzi reali.

La distribuzione è di tipo normale con valor medio intorno a -0.01. La maggior parte degli errori sono compresi tra -0.09 e +0.07. L'analisi appena condotta, come si vedrà in seguito, è fondamentale per la successiva ricostruzione del rumore di fondo, tipico delle serie storiche dei prezzi, che è stato rimosso con l'introduzione della media mobile al fine di evidenziare la componente di *trend*.

Una volta verificata l'affidabilità del modello, studiata la stagionalità e la componente stocastica, si procede con la creazione degli scenari di previsione futura dei prezzi del petrolio, utilizzando la seguente espressione, proposta inizialmente da Fini e Oliosì (2010):

$$P_{CO}(t) = [A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t - 2)] \cdot (1 + StdDev \cdot Random + Media) \quad (16)$$

dove:

- *StdDev*: deviazione standard degli errori presenti tra i prezzi del modello e i prezzi reali del petrolio in media mobile.
- *Media*: media degli errori presenti tra i prezzi del modello e i prezzi reali del petrolio in media mobile.
- *Random*: numero casuale, normalmente distribuito, compreso tra -1 e +1.

Tabella 7: Valori della media e della deviazione standard utilizzati per la generazione degli scenari di previsione.

Media	Deviazione Standard
0.0009671	0.0298874

Si ricorda che *A*, *B* e *C* (Tabella 5) sono parametri regressivi ottenuti durante l'elaborazione del modello dalla minimizzazione della somma degli scarti quadratici tra i prezzi del modello MA e i prezzi reali del petrolio. Essi, insieme a *Media* e *StdDev* (Tabella 7) sono dei valori che sono mantenuti costanti per tutto l'intervallo di previsione, aspetto che equivale ad estrapolare i risultati del modello al di fuori dell'intervallo di regressione. Si evidenzia inoltre che il valore di *Media* è all'incirca 30 volte inferiore a quello di *StdDev*. Si procede alla rappresentazione di 50 scenari generati utilizzando la formula sopra riportata, da ottobre 2013 a settembre 2018 (i.e. 60 mensilità).

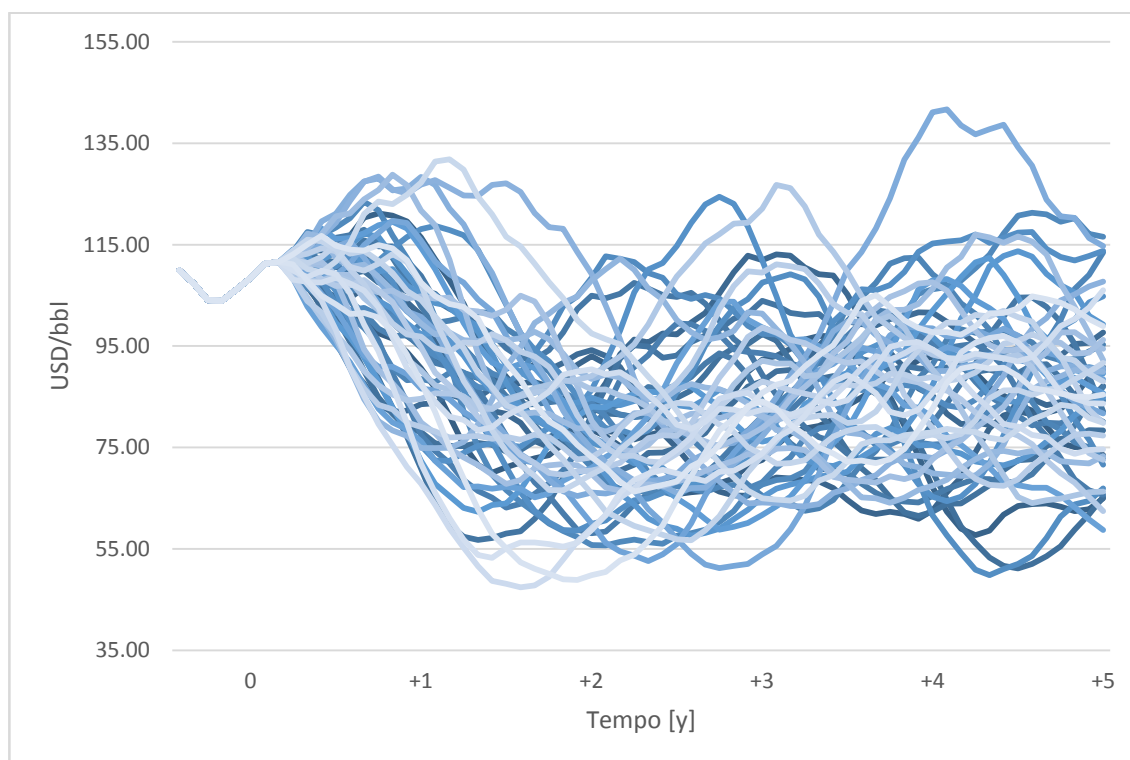


Figura 22: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello regressivo. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.

Diversamente dagli scenari predetti tramite un processo markoviano, in cui si otteneva un *trend* generalmente rialzista, con prezzi troppo elevati e poco attendibili (vedi Figura 12), nel caso di Figura 22 è possibile osservare che gli scenari si concentrano principalmente in un intervallo compreso tra 50 USD/bbl e 140 USD/bbl, con rari casi di sfondamento. Il massimo si attesta attorno a 141 USD/bbl mentre il minimo ad un valore pari a 47 USD/bbl. Questa fascia di prezzi è piuttosto ragionevole se rapportata allo storico dei prezzi del petrolio.

Si procede quindi al confronto tra gli scenari predittivi proposti e l'andamento reale dei prezzi, da ottobre 2013 a luglio 2015.

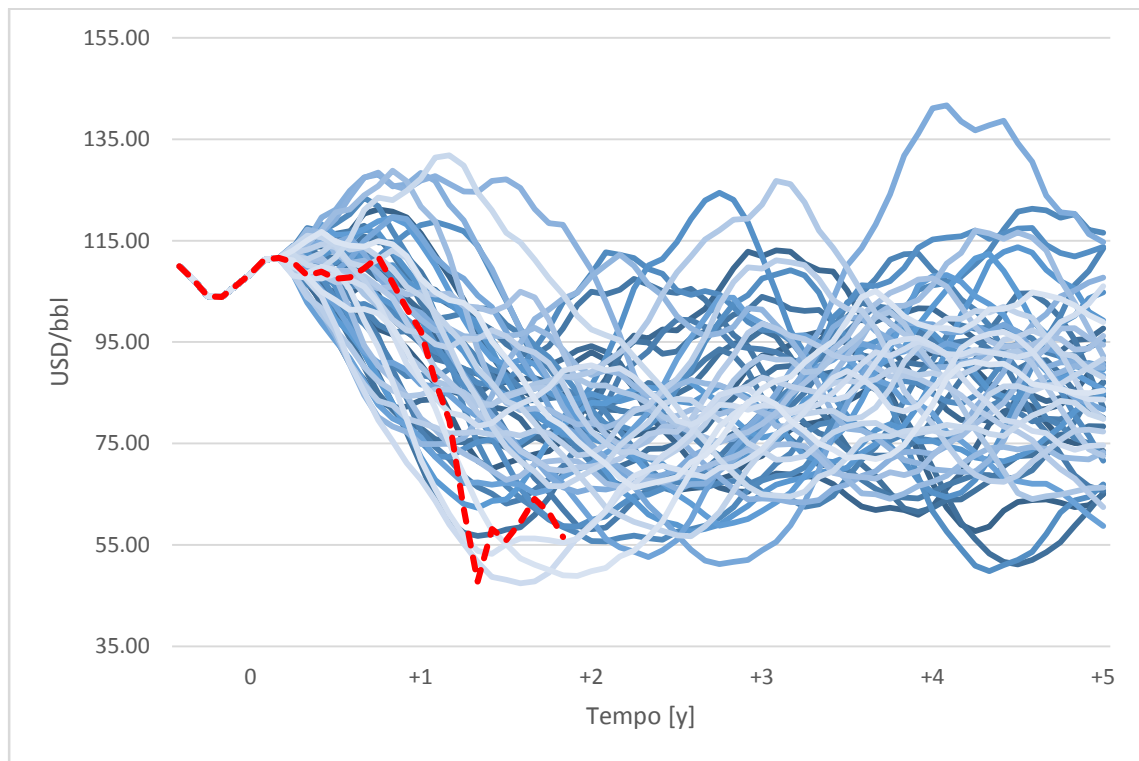


Figura 23: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni previsti dal modello regressivo. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013. In rosso tratteggiato l'andamento reale.

Si osserva nella Figura 23 che il prezzo reale del petrolio, linea tratteggiata rossa, rimane costantemente all'interno della banda degli scenari di previsione; la maggior parte degli scenari, infatti, parallelamente alla realtà, ha tendenza ribassista prevedendo l'andamento reale in maniera piuttosto soddisfacente.

È possibile comunque osservare come gli scenari predittivi proposti risultino eccessivamente morbidi (*i.e. smooth*) per poter riprodurre un verosimile profilo di quotazione dei prezzi e, come è stato spiegato nel precedente paragrafo, ciò è dovuto alla preventiva rimozione della componente stocastica attraverso l'introduzione di una media mobile a quattro termini. Il prossimo passo consiste quindi nel ripristino del rumore di fondo in grado di rappresentare picchi (*i.e. spike*) di intensità più o meno elevata nei profili di previsione. Ad ogni scenario precedentemente delineato si aggiungono quindi le variazioni irregolari, quantificate precedentemente, utilizzando la seguente formula:

$$\text{ScenariPetrolioMA}(t, k) = \text{ScenariPetrolioMA}(t, k) \cdot (1 + g(r)) \quad (17)$$

dove $g(r)$ è una funzione basata sullo studio probabilistico della distribuzione degli errori tra i prezzi del petrolio derivanti dal modello MA e quelli reali (Figura 21 e Tabella 6). Si

genera in questo modo un numero casuale che tiene conto di tutte le considerazioni fatte precedentemente.

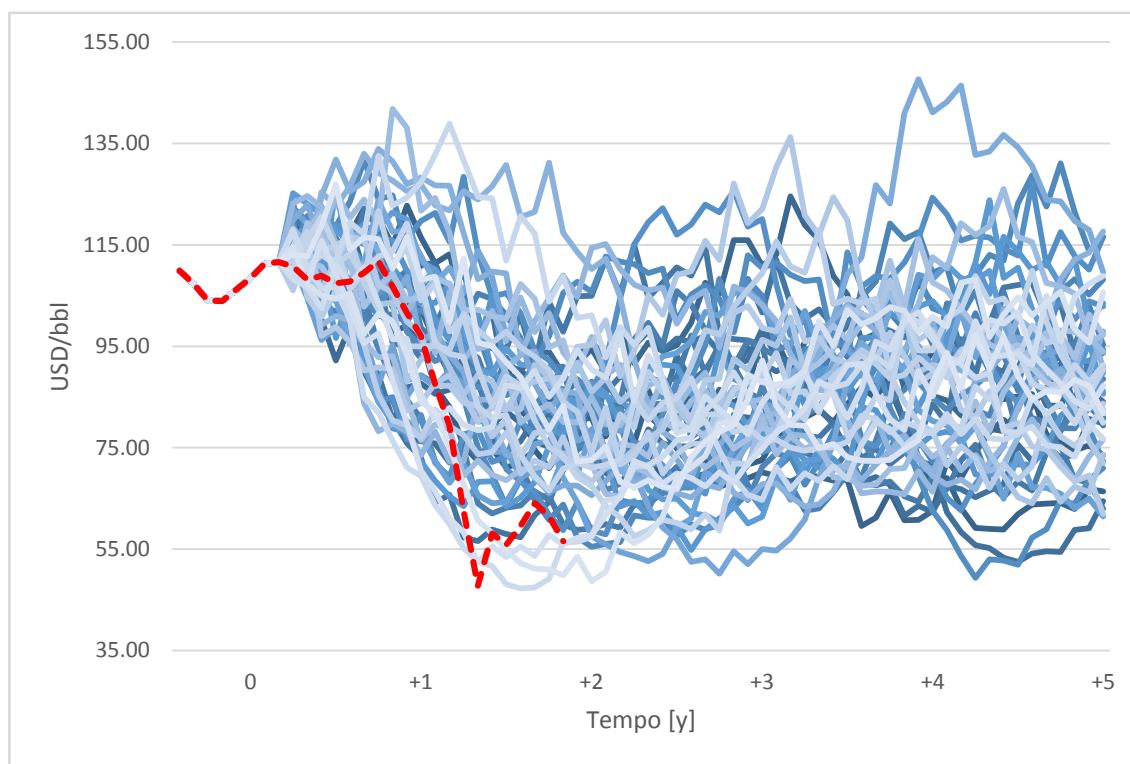


Figura 24: 50 scenari di evoluzione del prezzo del petrolio per i successivi 5 anni basati sul modello regressivo dopo l'aggiunta della componente stocastica. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013. In rosso tratteggiato l'andamento reale.

Gli andamenti presentati in Figura 24, cioè gli scenari di previsione del prezzo del petrolio che considerano sia la componente di *trend* che quella stocastica, saranno alla base dei successivi studi per l'elaborazione di modelli e scenari di previsione delle *commodity* in entrata e in uscita dall'impianto di produzione dello stirene.

3.3 Analisi degli input e output del processo per la produzione di stirene

L'analisi fin qui condotta ha portato all'elaborazione di un modello e di scenari per la previsione dei prezzi futuri del petrolio.

La modellazione delle quotazioni del greggio è di fondamentale importanza nonostante esso non partecipi direttamente al processo di sintesi dello stirene. Infatti, i modelli per la previsione di tutte le *commodity* in entrata e in uscita dall'impianto di produzione dello stirene (etilene, etilbenzene, stirene, benzene, toluene) utilizzeranno le sue quotazioni come variabile indipendente. La scelta di basare i modelli econometrici di previsione di *commodity* su un componente di riferimento diffuso e quotato sui mercati internazionali, ancorché materia prima delle *commodity* stesse è una scelta che porta alla generazione di modelli affidabili e robusti, come discusso diffusamente in Fini e Oliosi (2010), Manca (2013a), Manca (2013b) e Manca *et al.* (2015).

L'accesso alle serie storiche dei prezzi dei prodotti è estremamente difficoltoso e costoso in quanto non è disponibile alcuna fonte gratuita su Internet. Le banche dati sono prerogativa di specifiche aziende di consulenza nel settore economico/finanziario tra cui: ICIS, Platts, Orbichem e Il Sole 24 Ore. Non tutti i *database* citati dispongono delle serie storiche di tutti i componenti di nostro interesse e si incorre quindi nel rischio di non omogeneità dei dati. La scelta è ricaduta su Orbichem, che rende disponibili su Internet i grafici dei profili dei prezzi di tutti i composti necessari nel solo intervallo temporale gennaio 2004 - settembre 2013. I dati numerici sono stati ricavati direttamente dai grafici utilizzando il software *Get Data Digitalizer*.

La Figura 25 mostra lo schema di principio del processo di produzione dello stirene a partire da etilbenzene, a sua volta prodotto da benzene e toluene.

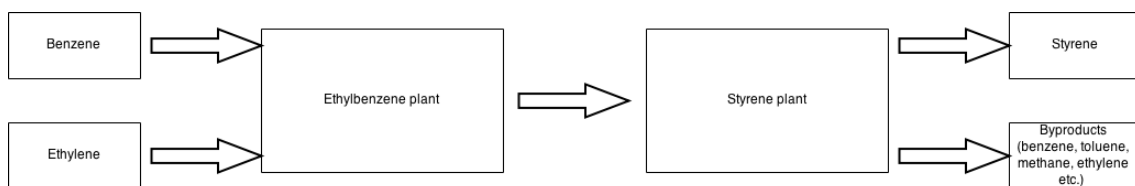


Figura 25: Schema a blocchi degli input e degli output del processo per la produzione di stirene a partire da benzene ed etilene.

Oltre il 99% dell'etilbenzene è utilizzato per la produzione di stirene (EPA, 2015) e per questo motivo, in uno stesso sito industriale, la produzione di stirene viene molto spesso affiancata a monte con quella dell'etilbenzene il quale, quindi, non possiede un vero e proprio mercato di scambio e il cui prezzo risulta di difficile reperibilità (Kirk-Othmer, 2007). Dal momento che siamo interessati a ottimizzare la parte del processo che produce stirene a partire da etilbenzene, saremmo interessati al prezzo di quest'ultimo componente, che non è però disponibile nelle normali banche dati. Si può risolvere tale problema andando a prevedere i prezzi delle materie prime dell'etilbenzene, grazie ai quali, attraverso un modello additivo, si ricava il prezzo dell'etilbenzene. Proseguendo l'analisi input/output presentata in Figura 25 si provvede allo studio e alla previsione dei prezzi dello stirene e dei vari sottoprodotti. In particolare, si proporranno degli specifici modelli per la previsione dei prezzi dei vari componenti in funzione del prezzo del greggio e successivamente per ogni scenario di evoluzione del petrolio verrà generato uno scenario articolato sui prezzi dei vari composti. Si sottolinea fin da ora che la variabilità degli scenari è dovuta solo alla variabilità e all'incertezza della previsione del prezzo del greggio. Il termine stocastico, che tiene conto della volatilità di mercato, è infatti presente unicamente nell'equazione che genera diversi possibili andamenti del prezzo del petrolio. Si rimarca nuovamente l'importanza di conoscere un modello affidabile per la previsione del composto di riferimento, in quanto solo se la sua previsione è affidabile i modelli derivati che sfruttano la sua dipendenza saranno rappresentativi della realtà (nell'ipotesi di dipendenza economica dei prezzi derivati dal composto di riferimento).

Nella successiva analisi le serie storiche di tutti i composti presi in esame sono state sottoposte ad una media mobile di quattro mesi, in modo da evidenziarne la componente di *trend*, in analogia con quanto fatto in precedenza per le quotazioni del petrolio. La scelta di effettuare anche in questo caso la media mobile su quattro mesi è dettata dalle stesse considerazioni fatte per i prezzi del petrolio, in aggiunta all'esigenza di voler introdurre uno sfasamento nelle serie temporali pari a quello inserito nella serie storica del composto di riferimento.

3.3.1 Etilene

L'etilene è il più semplice degli alcheni e la sua formula chimica è C_2H_4 . A pressione atmosferica fonde a $-169\text{ }^\circ\text{C}$ e bolle a $-139.7\text{ }^\circ\text{C}$. Costituisce attualmente il prodotto principe dell'industria chimica organica con una produzione mondiale di circa 100 Mt/y e proviene principalmente dallo *steam cracking* della frazione pesante del gas naturale o dalla nafta leggera (Weissermel *et al.*, 2008). Per l'elaborazione di un modello affidabile per la previsione dei prezzi futuri dell'etilene occorre prima di tutto stabilire quali siano i principali componenti di riferimento.

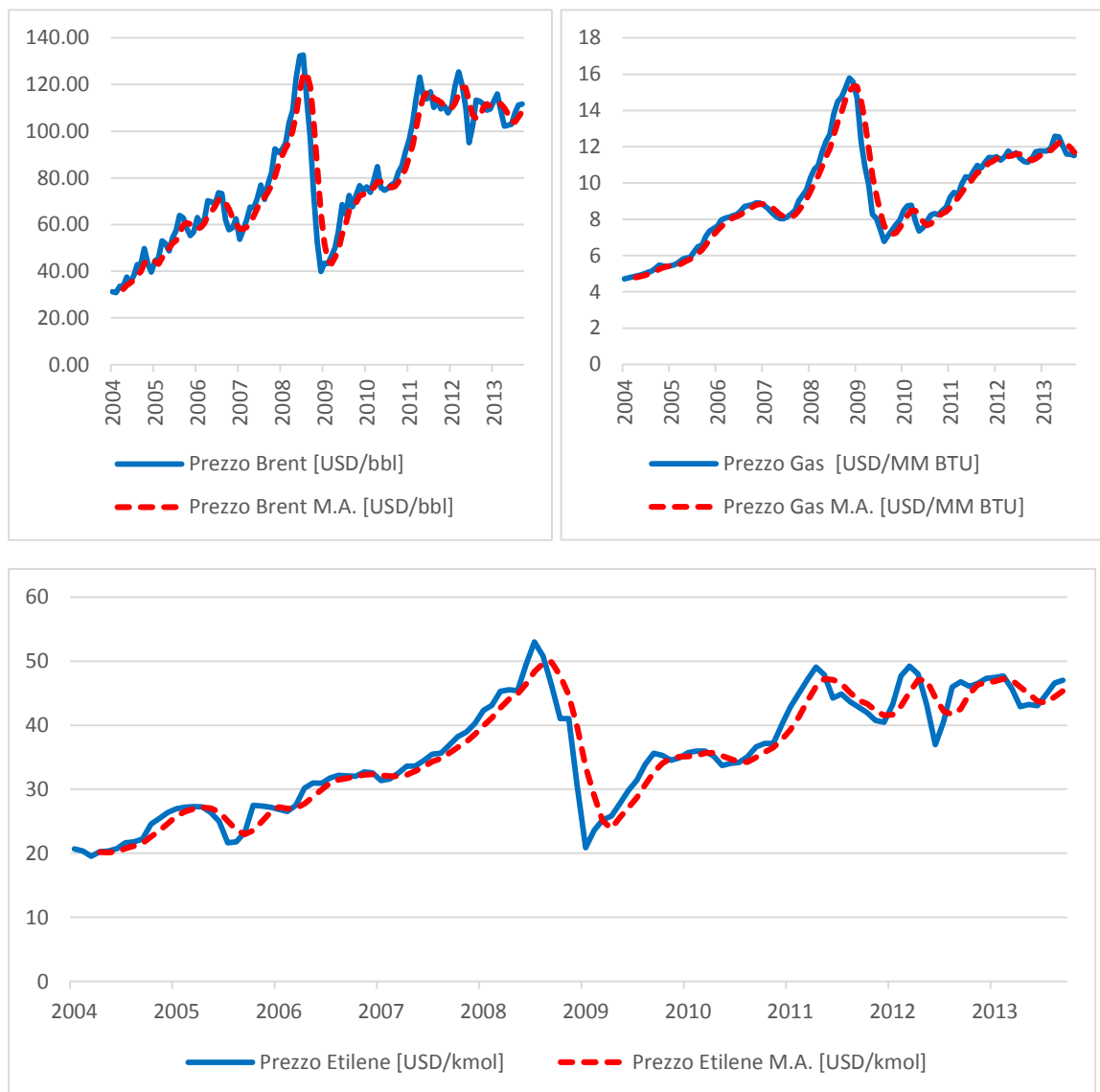


Figura 26: Andamento del prezzo del petrolio, del gas naturale e dell'etilene da gennaio 2004 a settembre 2013. La media mobile (MA) si intende essere calcolata su 4 mesi.

Già attraverso l'osservazione dei grafici di Figura 26 si può stabilire una dipendenza almeno qualitativa dell'etilene dal petrolio e dal gas naturale. Per confermare in modo quantitativo tale dipendenza, si procede con l'utilizzo dei correlogrammi.

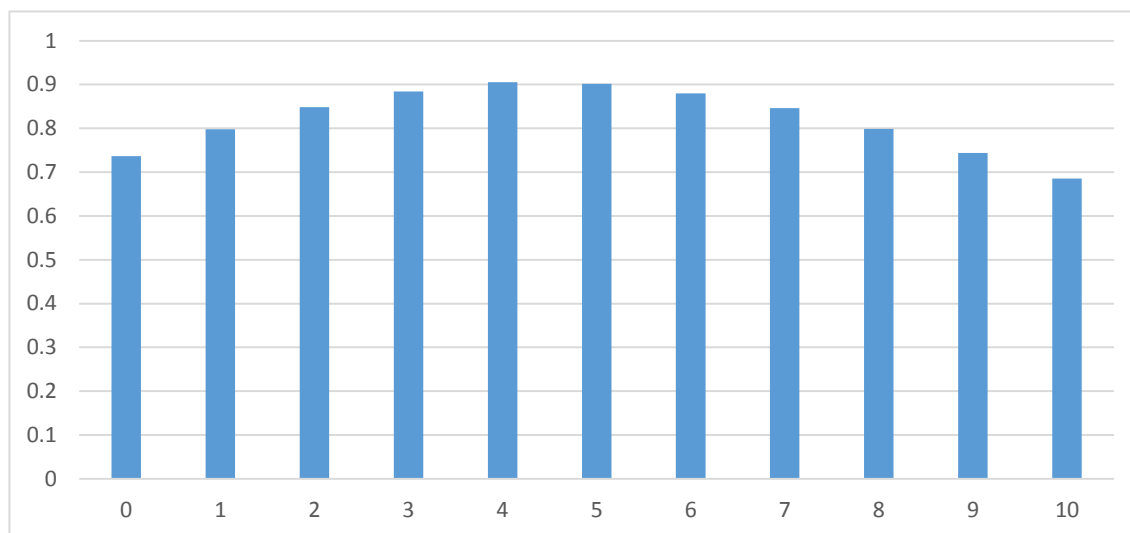


Figura 27: Correlogramma tra il prezzo dell'etilene e il prezzo del gas naturale per diversi sfasamenti temporali.

Il grafico di Figura 27 rappresenta la correlazione tra etilene e gas naturale, per sfasamenti temporali che vanno da 0 a 10 mensilità. Per tutti i ritardi è presente un indice di correlazione elevato, ma l'utilizzo di un cospicuo numero di regressori, e quindi di parametri adattivi, all'interno di un modello autoregressivo porterebbe ad una sovrapparametrizzazione con problemi di estrapolazione e previsione dei prezzi futuri. Per questo motivo, nella scrittura del modello saranno prese in considerazione solo le dipendenze con valore di correlazione massimo, in questo caso i prezzi del gas naturale ai tempi $(t-4)$ e $(t-5)$.

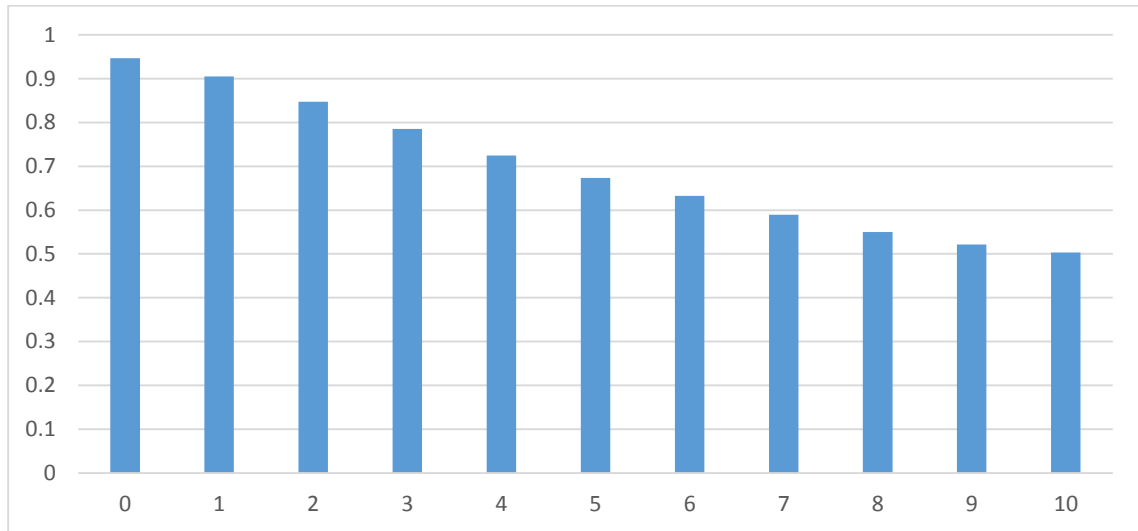


Figura 28: Correlogramma tra il prezzo dell'etilene e il prezzo del petrolio per diversi sfasamenti temporali.

Parimenti, il grafico di Figura 28 rappresenta la correlazione, per sfasamenti temporali da 0 a 10 mensilità, tra etilene e petrolio. In questo caso la principale dipendenza, contraddistinta dal valore massimo di correlazione, è data dal prezzo del petrolio al tempo t .

Per la stesura del modello regressivo è utile anche conoscere, attraverso l'utilizzo di autocorrelogrammi, se il prezzo attuale dell'etilene (*i.e.* al tempo t) dipenda in modo più o meno marcato dai prezzi precedenti.

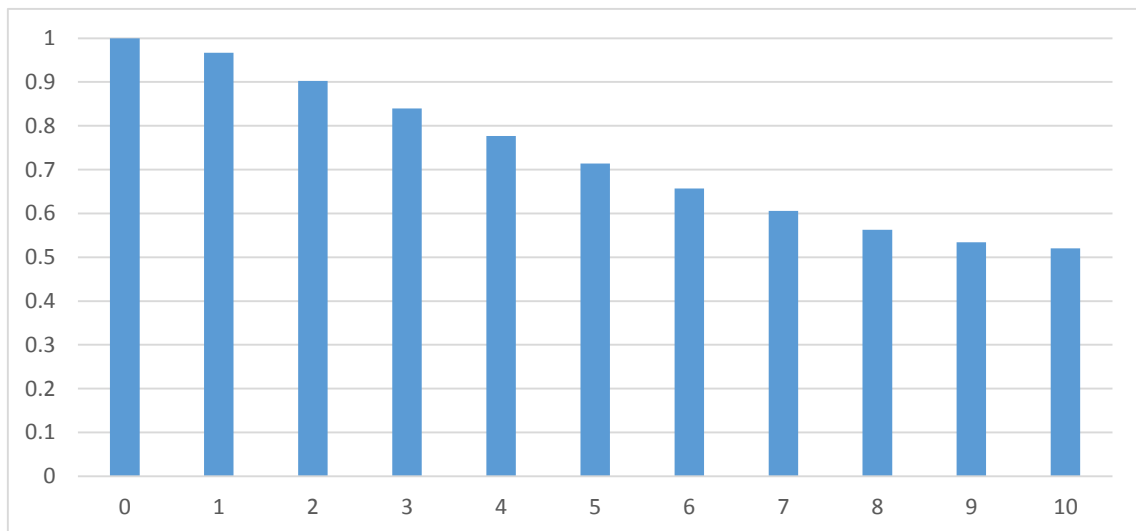


Figura 29: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi dell'etilene per diversi sfasamenti temporali.

In particolare dall'autocorrelogramma di Figura 29 si evince che la maggiore dipendenza è in corrispondenza di un ritardo pari a $(t-1)$, senza evidentemente considerare il tempo t

in quanto risulta ovvia la correlazione unitaria di una serie storica con se stessa e perché il prezzo dell'etilene al tempo t è proprio la grandezza di interesse che quindi è posta a sinistra del segno di uguale nella formula autoregressiva econometrica. Sulla base delle informazioni ricavate dai correlogrammi e dall'autocorrelogramma appena proposti è possibile proporre i seguenti modelli autoregressivi la cui quantificazione parametrica è riportata in Tabella 8:

$$M1: P_{Et}(t) = A + B P_{Et}(t - 1) + C P_{CO}(t) + D P_{Gas}(t - 4) + E P_{Gas}(t - 5) \quad (18)$$

$$M2: P_{Et}(t) = A + B P_{Et}(t - 1) + C P_{CO}(t) + D P_{Gas}(t - 4) \quad (19)$$

$$M3: P_{Et}(t) = A + B P_{Et}(t - 1) + C P_{CO}(t) \quad (20)$$

dove $P_{Et}(t)$ e $P_{Gas}(t)$ sono rispettivamente le quotazioni di etilene e gas naturale valutate al tempo t .

Tabella 8: Risultati dei modelli per la previsione del prezzo dell'etilene.

Modello	A	B	C	D	E	R²	R² Adjusted
M1	5.47	0.47	0.16	-0.50	0.48	92.49%	92.14%
M2	5.92	0.43	0.19	0.18	-	92.47%	92.19%
M3	5.98	0.46	0.17	-	-	92.46%	92.25%

Il primo modello proposto è il modello M1, in cui vengono utilizzate le principali evidenze ricavate dai correlogrammi. Col fine di ridurre il numero di parametri adattivi si elimina la dipendenza dell'etilene dal gas naturale al tempo $(t-5)$, passando così al modello M2 in cui non si ha un peggioramento della correlazione tra i prezzi del modello e i prezzi reali dell'etilene. Infine, si prova ad eliminare completamente la dipendenza dal gas naturale, giungendo al modello M3, nel quale si osserva un lieve miglioramento dell' R^2 Adjusted e una notevole semplificazione del modello, ora dipendente da un solo componente di riferimento. Il risultato di tale analisi è mostrato nel grafico di Figura 30.

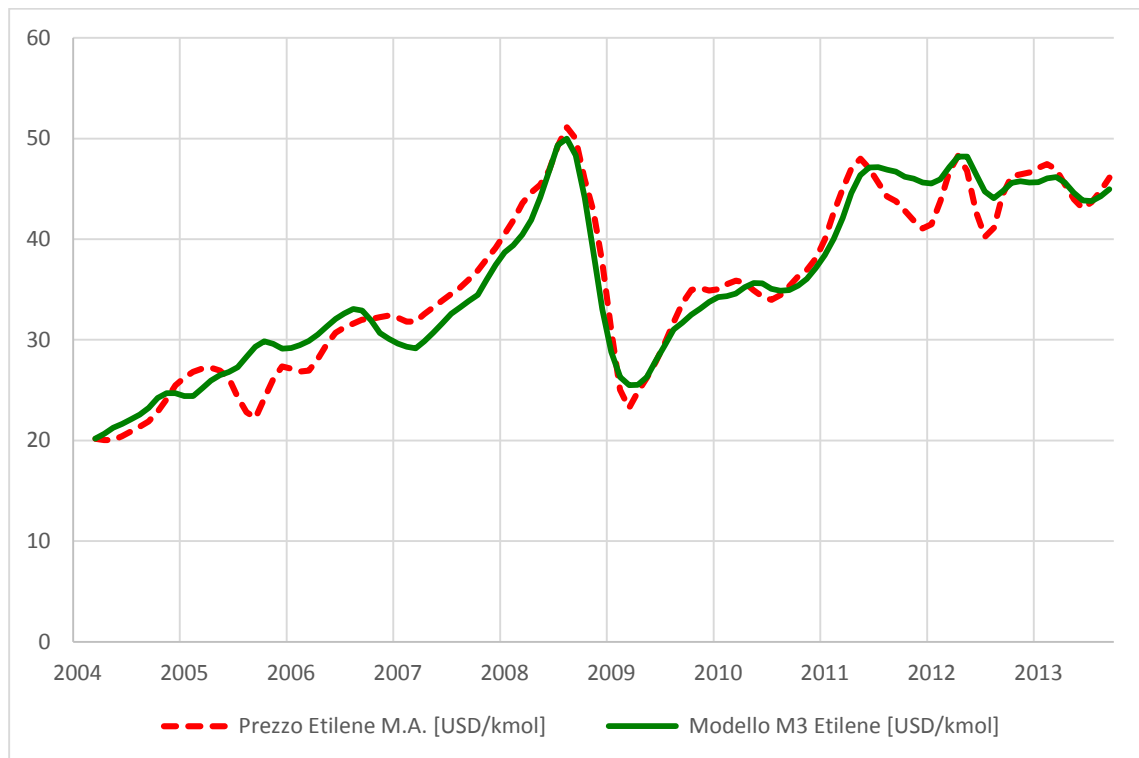


Figura 30: Risultati del modello M3 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati da gennaio 2004 a settembre 2013.

La Figura 30 mostra il buon risultato fornito dal modello M3. Il *gap* tra i due profili è limitato e il modello segue bene l'andamento dei prezzi reali.

Confermata l'affidabilità del modello, si procede alla generazione degli scenari di previsione futura mostrati in Figura 31.

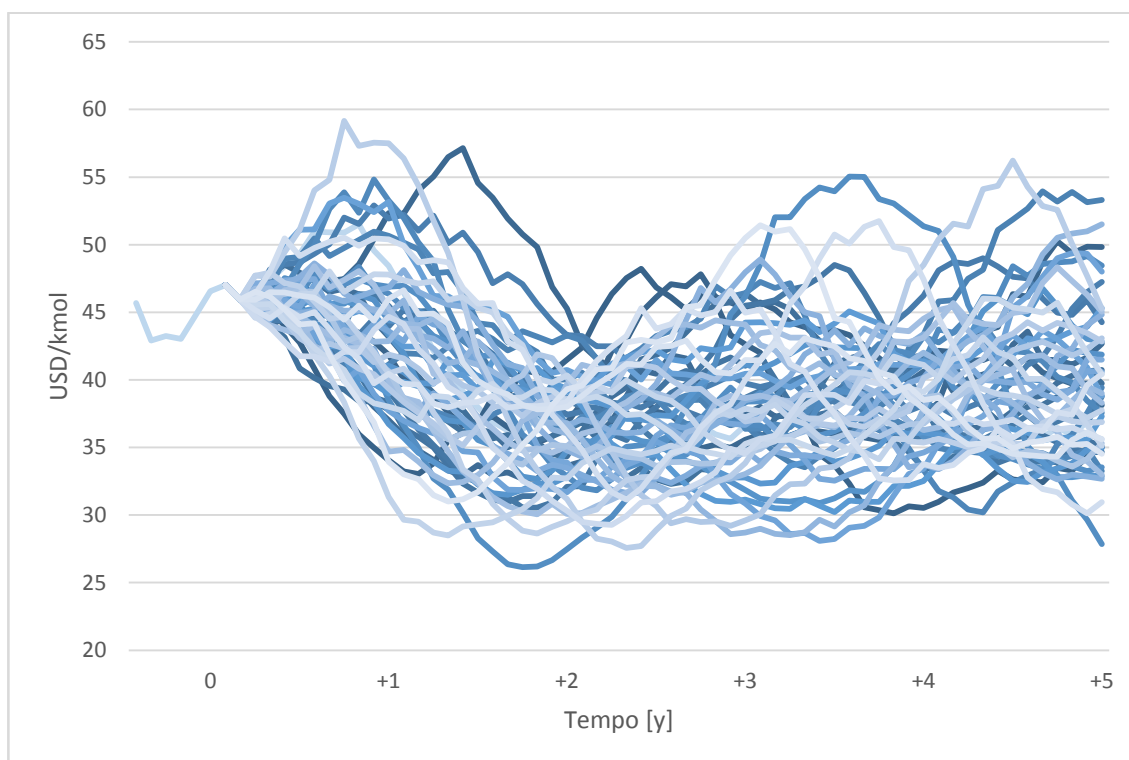


Figura 31: 50 scenari di evoluzione del prezzo dell'etilene per i successivi 5 anni basati sul modello M3. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.

In questo caso non è stato possibile confrontare gli scenari predetti con l'andamento reale a causa della mancanza delle quotazioni dell'etilene nel periodo immediatamente seguente il mese di settembre 2013.

3.3.2 Benzene

Il benzene è la più semplice tra le molecole aromatiche e la sua formula chimica è C_6H_6 . A pressione atmosferica bolle a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e solidifica a $+5\text{ }^\circ\text{C}$ in una massa cristallina bianca. È scarsamente solubile in acqua, mentre è miscibile nella maggior parte dei solventi organici. Grazie al suo potere antidetonante, il benzene è stato considerato un componente di pregio delle benzine per motori a scoppio. Tuttavia, a causa degli effetti tossici e cancerogeni, il suo contenuto nei carburanti è soggetto a vincoli di legge. Il benzene rappresenta uno dei prodotti fondamentali della grande industria chimica: i suoi utilizzi spaziano da solvente organico a grande intermedio di base per la produzione di alcuni importanti prodotti dell'industria chimica, tra i quali spiccano in termini quantitativi il cumene, l'etilbenzene, il cicloesano e il nitrobenzene, a loro volta impiegati nella produzione rispettivamente di resine fenoliche, polistiroliche, di nylon e anilina. Nella

produzione di etilbenzene, il benzene costituisce il reagente principale assieme all'etilene, come mostrato in Figura 25.

Industrialmente il benzene viene prodotto principalmente attraverso tre differenti processi:

- *reforming* catalitico;
- idrodealchilazione del toluene (processo HDA);
- *steam cracking*.

L'andamento dei prezzi del benzene è mostrato in Figura 32, dove si rappresenta sia la serie storica originale sia quella sottoposta a media mobile di 4 mesi, in modo da eliminarne anche in questo caso il rumore di fondo che inevitabilmente interessa tutte le serie storiche.

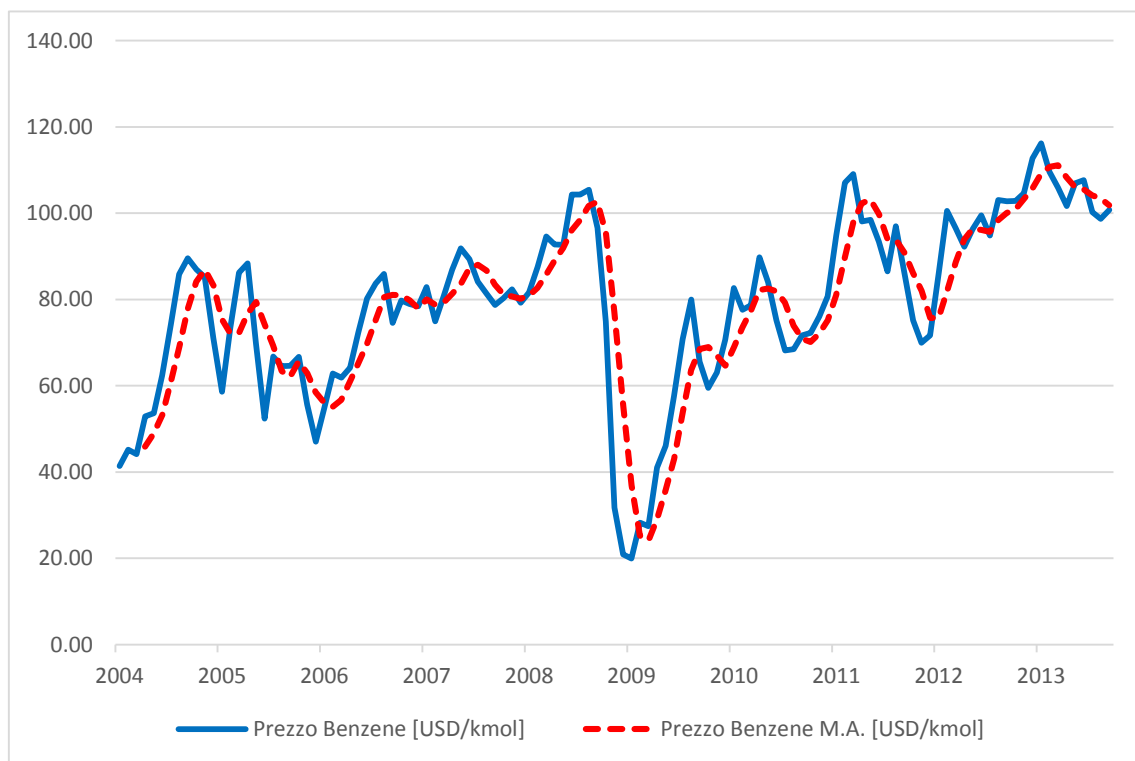


Figura 32: Andamento del prezzo del benzene da gennaio 2004 a settembre 2013.

Essendo il benzene un derivato del petrolio si attende un'elevata dipendenza da esso, confermata dal seguente correlogramma.

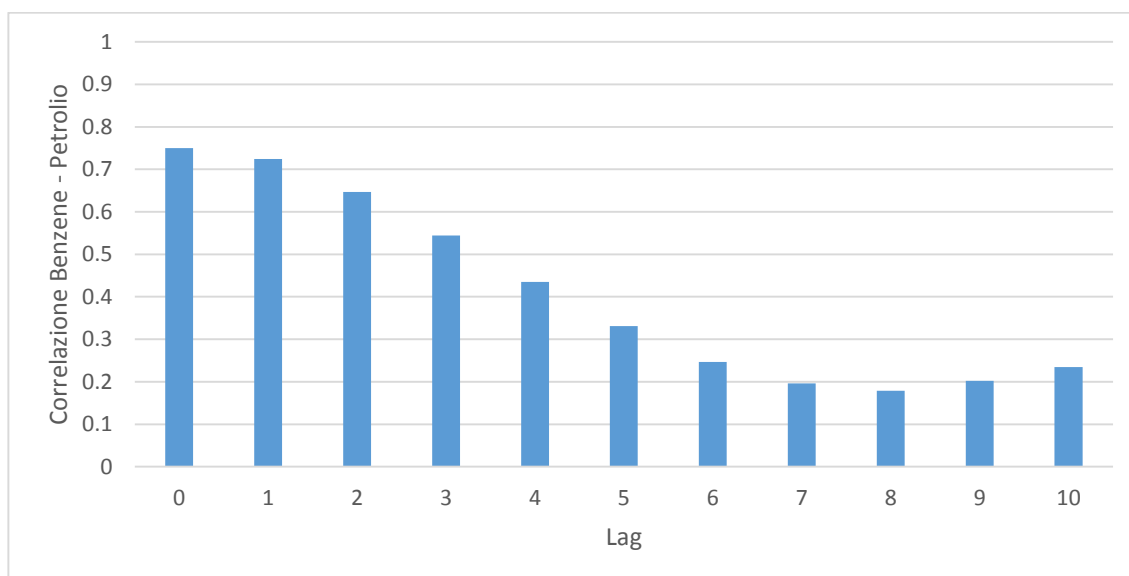


Figura 33: Correlogramma tra il prezzo del benzene e il prezzo del petrolio per diversi sfasamenti temporali.

La Figura 33 mostra che in corrispondenza di uno sfasamento nullo si ha il massimo indice di correlazione, il quale va attenuandosi man mano che si incrementa lo sfasamento temporale. Analogamente, la Figura 34 mostra un'elevata autocorrelazione per bassi tempi di ritardo nella serie storica dei prezzi del benzene.

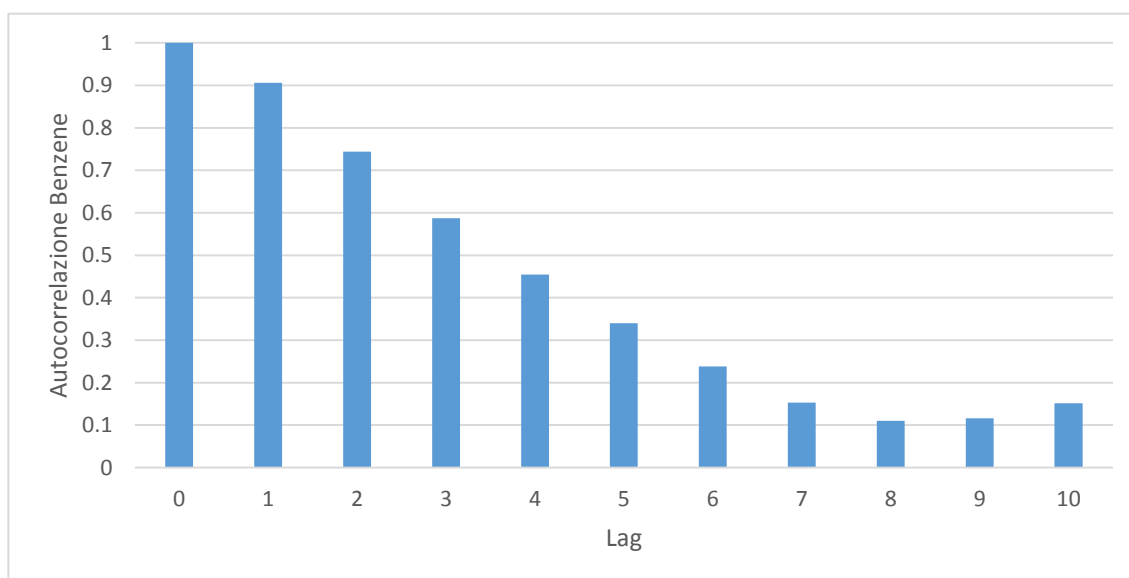


Figura 34: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del benzene per diversi sfasamenti temporali.

A seguito di queste evidenze si propone un primo modello per la previsione del prezzo del benzene così strutturato:

$$M1: P_{Bz}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{Bz}(t - 1) \quad (21)$$

dove $P_{Bz}(t - 1)$ rappresenta la quotazione del benzene al tempo $t-1$.

I risultati di questo modello, riportati in Figura 35, sono alquanto deludenti. L'indice di correlazione è del 76% e la figura mostra in modo chiaro che non solo si sottostimano le forti variazioni dei prezzi avutesi tra l'anno 2008 e 2009, ma non si riescono a prevedere in modo accurato neanche variazioni più modeste, ma comunque importanti, negli altri periodi temporali. Per esempio, all'inizio dell'anno 2004, l'elevata impennata dei prezzi (da 45 USD/kmol ad oltre 80 USD/kmol), seguita da una successiva riduzione, non è minimamente predetta dal modello, che vede solo una crescita quasi lineare del prezzo fino agli ultimi mesi del 2006.

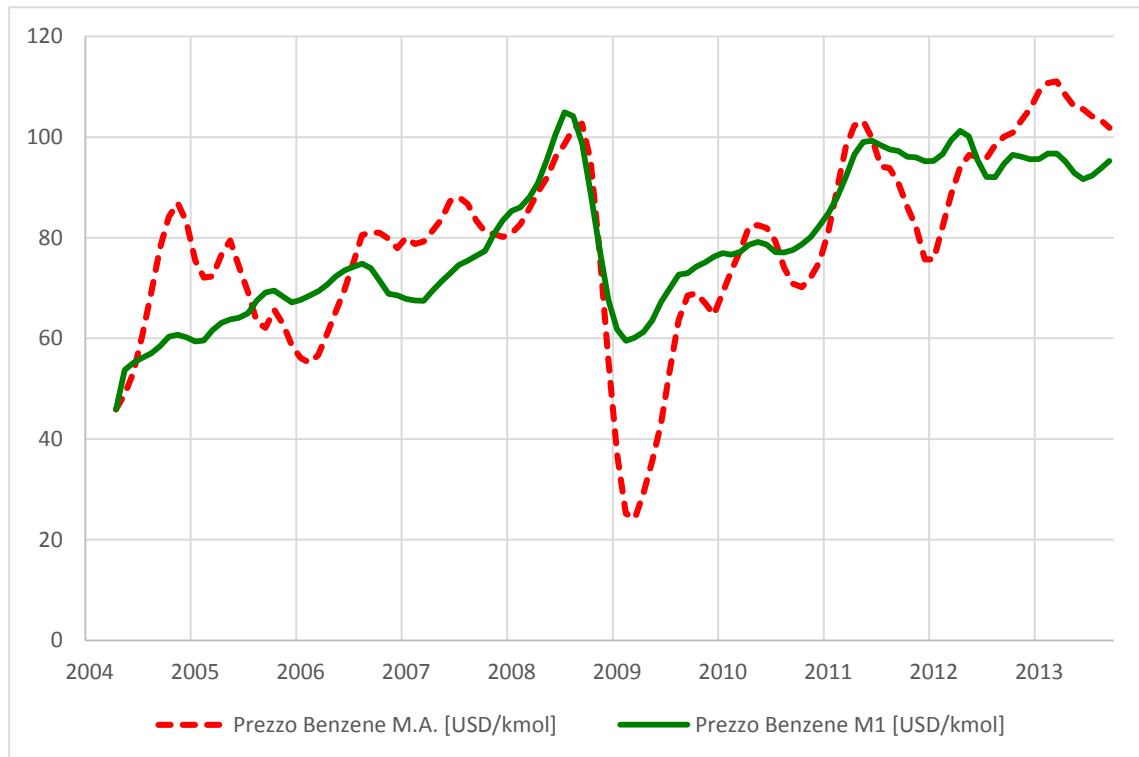


Figura 35: Risultati del modello M1 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati.

Si prova quindi ad incrementare il dettaglio descrittivo del modello aumentando il numero di regressori, tenendo conto delle altre dipendenze, comunque rilevanti, mostrate in Figura 33 e Figura 34. Si definisce così il modello M2:

$$M2: P_{Bz}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{CO}(t - 1) + D P_{Bz}(t - 1) + E P_{Bz}(t - 2) \quad (22)$$

Anche questo secondo modello non genera i risultati aspettati, come mostrato in Figura 36, in linea con le considerazioni critiche riportate in precedenza per il modello M1. In questo caso, comunque, l'indice di correlazione aumenta a circa l'82%.

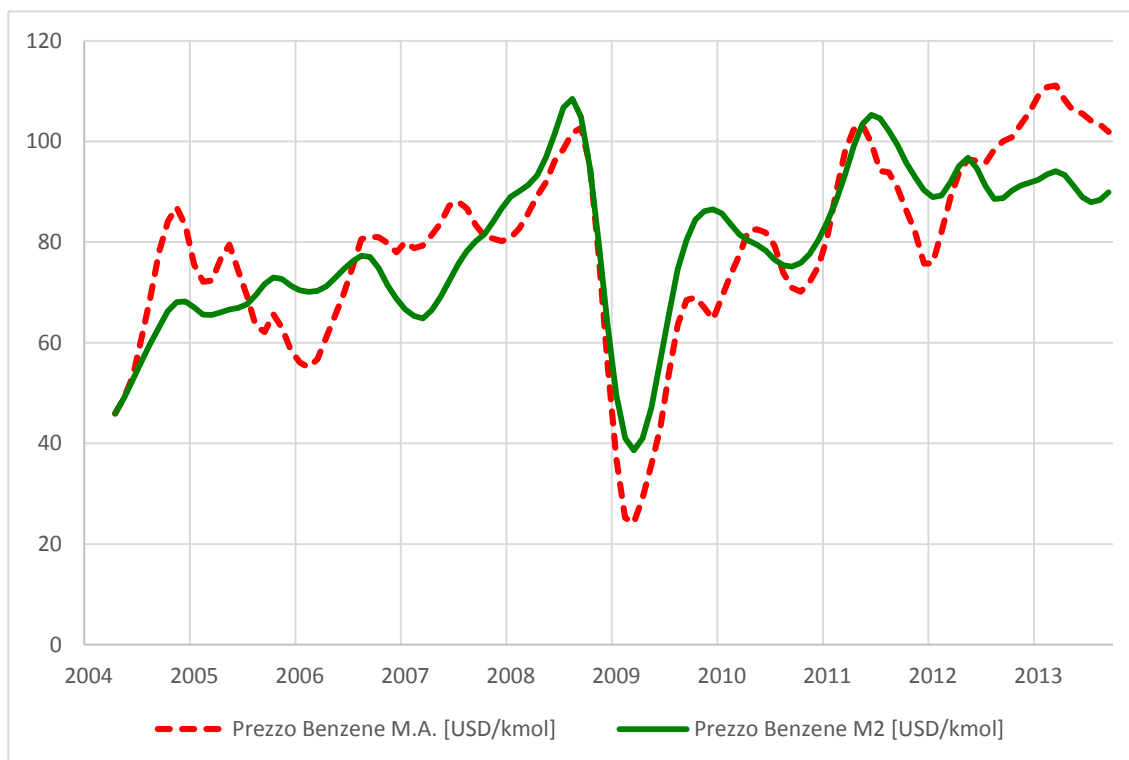


Figura 36: Risultati del modello M2 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati.

L'aumento del numero di regressori nel modello M2 non ha portato al miglioramento desiderato. Si prosegue quindi con la ricerca di una dipendenza funzionale differente da considerare insieme al benzene stesso e al petrolio finora utilizzati. Il benzene è prodotto per circa il 25-30% tramite il processo di deidroalchilazione del toluene (HDA) (HSDB, 2015). Questa importante quantità fa sì che il toluene sia un importante precursore del benzene. La dipendenza qualitativa dei prezzi delle due *commodity* è mostrata in Figura 37 ed è confermata dal correlogramma di Figura 38. In particolare le correlazioni più elevate si hanno per un tempo di ritardo di uno e due mesi.

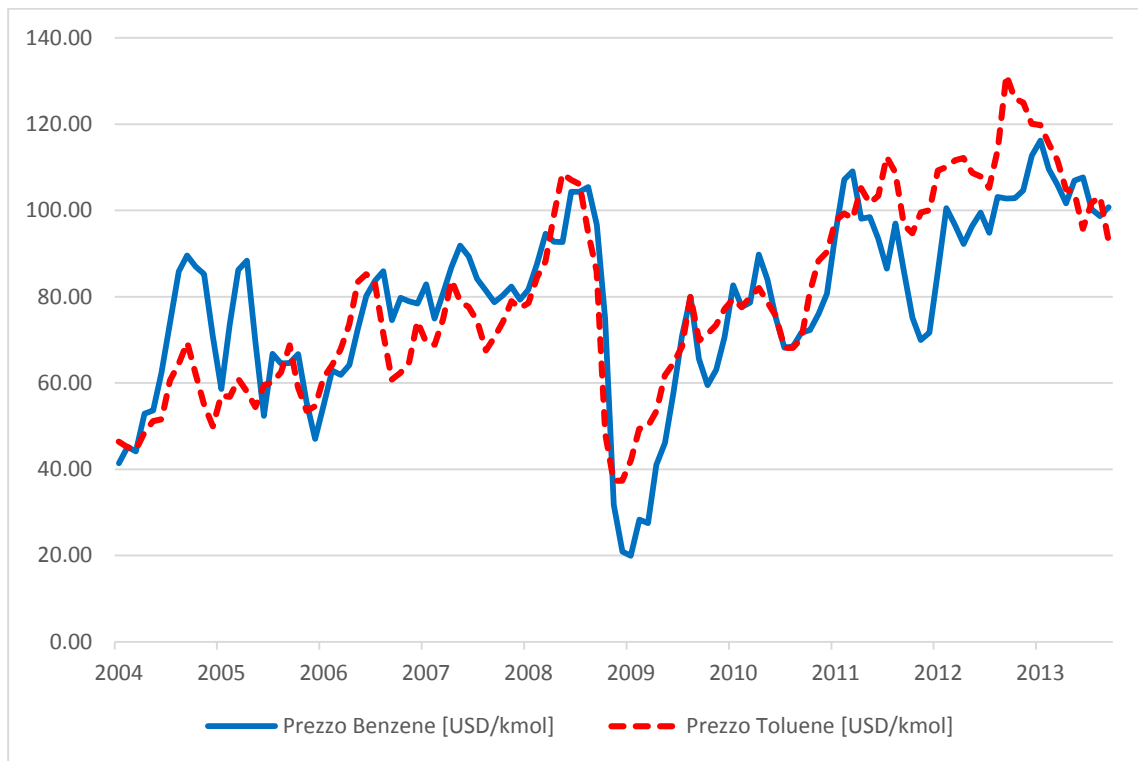


Figura 37: Prezzo del benzene e del toluene da gennaio 2004 a settembre 2013.

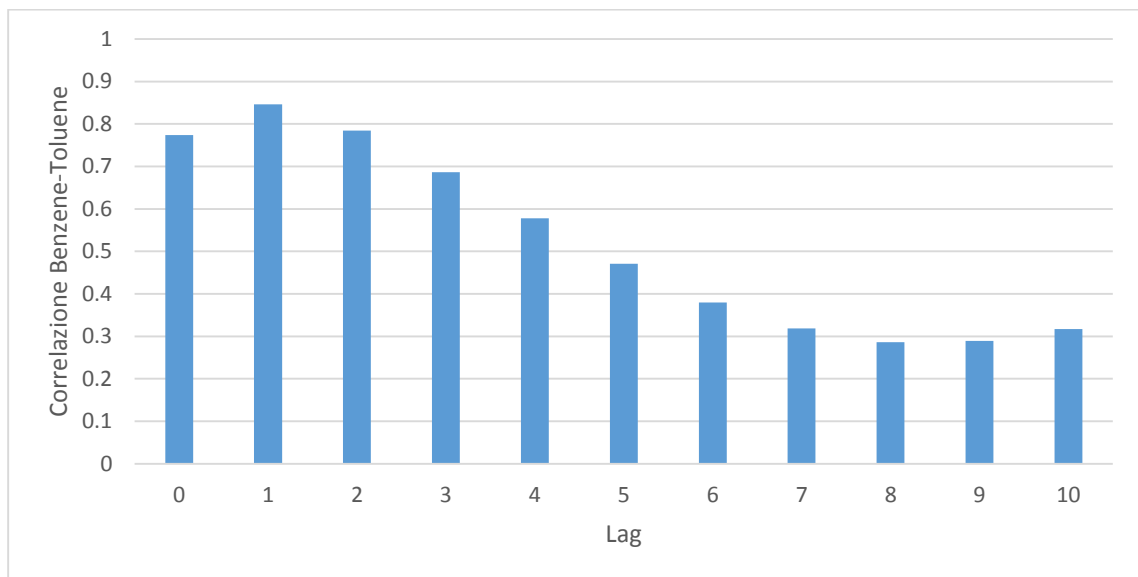


Figura 38: Correlogramma tra il prezzo del benzene e il prezzo del toluene per diversi sfasamenti temporali.

Si procede quindi a introdurre un nuovo modello che tenga conto di queste evidenze:

$$M3: P_{Bz}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{Bz}(t - 1) + D P_{Tol}(t - 1) + E P_{Tol}(t - 2) \quad (23)$$

dove P_{Tol} rappresenta la quotazione di mercato del toluene.

I risultati presentati in Figura 39 mostrano un marcato aumento della capacità predittiva del modello. La Tabella 9 riassume i parametri e le correlazioni di tutti i modelli proposti. Come atteso, passando da M1 a M2 l'aumento dei parametri conduce a un incremento della correlazione, ma un decremento dell' R^2 Adjusted è sintomatico di un miglioramento dovuto solo all'aumento del numero di regressori e non alla reale bontà del modello stesso. Infine, passando al modello M3 si ottiene un aumento significativo del valore di correlazione, pur mantenendo un numero di regressori pari a quelli del modello M2.

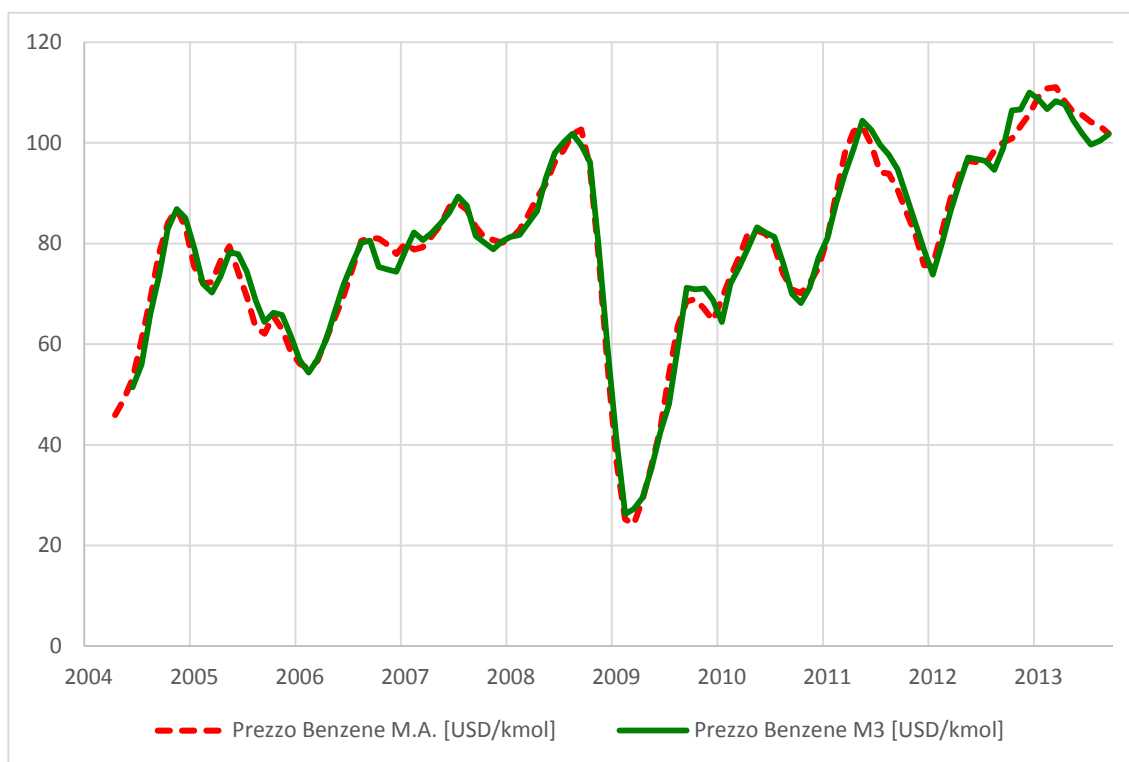


Figura 39: Risultati del modello M3 per la previsione del prezzo del benzene e dati reali mediati.

Tabella 9: Risultati dei modelli per la previsione del prezzo dell'etilene.

Modello	A	B	C	D	E	R^2	R^2 Adjusted
M1	30.81	0.45	0.16	-	-	58.913%	57.782%
M2	5.91	0.31	-0.24	1.55	-0.69	67.903%	66.389%
M3	1.52	-0.06	0.93	1.17	-1.06	97.807%	97.703%

I risultati ottenuti dall'ultimo modello proposto sono soddisfacenti e si procede quindi alla generazione degli scenari per la previsione del prezzo del benzene per i successivi cinque anni a partire da ottobre 2013, mostrati in Figura 40.

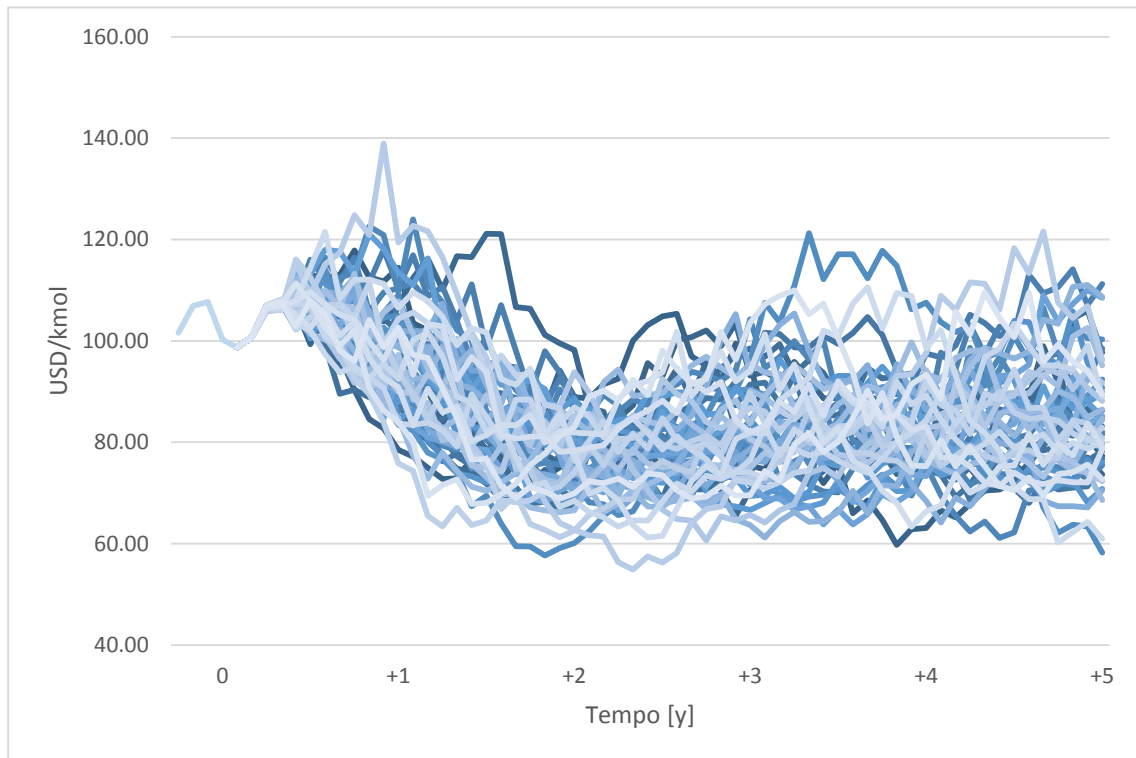


Figura 40: 50 scenari di evoluzione del prezzo del benzene per i successivi 5 anni basati sul modello M3. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.

Anche in questo caso non è stato possibile confrontare la previsione degli scenari con l'andamento reale a causa della mancanza delle quotazioni del benzene nei mesi successivi a settembre 2013.

3.3.3 Etilbenzene

L'etilbenzene è il principale reagente nel processo di produzione dello stirene e la conoscenza del suo prezzo è di fondamentale importanza per condurre le analisi dei prossimi capitoli. L'etilbenzene viene prodotto dalla reazione di alchilazione di benzene con etilene:



Oltre il 99% dell'etilbenzene prodotto nel mondo è utilizzato per la produzione di stirene, lasciando a mercati di nicchia gli altri utilizzi (EPA, 2015). Un impianto per la produzione e

la vendita del solo etilbenzene non risulterebbe conveniente dal punto di vista economico a causa della mancanza di un vero e proprio mercato (Kirk-Othmer, 2007).

La stima del prezzo dell'etilbenzene può essere quantificata per mezzo di un approccio additivo che ai contributi individuali di benzene ed etilene vada a sommare i costi di produzione.

$$P_{EtBz}(t) = P_{Et}(t) + P_{Bz}(t) + \text{Costi di Produzione} \quad (24)$$

Nella formula $P_{EtBz}(t)$ rappresenta la stima della quotazione dell'etilbenzene espressa in USD/kmol al tempo t . I costi di produzione ammontano a circa 20 USD/kmol, come stimato da MacDonald (2005), che ha condotto un'analisi economica dettagliata di un impianto con una capacità produttiva paragonabile a quella necessaria per alimentare l'impianto che andremo a studiare nei prossimi capitoli.

Si riporta in Figura 41 l'andamento del prezzo dell'etilbenzene così calcolato.

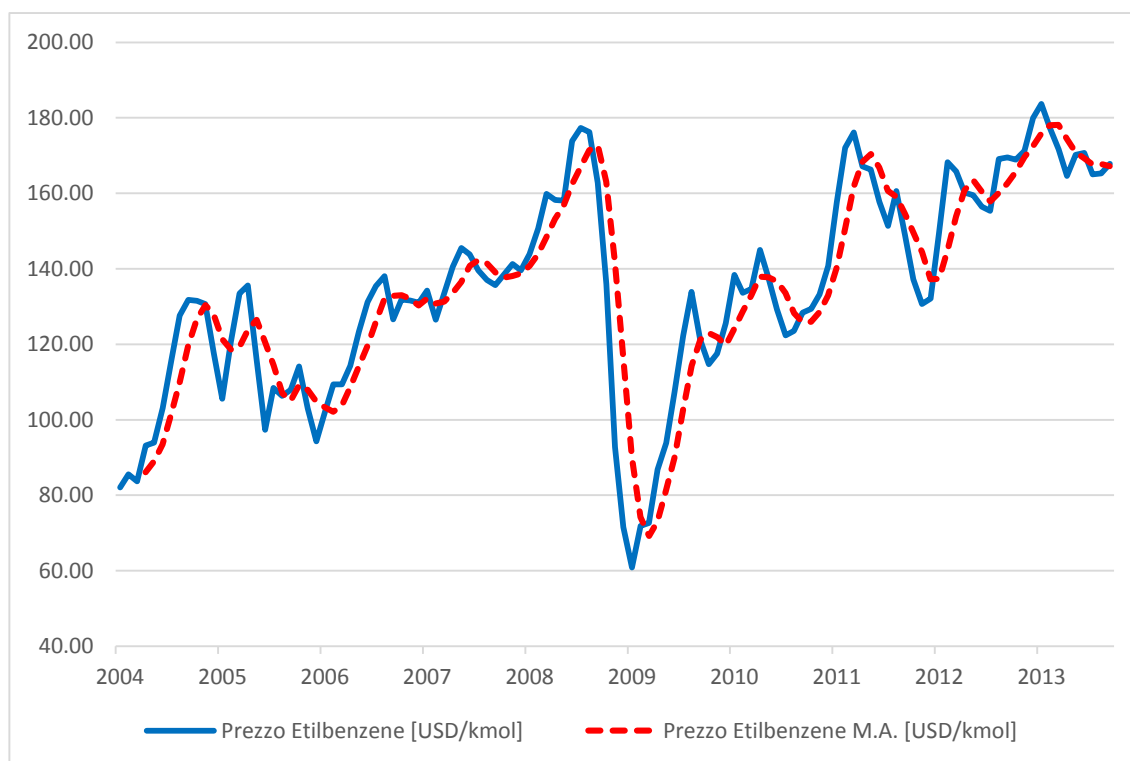


Figura 41: Andamento della stima del prezzo dell'etilbenzene da gennaio 2004 a settembre 2013.

3.3.4 Stirene

L'analisi tecnico-preliminare di questo componente è già stata affrontata nel Capitolo 2. Come per l'etilene e il benzene, si è interessati alla ricerca di un modello che meglio descriva l'andamento reale dei prezzi dello stirene per elaborare successivamente gli scenari di previsione futura.

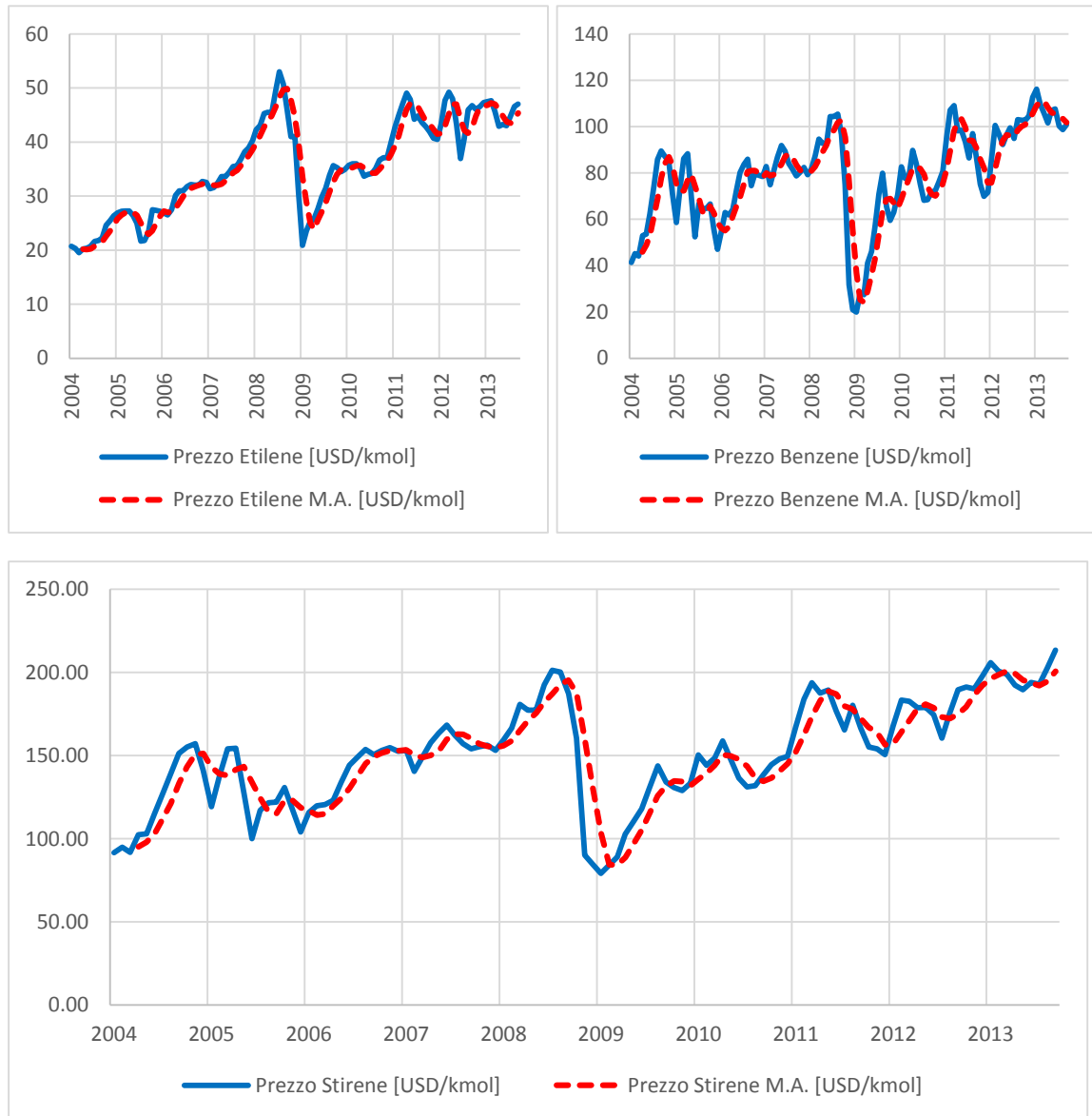


Figura 42: Andamento del prezzo di etilene, di benzene e di stirene da gennaio 2004 a settembre 2013.

Anche in questo caso, attraverso un'osservazione preventiva dei grafici di Figura 42, si può presupporre una certa dipendenza, almeno qualitativa, dello stirene dalle sue

materie prime, benzene ed etilene, affermazione che troverà poi conferme quantitative attraverso l'usuale utilizzo di correlogrammi e autocorrelogrammi (Figura 43 e Figura 44).

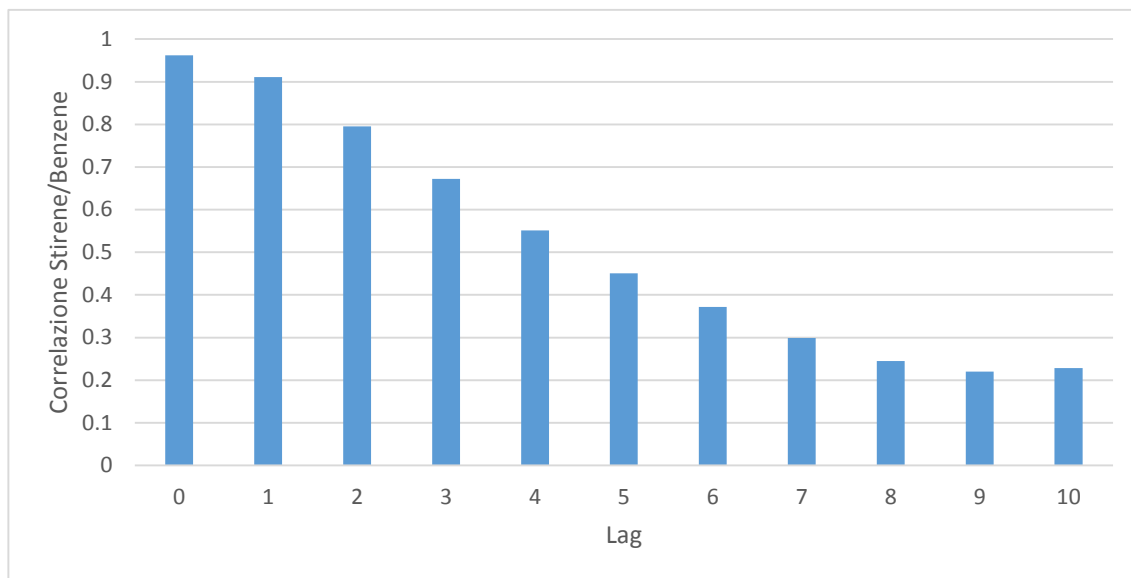


Figura 43: Correlogramma tra il prezzo dello stirene e il prezzo del benzene per diversi sfasamenti temporali.

Il valore più elevato della correlazione tra stirene e benzene si ha senza alcuno sfasamento tra le serie temporali e quindi, nella generazione del modello, non verrà considerato alcun tempo di ritardo.

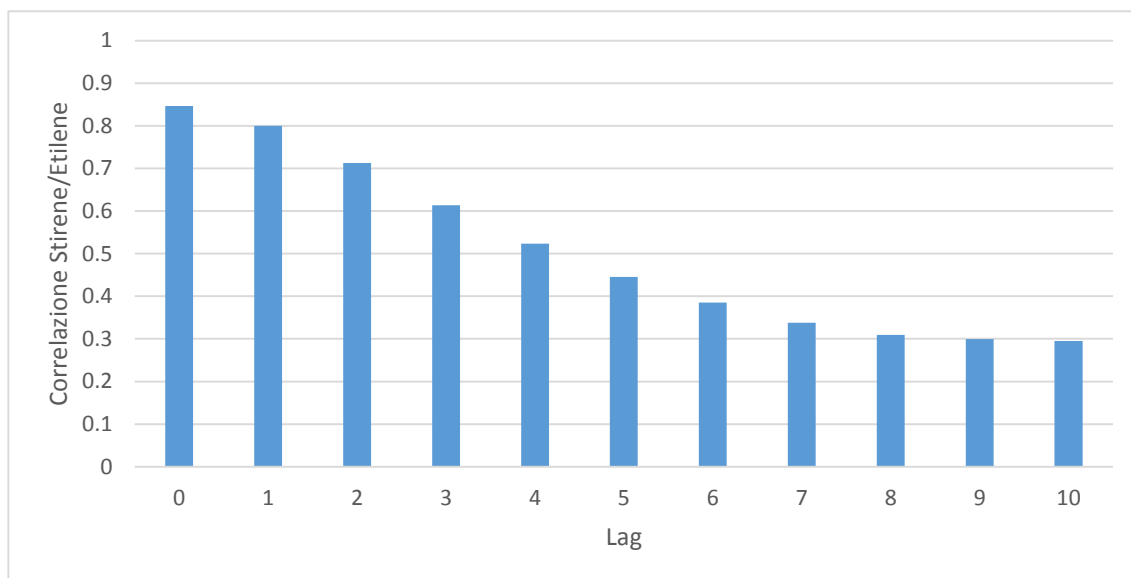


Figura 44: Correlogramma tra il prezzo dello stirene e il prezzo dell'etilene per diversi sfasamenti temporali.

Allo stesso modo anche per la dipendenza dal prezzo dell'etilene il valore maggiore di correlazione si ha per sfasamento nullo.

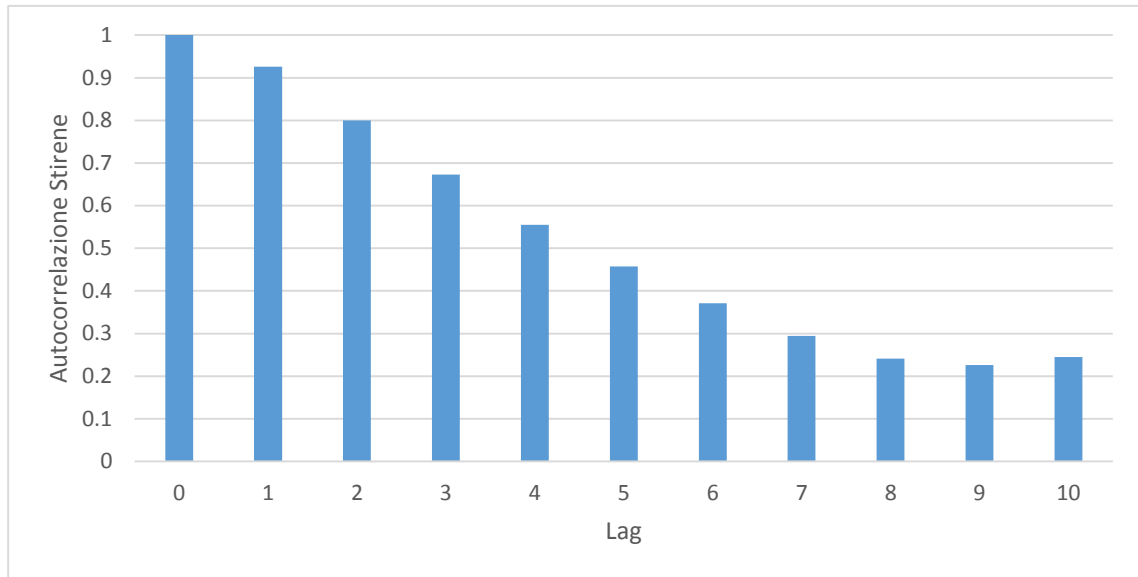


Figura 45: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del benzene per diversi sfasamenti temporali.

Infine, l'autocorrelogramma di Figura 45 conferma la dipendenza del prezzo attuale di stirene dai prezzi precedenti e in particolare dal prezzo al tempo $(t-1)$.

Sulla base delle informazioni fornite dai correlogrammi si propone il seguente modello autoregressivo:

$$P_{Sty}(t) = A + B P_{Sty}(t - 1) + C P_{Et}(t) + D P_{Bz}(t) \quad (25)$$

dove $P_{Sty}(t)$ rappresenta il prezzo dello stirene al tempo t .

Tabella 10: Valori dei parametri e correlazione del modello per la previsione del prezzo dello stirene.

A	B	C	D	R ²
20.12289	0.14301	0.85274	0.99805	98.9%

Confermata l'affidabilità del modello, rappresentato in Figura 46, si procede quindi alla creazione degli scenari di previsione futura del prezzo di stirene con i risultati presentati in Figura 47.



Figura 46: Risultati del modello per la previsione del prezzo dello stirene e dati reali mediati.

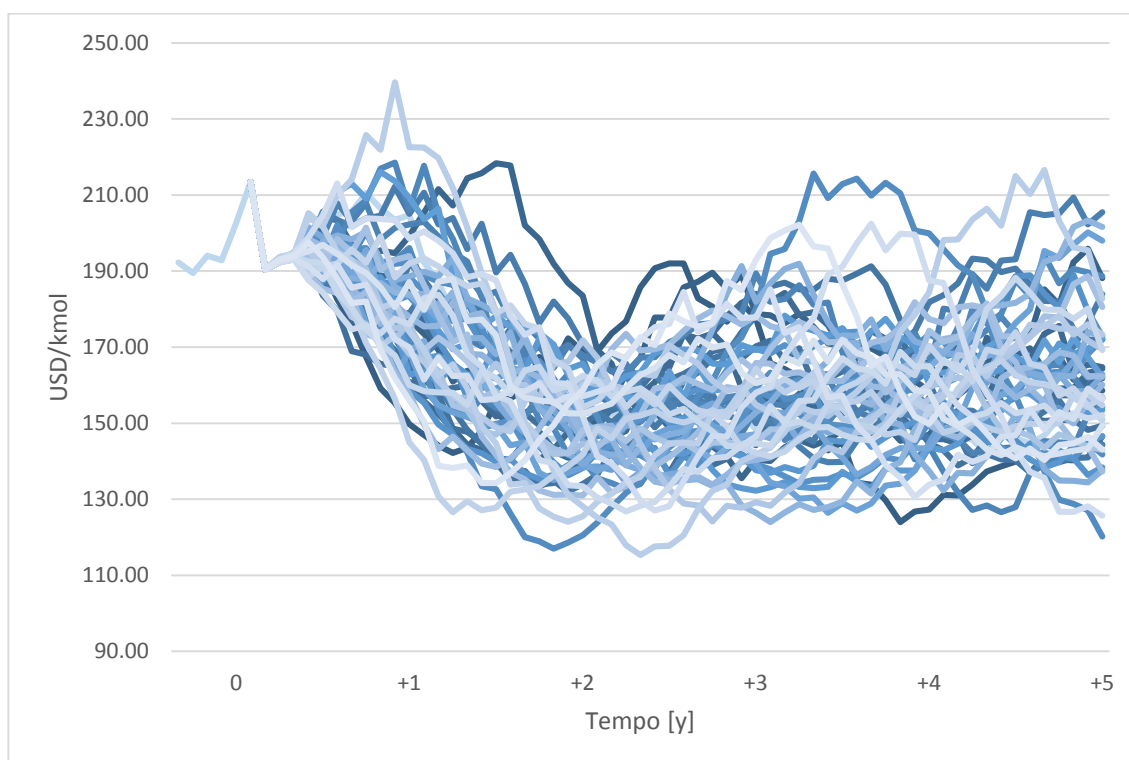


Figura 47: 50 scenari di evoluzione del prezzo dello stirene per i successivi 5 anni. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.

3.3.5 Toluene

La modellazione del prezzo del toluene è necessaria in quanto è uno tra i principali sottoprodotti del processo, ed il suo prezzo è utilizzato come variabile indipendente nel modello per la previsione del prezzo del benzene. Il toluene è un idrocarburo aromatico liquido a temperatura ambiente, incolore, immiscibile in acqua e fortemente solubile in solventi organici. Ha sostituito il benzene in numerose applicazioni industriali in quanto meno pericoloso per la salute. Oltre all'utilizzo come solvente e per la produzione di benzene è impiegato come additivo per carburanti grazie al suo potere antidetonante.

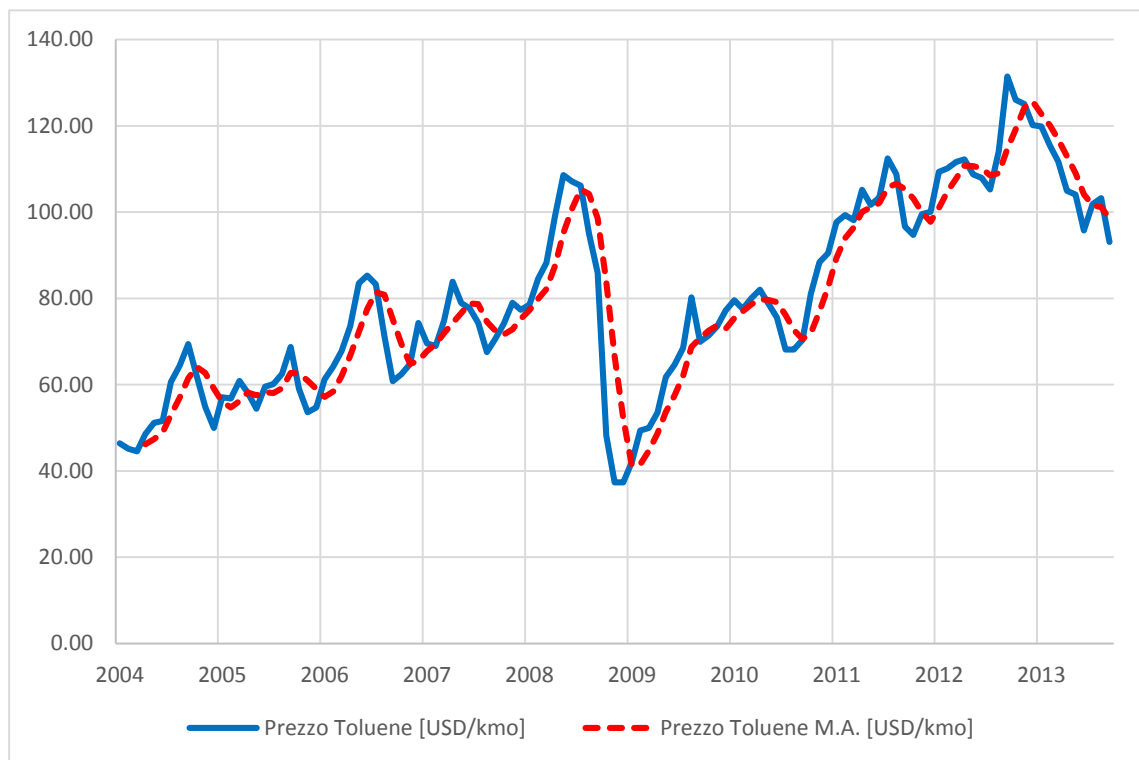


Figura 48: Andamento del prezzo del toluene da gennaio 2004 a settembre 2013.

Dal punto di vista industriale il toluene è prodotto tramite processi di *reforming* delle benzine, da *cracking* dell'etilene e da processi per la produzione di *coke* da carbone. La sua fonte di produzione principale è comunque il petrolio e si cerca quindi la dipendenza dal prezzo di quest'ultimo tramite l'ormai consueto uso del correlogramma (Figura 49).

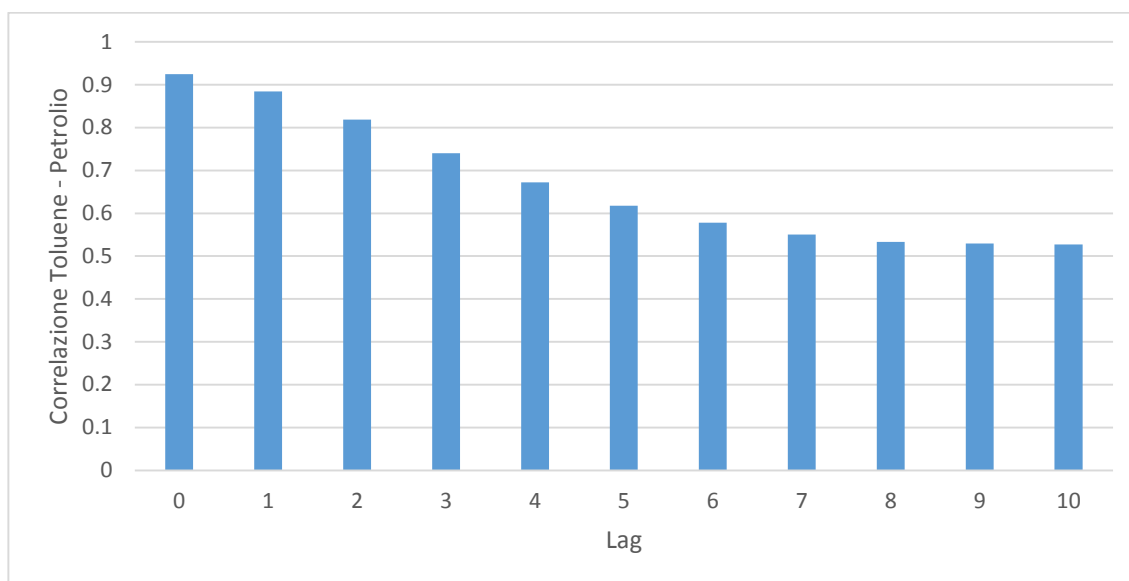


Figura 49: Correlogramma tra il prezzo del toluene e il prezzo del petrolio per diversi sfasamenti temporali.

Si evidenzia una forte dipendenza (correlazione oltre il 90%) tra la serie storica dei prezzi del toluene e quella del petrolio senza l'introduzione di alcun sfasamento temporale. La correlazione decresce man mano che lo sfasamento tra le due serie aumenta. In Figura 50 l'autocorrelogramma del prezzo del toluene evidenzia anche questa volta una forte dipendenza dai prezzi passati.

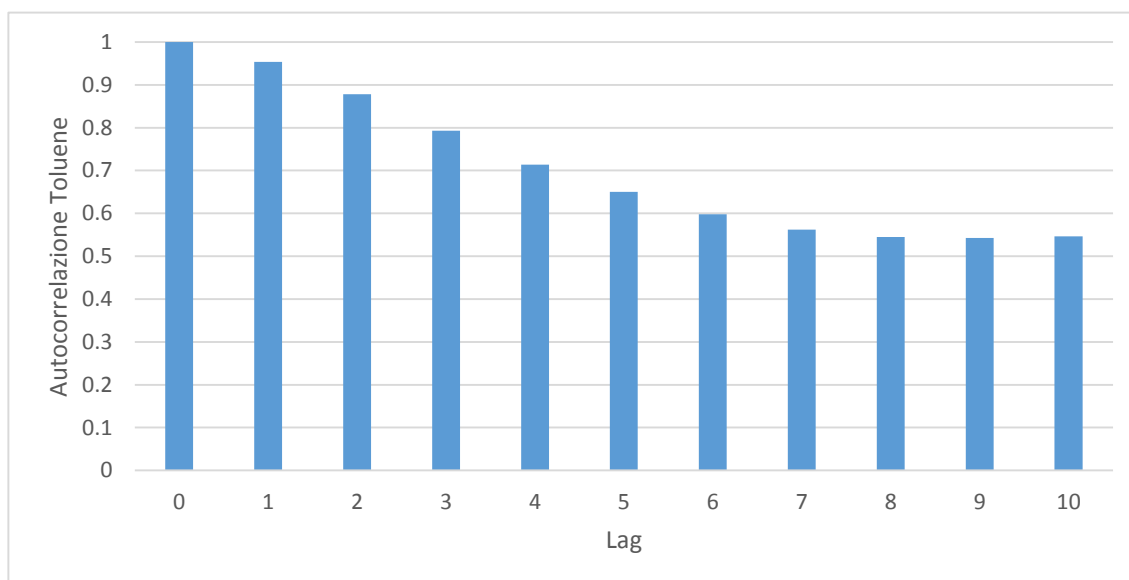


Figura 50: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del toluene per diversi sfasamenti temporali.

Anche in questo caso si esaminano diversi modelli caratterizzati da un numero diverso di regressori al fine di individuare quello ottimale. In particolare la Tabella 11 riporta i dati parametrici dei modelli di seguito proposti:

$$M1: P_{Tol}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{Tol}(t - 1) \quad (26)$$

$$M2: P_{Tol}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{CO}(t - 1) + D P_{Tol}(t - 1) + E P_{Tol}(t - 2) \quad (27)$$

Tabella 11: Risultati dei modelli per la previsione del prezzo del toluene.

Modello	A	B	C	D	E	R ²	R ² Adjusted
M1	17.91	0.72	0.06	-	-	87.699%	87.358%
M2	18.53	0.73	0.02	0.01	0.02	87.965%	87.278%

Dal momento che l'aumento del numero di parametri da M1 a M2 comporta una leggera diminuzione dell'*R² Adjusted* si preferisce utilizzare il modello con tre soli parametri per la generazione degli scenari evolutivi riportati in Figura 51.

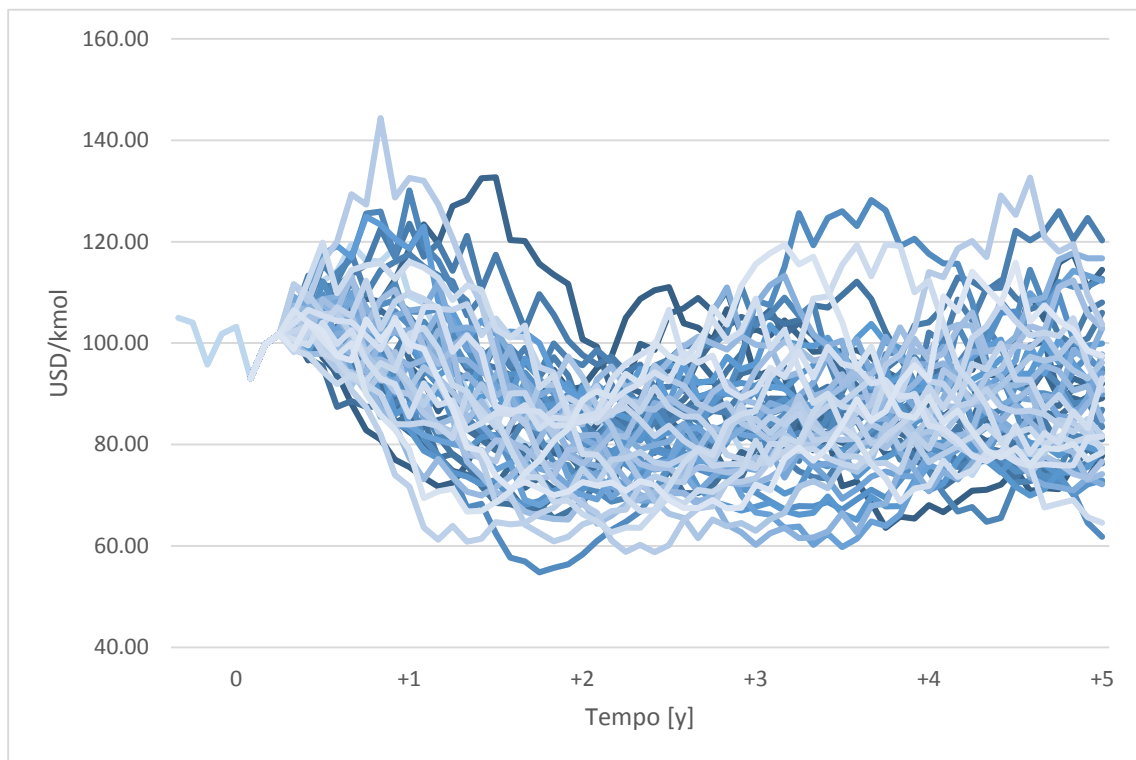


Figura 51: 50 scenari di evoluzione del prezzo del toluene per i successivi 5 anni basati sul modello M3. Il tempo 0, da cui partono le previsioni, è ottobre 2013.

Anche in questo caso non è stato purtroppo possibile confrontare la previsione degli scenari con l'andamento reale, a causa della difficoltà di reperimento dei dati.

Qui termina la prima Sezione del presente elaborato di tesi che ha analizzato il comportamento delle serie storiche dei principali reagenti, prodotti e sottoprodotti coinvolti nel processo di produzione dello stirene a partire da etilbenzene. Giacché tutte le *commodity* considerate sono derivate direttamente o indirettamente dal petrolio, si è ipotizzata una dipendenza dei loro prezzi dalle quotazioni di quest'ultimo. La dipendenza teorizzata è stata confermata attraverso i correlogrammi, i quali hanno inoltre permesso l'analisi di un'eventuale autocorrelazione tra valori appartenenti alla stessa serie temporale. Convalidate le dipendenze funzionali si sono studiati modelli autoregressivi con differente numero di parametri che sono stati confrontati attraverso i coefficienti di correlazione (R^2 e R^2 Adjusted). Si è resa quindi necessaria la modellazione delle quotazioni del greggio in quanto presenti in tutti i modelli autoregressivi per la previsione dei prezzi delle *commodity*. Sono stati teorizzati due diversi modelli per la previsione del prezzo del petrolio, uno su base completamente stocastica e l'altro di tipo autoregressivo e, a seguito di un confronto tra questi, la scelta è ricaduta sul modello autoregressivo, il quale ha condotto a risultati nettamente migliori rispetto a quello stocastico. È stata successivamente proposta una formulazione che producesse differenti scenari di evoluzione futura del prezzo del greggio, i quali sono stati utilizzati per la generazione di scenari per ogni reagente, prodotto e sottoprodotto analizzato. Si sottolinea che il termine di volatilità è presente solamente all'interno della formula che genera gli scenari di quotazione del greggio. La volatilità di questi scenari è la sola componente che influisce sulla volatilità delle previsioni di tutte le altre *commodity*. Si mette quindi in luce che solo scenari credibili (*i.e.* consistenti, affidabili, robusti) di evoluzione del prezzo del petrolio permettono di ottenere, con buona approssimazione, altrettanti scenari affidabili di previsione del prezzo degli altri composti.

Gli scenari prodotti saranno utilizzati nel prosieguo per comprendere se differenti evoluzioni di prezzi conducano a differenti punti di ottimo nella progettazione dell'impianto. Si analizzerà quindi se la variabilità di mercato influenzi il dimensionamento e/o la conduzione delle apparecchiature di impianto. In particolare le Sezioni seguenti si prefiggono l'obiettivo di analizzare i limiti delle metodologie attualmente diffuse per l'ottimizzazione di processo/impianto e proporre nuovi metodi che sfruttino i modelli

econometrici per la previsione dei prezzi delle correnti di processo, al fine di condurre un'ottimizzazione di impianto sotto la verosimile ipotesi di variabilità/fluttuazione/incertezza di mercato.

Capitolo 4: Ottimizzazione di un impianto per la produzione di stirene

Questo Capitolo studia nel dettaglio l'impatto di alcune variabili di progetto sull'impianto di produzione dello stirene e ottimizza le stesse tramite differenti approcci metodologici. In particolare si considera dapprima il metodo proposto da Douglas (1988), evidenziandone limiti e vantaggi, e si propone in seguito un nuovo procedimento basato sui modelli dei prezzi elaborati nei capitoli precedenti. Lo studio è condotto in un'ottica dinamica in modo da ottenere delle regioni ottimali che tengano conto della variabilità del mercato.

Come introdotto nel Capitolo 1 la questione che sta alla base del presente lavoro di tesi, cui si vuole fornire una risposta, è se la variabilità di mercato abbia effetti più o meno marcati sulla progettazione di un impianto chimico. Ci si sta quindi chiedendo se il variare dei prezzi dei prodotti e delle materie prime influisca su variabili progettuali ed operative di un processo. Il problema degli effetti dell'incertezza di mercato su impianti industriali è ampiamente discussa in letteratura. Evans *et al.* (1988), presenta il problema della variabilità dei prezzi analizzando un caso riguardante l'industria manifatturiera. La risoluzione di problematiche connesse alla fluttuazione di mercato sono state affrontate da Bonfill *et al.* (2004), che presenta un approccio di ottimizzazione per la conduzione di un reattore discontinuo adibito alla produzione di più prodotti sotto l'ipotesi di incertezza nella domanda. In seguito altri ricercatori hanno analizzato l'effetto della variabilità di mercato, tra cui Guillén *et al.* (2006), il quale si è anch'egli concentrato sulla gestione di una catena di produzione. Il problema dell'incertezza di mercato è anche trattato in Sorknæsa (2015), che analizza l'effetto dell'incertezza in impianti per la produzione di potenza. Gli effetti della variabilità di mercato sono stati approfonditi presso il PSE-Lab del Politecnico di Milano, che ha contribuito in modo rilevante alla letteratura scientifica in merito a questi argomenti. In particolare Manca e Grana (2010) gettano le basi del Dynamic Conceptual Design cui segue una serie di articoli in cui sono approfonditi vari aspetti di tale nuova metodologia.

Manca *et al.* (2011) studiano l'effetto della fluttuazione dei prezzi sulla fattibilità di un impianto di deidroalchilazione del toluene (HDA) mentre Manca (2012), Manca (2013a), Rasello e Manca (2014) e Manca *et al.* (2015) approfondiscono gli aspetti della modellazione dei prezzi delle *commodity*. Una dettagliata ricerca nella letteratura scientifica non ha condotto ad alcun articolo che tratti la possibile influenza della variabilità dei prezzi su valori ottimali di variabili progettuali e operative. Tale aspetto verrà invece analizzato in modo estremamente dettagliato nelle successive Sezioni.

4.1 Descrizione del processo

I dettagli dell'impianto analizzato fanno riferimento ad uno studio condotto da William Luyben nell'articolo "Design and Control of the Styrene Process" pubblicato su *Industrial & Engineering Chemistry Research* nel 2011, in cui ad una prima parte, incentrata sulla minimizzazione dei costi operativi (OPEX) e progettuali (CAPEX), fa seguito uno studio sul controllo ottimale della dinamica del processo.

Gli OPEX (*i.e. Operating Expense*) rappresentano la spesa operativa. Sono il costo necessario per produrre un prodotto, gestire un business o condurre un sistema. Controparte degli OPEX, è la spesa di capitale o CAPEX (*i.e. Capital Expenditure*), ossia il costo per sviluppare o fornire *asset* durevoli per il prodotto o il sistema (Il Sole 24 Ore, 2011). Per esempio, l'acquisto di una colonna di distillazione è da considerarsi CAPEX, mentre il costo annuale per la produzione del vapore di riscaldamento e dell'acqua di raffreddamento, l'energia elettrica per movimentare le pompe di alimentazione, riciclo e prelievo, oltre alle spese di manutenzione, rappresentano gli OPEX.

L'analisi condotta da Luyben (2011) si pone come obiettivo l'ottimizzazione di un impianto per la produzione di stirene a partire da etilbenzene inizialmente proposta da Vasudevan *et al.* (2009). L'ottimizzazione è condotta considerando come gradi di libertà la dimensione e le condizioni operative solo di alcune apparecchiature. La configurazione di impianto, così come la disposizione delle apparecchiature, è mantenuta completamente invariata rispetto a quanto proposto da Vasudevan *et al.* (2009). In particolare i gradi di libertà considerati sono:

- quantità di vapore alimentato in testa al processo;

- temperatura delle correnti in ingresso ai reattori;
- volume e numero dei reattori;
- numero di stadi delle colonne di distillazione.

Luyben (2011) utilizza la metodologia di ottimizzazione classica proposta da Douglas (1988). In particolare l'approccio adottato prevede il calcolo degli OPEX e dei CAPEX in funzione delle variabili di ottimizzazione. Il calcolo dei CAPEX per ogni apparecchiatura può essere effettuato attraverso l'uso di apposite formule, quali per esempio quelle proposte da Guthrie (1969), attualizzate tramite opportuni indici di costo (*e.g.*, M&S, Nelson-Farrar, CEPCI, VAPCCI), che stimano il costo di acquisto e di installazione sulla base di una o più specifiche dimensioni caratteristiche dell'apparecchiatura stessa (*i.e.* area di scambio per uno scambiatore di calore), sul tipo di materiale utilizzato (*i.e.* acciaio al carbonio) e sulla pressione di esercizio. Quindi, la stima dei CAPEX non comporta particolari problematiche grazie alle fonti ampiamente consolidate presenti in letteratura. Il calcolo degli OPEX viene invece affrontato da Luyben (2011) considerando i costi delle materie prime e delle *utility* costanti nel tempo. Scopo delle prossime Sezioni è quello di evidenziare gli aspetti limitativi di tale approccio. Infine, il punto ottimale di funzionamento dell'impianto è stato calcolato da Luyben (2011) variando *manualmente* ed in modo discreto (*i.e.* in opportuni intervalli operativi) un grado di libertà per volta e analizzandone gli effetti sulla funzione obiettivo.

In modo analogo a quanto proposto da Luyben (2011), il presente lavoro di tesi focalizza la propria attenzione sulla minimizzazione dei termini CAPEX e OPEX, introducendo metodologie che consentano di tener conto dell'intrinseca variabilità degli OPEX. L'impianto proposto da Luyben (2011) riflette quanto discusso nel Capitolo 2. In particolare la Figura 52 mostra lo schema di processo.

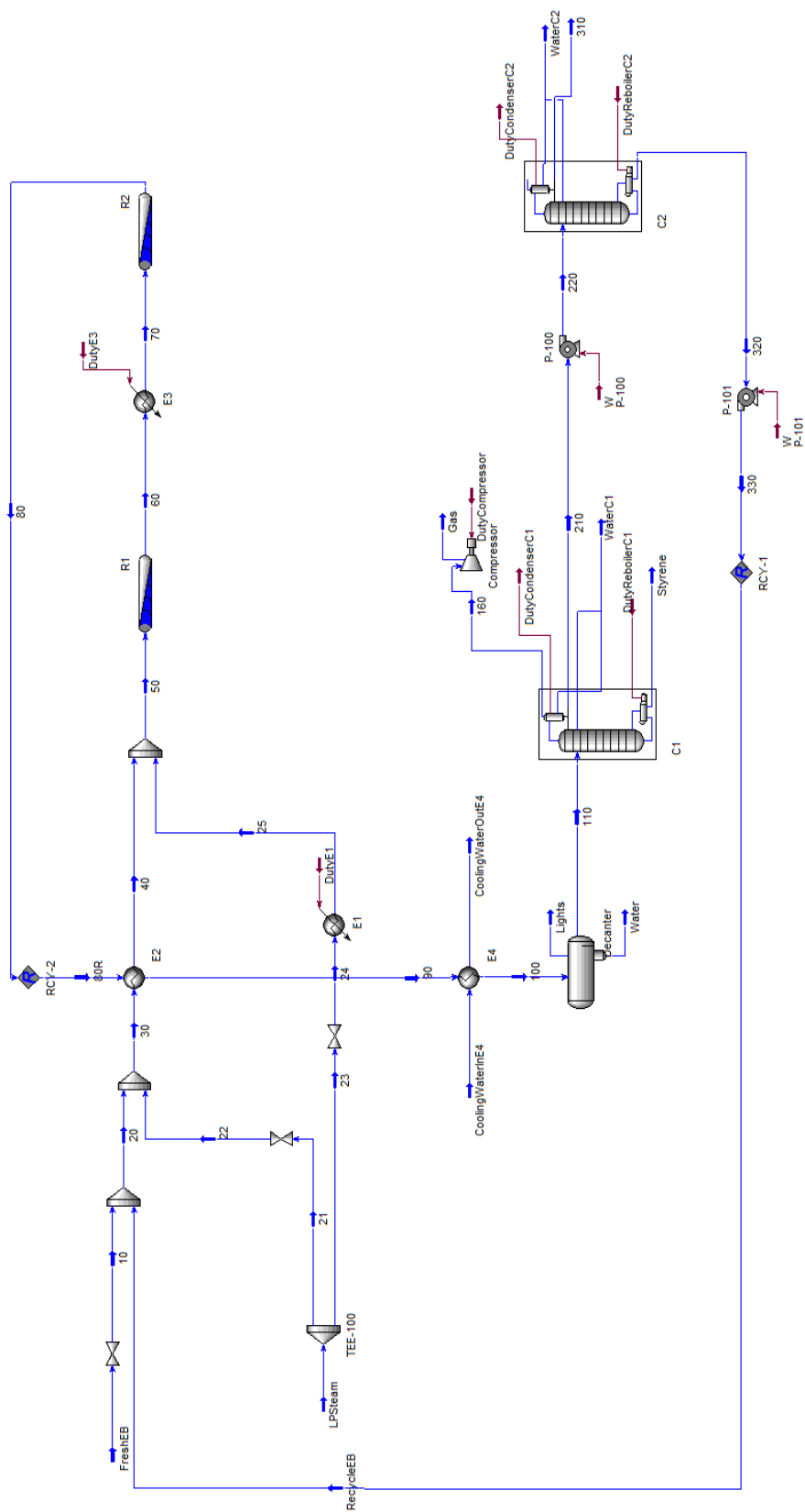


Figura 52: Schema di impianto per la produzione di stirene (simulazione condotta tramite il software UNISIM®).

La simulazione dell'impianto è stata condotta attraverso il software UNISIM[®]. Per la termodinamica si è utilizzata l'equazione di stato Peng-Robinson in quanto adatta ai composti presenti nelle condizioni di temperatura e pressione simulate.

La reazione principale per la produzione di stirene è una reazione endotermica condotta in fase gassosa, interessata da equilibrio e favorita a basse pressioni. Industrialmente si opera ad una temperatura compresa tra 550 e 680 °C e una pressione di 1 - 3 bar (Kirk-Othmer, 2007). Tale reazione è accompagnata da diverse reazioni secondarie che consumano l'etilbenzene e portano alla formazione di sottoprodotti indesiderati. La Tabella 12 mostra le varie reazioni dello schema cinetico implementate nel simulatore.

Tabella 12: Reazioni e relativi dati cinetici. Le pressioni parziali dei componenti sono espresse in Pa.

1	Produzione di stirene	$C_6H_5CH_2CH_3 \leftrightarrow C_6H_5CHCH_2 + H_2$
2	Reazione Etilene/Benzene	$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$
3	Reazione Toluene/Metano	$C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$
4	Reazione monossido di carbonio	$2H_2O + C_2H_4 \rightarrow 2CO + 4H_2$
5	Reazione monossido di carbonio	$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2$
6	Reazione diossido di carbonio	$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$

Reazione	k	E _a [kJ/kmol]	Velocità di reazione [kmol/m ³ /s]
1 diretta	0.044	90981	$k P_{Eb} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
1 inversa	6E-8	61127	$k P_{Sty} P_H \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
2	27100	207989	$k P_{EB} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
3	6.484E-7	91515	$k P_{EB} P_H \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
4	4.487E-7	103997	$k P_W (P_E)^{0.5} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
5	2.564E-6	6723	$k P_W P_M \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
6	1779	73638	$k P_W P_{CO} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Si osserva che la reazione 1 diretta ha un'energia di attivazione superiore a quella inversa dal momento che è endotermica. Questo comporta che per favorire la produzione di stirene è necessario incrementare la temperatura. Tale incremento provoca anche un aumento delle cinetiche delle reazioni indesiderate che conducono a una riduzione della selettività. Bisogna quindi scendere ad un compromesso tra l'aumento della conversione nei reattori e la perdita di selettività che questo comporta.

Riferendosi alla Figura 52, la corrente di etilbenzene fresca si combina con una corrente di riciclo proveniente dalla sezione di distillazione. Successivamente viene miscelata con una corrente di vapore a bassa pressione (300 kPa) prima di essere preriscaldata dal recuperatore di calore E2 che sfrutta il calore della corrente calda uscente dal reattore. Dal momento che la reazione è endotermica, la corrente di processo deve essere ulteriormente scaldata attraverso la miscelazione di vapore surriscaldato nella fornace E1. Si entra a questo punto nel reattore catalitico a letto fisso R1 dove, a causa della reazione endotermica, vi è un calo della temperatura. Si provvede quindi in uscita da tale reattore ad alzare nuovamente la temperatura tramite la fornace E3, prima di entrare nel secondo reattore R2. Si procede a questo punto con la separazione della fase organica da

quella acquosa nel decantatore previo raffreddamento della corrente di processo nello scambiatore E4. La frazione organica viene inviata alla sezione di distillazione composta da una prima colonna da cui si ottiene stirene in coda. La seconda colonna separa invece l'etilbenzene, destinato al riciclo, e la corrente 310 composta principalmente da benzene e toluene. Questi composti potrebbero essere ulteriormente separati e venduti nel caso sia reputato conveniente. Le correnti gassose, composte principalmente da idrogeno e idrocarburi leggeri, sono utilizzate come combustibili per le fornaci.

Come si è visto, nel processo sono presenti un decantatore e due colonne di distillazione. Il decantatore sfrutta una lacuna di miscibilità liquido-liquido mentre le colonne si basano su equilibri liquido-vapore. La Figura 53 mostra il diagramma ternario etilbenzene/stirene/acqua a 10 kPa. Questa pressione è inferiore a quella di esercizio (120 kPa) in quanto tiene conto della presenza di un'importante quantità di idrogeno e di altri gas incoercibili che abbassano la pressione effettiva dei componenti più pesanti. La fase acquosa uscente dal decantatore è sostanzialmente acqua pura a causa della bassissima solubilità degli altri elementi in tale fase. La parte organica contiene solo una piccola quantità di acqua che si ritroverà negli accumulatori di testa delle colonne di distillazione.

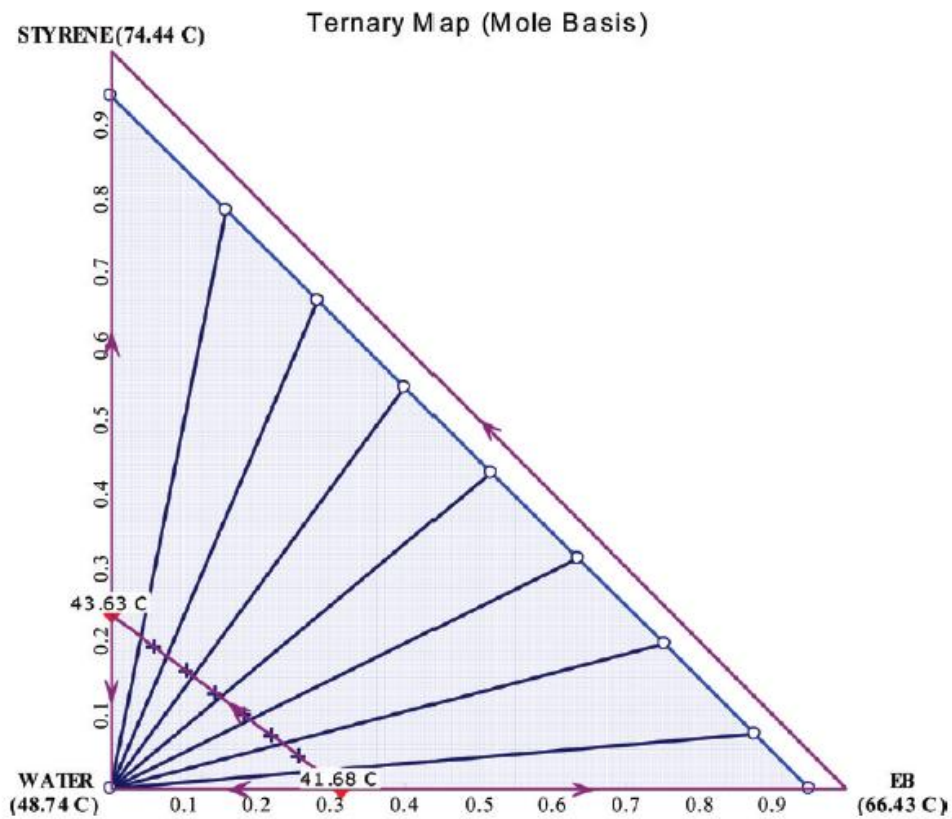


Figura 53: Diagramma ternario per la miscela etilbenzene/stirene/acqua a 10 kPa (tratto da Luyben, 2011).

La Figura 54 mostra il diagramma Txy per la miscela etilbenzene/stirene a 10 e 50 kPa, che sono rispettivamente le pressioni di testa e di coda della colonna C1. Come anticipato nel Capitolo 2 si lavora sottovuoto a causa della tendenza dello stirene a polimerizzare. Particolari inibitori di polimerizzazione sono inoltre aggiunti alla corrente, ma, data la loro modesta quantità, se ne trascureranno gli effetti sugli equilibri liquido-vapore. La volatilità relativa molto bassa tra etilbenzene e stirene rende necessario ricorrere ad un elevato rapporto di riflusso e ad un numero elevato di stadi di separazione teorici. L'esigenza di mantenere bassa la pressione, assieme al numero elevato di piatti conducono alla scelta di colonne a riempimento strutturato con elevato diametro.

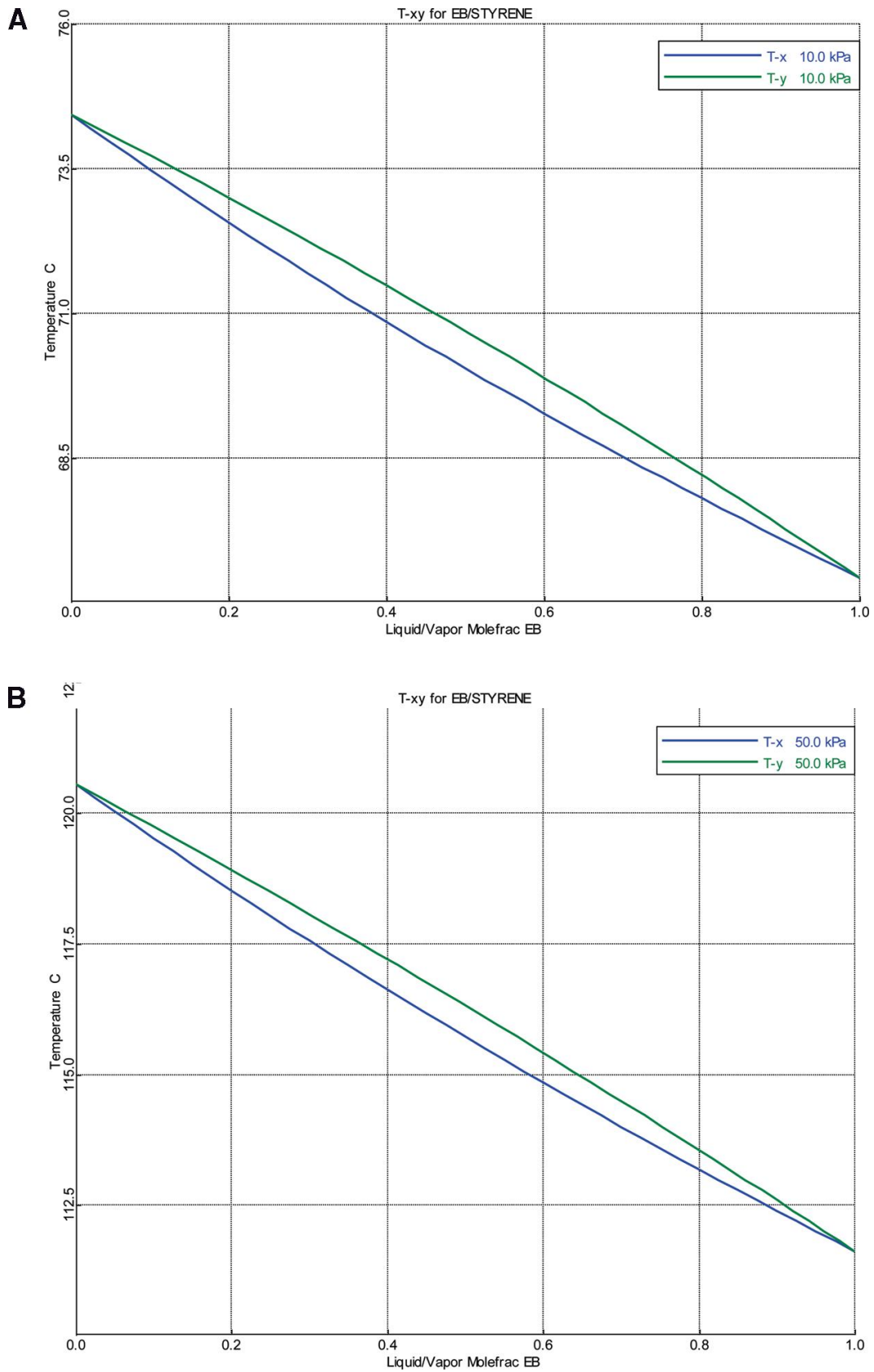


Figura 54: Diagrammi di equilibrio liquido-vapore per etilbenzene e stirene a 10 kPa (A) e a 50 kPa (B) (tratto da Luyben, 2011).

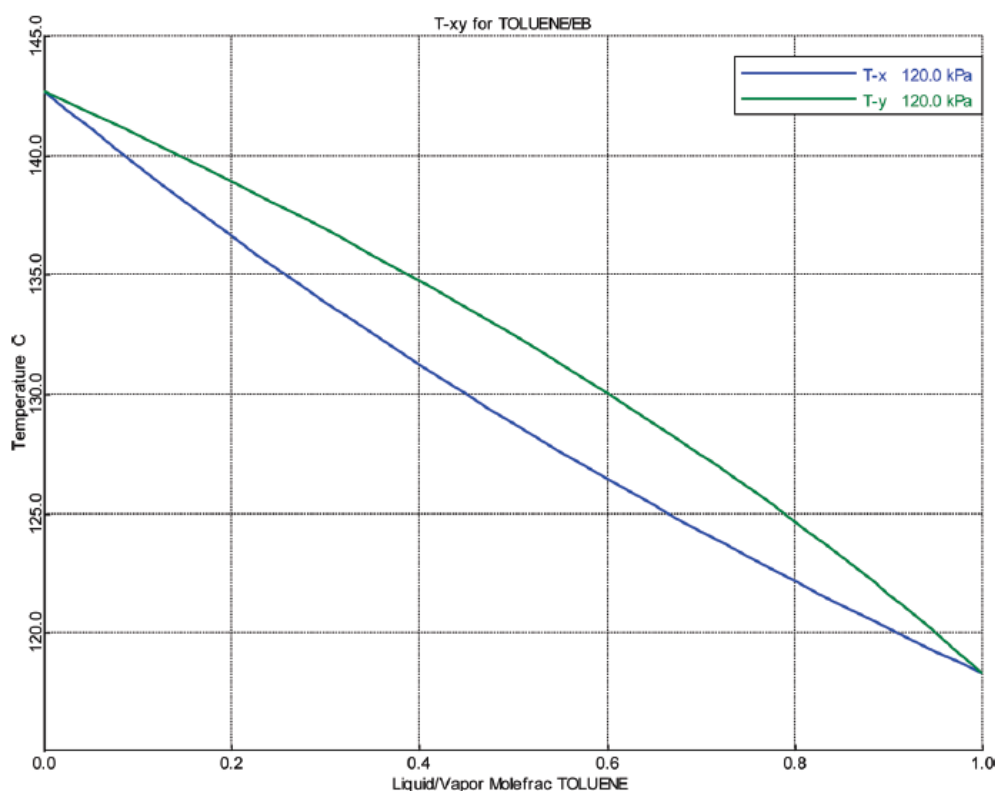


Figura 55: Diagramma di equilibrio liquido-vapore per toluene ed etilbenzene a 120 kPa (tratto da Luyben, 2011).

La Figura 55 mostra il diagramma Txy per la separazione di toluene ed etilbenzene a 120 kPa. Questa seconda distillazione è più semplice e richiede pochi stadi ed un basso rapporto di riciclo.

4.2 Effetti delle variabili di ottimizzazione

L'impianto appena descritto offre diverse opportunità di riduzione dei costi fissi (CAPEX) e operativi (OPEX), migliorando le rese e le selettività, riducendo la formazione di sottoprodotti nonché la perdita sia di materie prime che di prodotti finali. A tal fine, individuate le più importanti variabili di ottimizzazione, vengono studiati gli effetti di queste ultime sull'economia di processo. In particolare, le principali variabili di ottimizzazione sono:

- portata di vapore in ingresso;
- temperatura in ingresso ai reattori;
- volume dei reattori.

Le variabili di ottimizzazione analizzate sono le medesime proposte da Luyben (2011). In particolare vengono adottate le sue stesse scelte di mantenere uguali i volumi dei due reattori e le rispettive temperature delle correnti in ingresso. La scelta di mantenere uguali i due volumi di reazione si basa sulla logica di costruire due reattori interscambiabili avendo inoltre il vantaggio, in fase di progetto, di dover progettare nel dettaglio un solo reattore. Questa scelta, assieme a quella di mantenere uguali anche le temperature delle correnti in ingresso ai due reattori, ha anche benefici in termini di tempo computazionale, in quanto diminuisce il numero di gradi di libertà del sistema.

La portata di vapore e la temperatura in ingresso sono variabili operative che possono essere modificate quando è più opportuno; il volume dei reattori, invece, essendo una variabile di design, a meno di una totale sostituzione, resta fisso per l'intera vita dell'impianto.

Le prossime tre Sottosezioni (4.2.1, 4.2.2, 4.2.3) approfondiscono la dipendenza della funzione obiettivo, intesa come la massimizzazione dei guadagni derivati dall'esercizio dell'impianto, dalle variabili sopracitate in modo da poter analizzare in modo dettagliato la sensibilità dell'impianto al variare di esse. Al fine di rendere più semplice la visualizzazione degli effetti della variazione dei gradi libertà sull'impianto questi verranno analizzati uno per volta in un intorno delle condizioni nominali di funzionamento. Si sottolinea che, come verrà in seguito approfonditamente discusso, questo non è il metodo operativo che verrà utilizzato per trovare il punto ottimale di funzionamento dell'impianto, ma è solo una metodologia che permette di capire in modo semplice i ruoli che giocano i gradi di libertà sulle altre variabili dell'impianto.

4.2.1 Effetto del vapore in ingresso

Aumentando la portata di vapore di processo in ingresso si abbassano le pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti della reazione di sintesi dello stirene. In questo modo si spinge l'equilibrio della reazione verso il prodotto desiderato, riducendo l'influenza della reazione inversa, ovviamente indesiderata. Di conseguenza aumentano i costi legati alla produzione di vapore e quindi l'apporto entalpico del combustibile utilizzato nelle fornaci. Il costo del vapore a bassa pressione, *utility* entrante nel processo, è calcolato come

funzione del prezzo del petrolio. Il prezzo del vapore a bassa pressione è considerato da Luyben (2011) costante e pari a 16.27 USD/t come riportato in Turton *et al.* (2003). La stima di tale valore è stata però effettuata nel 2003, quando il prezzo del Brent e del WTI si attestavano a valori di circa 30 USD/bbl. Si può quindi proporre una relazione per il calcolo del costo del vapore che ipotizzi una proporzionalità diretta tra il prezzo del petrolio e quello del vapore:

$$P_{Vapore} = \frac{16.27}{1000} \cdot 18 \cdot \frac{P_{CO}}{30} = 0.009762 P_{CO} \quad (28)$$

dove P_{Vapore} è la stima del prezzo del vapore a bassa pressione in USD/kmol. La ragionevolezza di tale funzione verrà confermata successivamente, in quanto si giungerà alla valutazione di una equiparabile formulazione seguendo un diverso ragionamento logico.

Il vapore è surriscaldato a una opportuna temperatura, variabile operativa di processo, per mezzo di una prima fornace. Il vapore surriscaldato uscente dalla prima fornace viene miscelato con i reagenti a monte del primo reattore. La corrente uscente è nuovamente riscaldata in una seconda fornace in modo da recuperare la temperatura persa a causa dell'endotermicità delle reazioni, prima dell'immissione in un secondo reattore, in accordo con quanto mostrato in Figura 52. Si è ipotizzato che entrambe le fornaci utilizzino *fuel oil* come combustibile, il cui costo è assunto pari a:

$$P_{Fuel\ Oil} = 0.008329 P_{CO} \quad (29)$$

Nella relazione sopra riportata il prezzo del *fuel oil* e del petrolio hanno unità di misura rispettivamente di USD/kg e USD/bbl. La costante moltiplicativa è stata ottenuta effettuando un'analisi della serie storica dei prezzi dell'olio combustibile a basso contenuto di zolfo, forniti da Unione Petrolifera (2015) che evidenziano una proporzionalità diretta tra prezzo del greggio e prezzo dell'olio combustibile.

Con tale relazione è possibile stimare nuovamente il costo per la generazione del vapore a bassa pressione, in alimentazione al processo, ipotizzando che esso sia prodotto mediante caldaie alimentate ad olio combustibile, e attribuendo all'acquisto di quest'ultimo componente l'intera voce di costo per la produzione del vapore. Infatti, ipotizzando di dover produrre vapore a 400 kPa e 200 °C da acqua a 20 °C si deve fornire

una quantità di energia pari alla differenza di entalpia tra le due correnti, stimata dal simulatore di processo UNISIM[®] pari a 2811 kJ/kg_{H2O}. Assumendo il potere calorifico del *fuel oil* pari a 10,000 kcal/kg_{oil} (Manuale dell'ingegnere, 2012), equivalente a 41,868 kJ/kg_{oil}, e un'efficienza del 90% (Stark *et al.*, 2015), si stima che sia necessario bruciare 0.074 kg di olio combustibile per produrre un kg di vapore.

Utilizzando la relazione che mette in relazione il prezzo dell'olio combustibile con il prezzo del greggio è possibile giungere alla seguente relazione:

$$P_{Vapore} = (0.008329 \cdot P_{CO}) \cdot 0.074 \cdot 18 = 0.011094 P_{CO} \quad (30)$$

Si osserva che la costante di proporzionalità è molto simile a quella calcolata ipotizzando una proporzionalità diretta tra il costo del petrolio e quello del vapore, a conferma che le ipotesi fatte sia per la stima del costo dell'olio combustibile sia per il vapore sono ragionevoli.

Gli effluenti gassosi del processo sono principalmente costituiti da metano e idrogeno. Il recupero di tali composti mediante separazione è difficoltoso e si è scelto quindi di valorizzarli utilizzandoli come combustibili ausiliari della fornace. In particolare il loro valore economico come combustibile è stato calcolato considerando il potere calorifico dell'idrogeno e del metano rispettivamente pari a 120 MJ/kg e 50 MJ/kg e rapportandoli a quello del *fuel oil*. Fissando la configurazione di impianto ad una temperatura di ingresso ai reattori pari a 541 °C e un loro volume di 42.76 m³ ciascuno si riportano in Figura 56 gli effetti della portata di vapore su alcune variabili di processo.

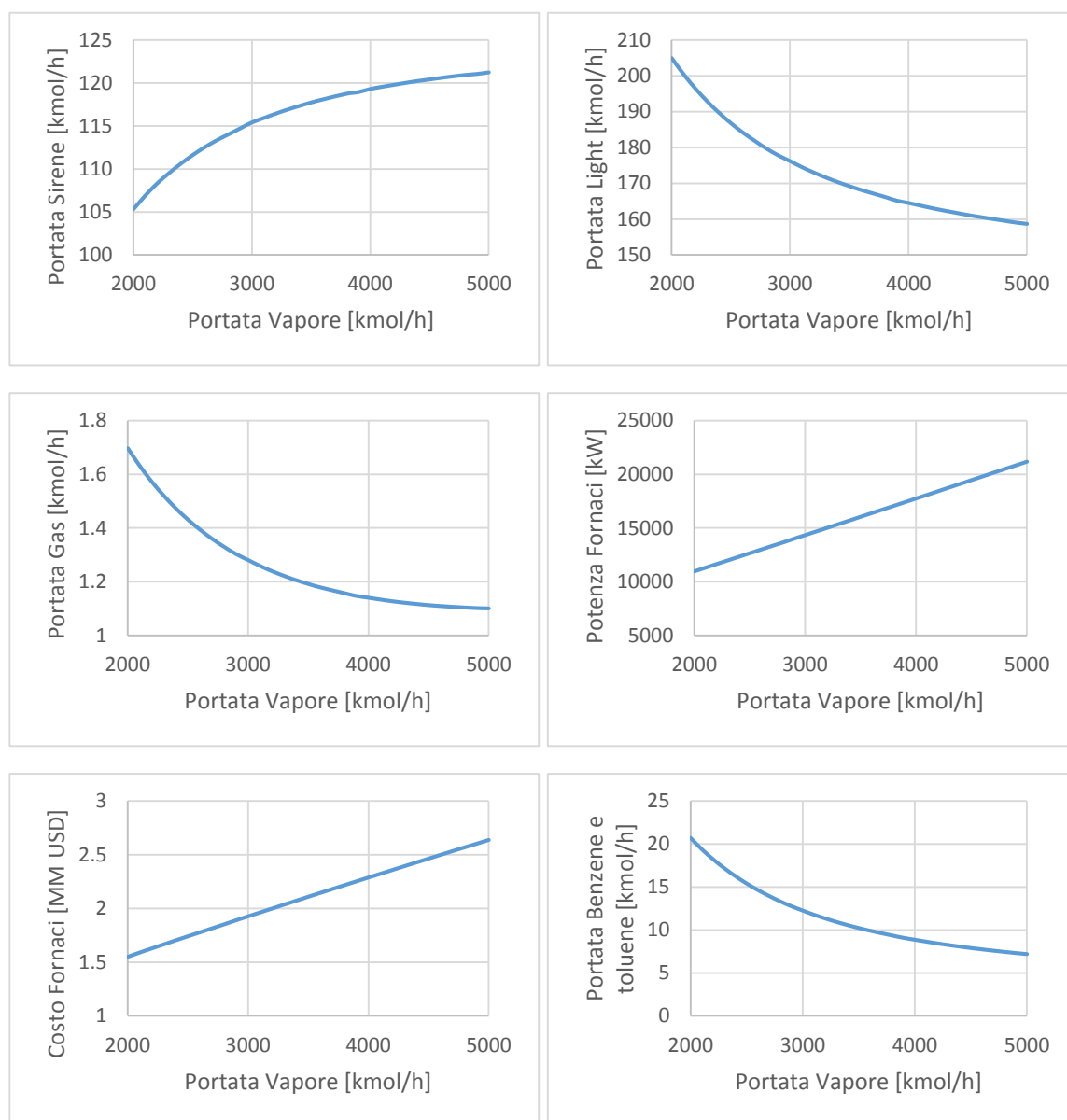


Figura 56: Effetto della portata di vapore. Temperatura e volume dei reattori rispettivamente fissati a 541 °C e 42.76 m³. Etilbenzene entrante pari a 132.8 kmol/h.

Le correnti Light e Gas (Figura 52) sono costituite dai componenti più leggeri che si sono formati a seguito delle reazioni avvenute all'interno dei reattori, in particolare la corrente Light è caratterizzata da una portata massiva circa 14 volte superiore alla corrente Gas ed è essenzialmente costituita da idrogeno (frazione molare oltre l'80%), anidride carbonica e acqua. La corrente Light, di portata nettamente inferiore rispetto a tutte le altre correnti di processo, è principalmente costituita da anidride carbonica, acqua, etilbenzene, toluene, e benzene.

In particolare si nota che un aumento della portata di vapore comporta:

- un incremento della produzione di stirene;
- una diminuzione della portata di sottoprodotti leggeri uscenti dal decantatore e dalla testa della prima colonna (correnti Light e Gas);
- un aumento della potenza richiesta alle fornaci di surriscaldamento, con conseguente aumento proporzionale del costo di realizzazione delle esse nonché della portata di olio combustibile consumata;
- una diminuzione della portata di sottoprodotti liquidi (*i.e.* benzene e toluene) uscenti dalla seconda colonna di distillazione.

4.2.2 Effetto della temperatura in ingresso ai reattori

La temperatura in ingresso ai reattori influisce sulle cinetiche di reazione e in particolare ci si attende che un aumento della temperatura conduca ad un incremento della conversione di etilbenzene all'interno dei reattori, ma anche ad una diminuzione della selettività dovuta al fatto che le reazioni secondarie, che producono benzene e toluene, hanno un'energia di attivazione superiore rispetto a quella di sintesi dello stirene (Tabella 12).

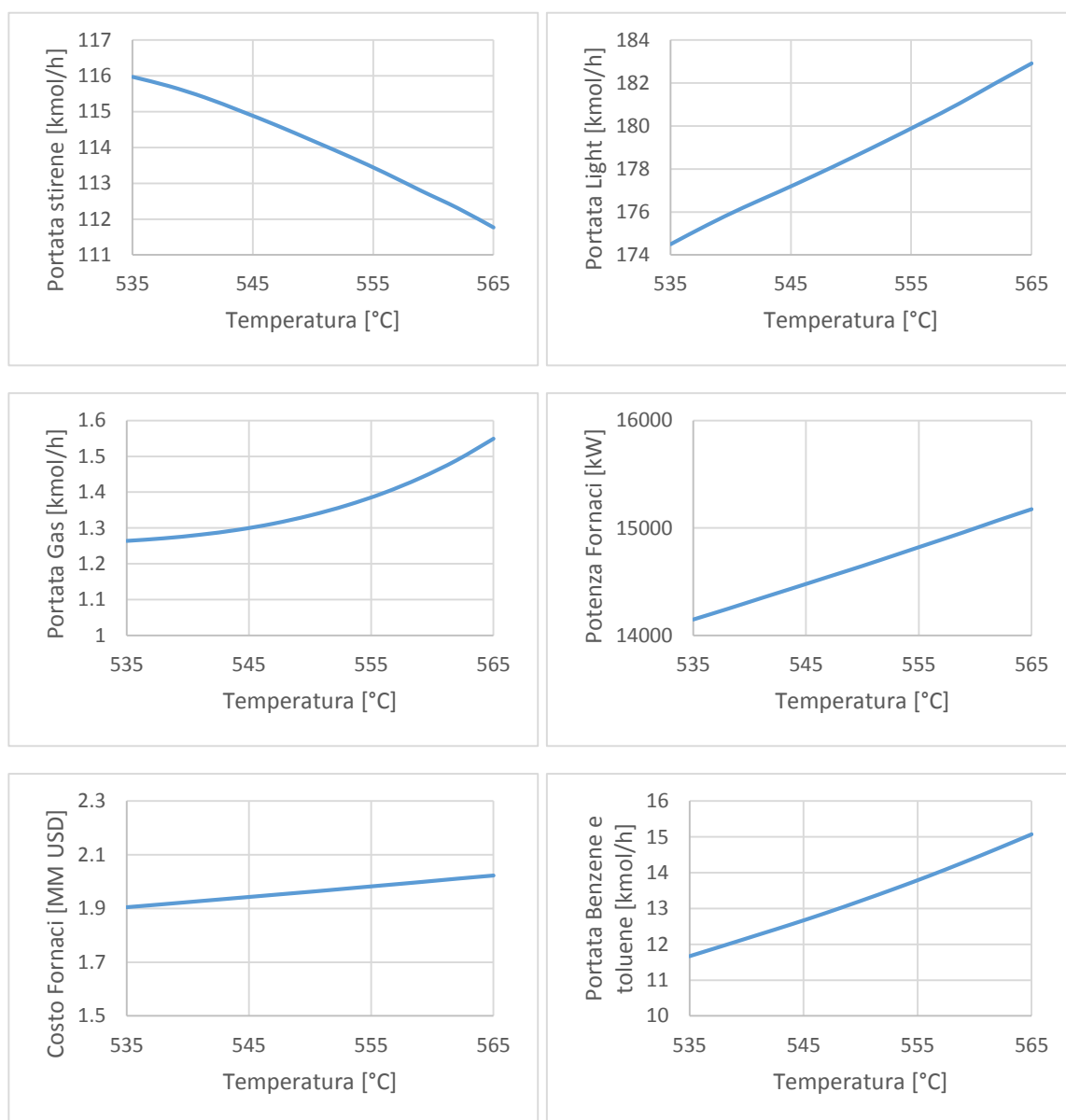


Figura 57: Effetto della temperatura. Portata di vapore e volume dei reattori rispettivamente fissati a 3000 kmol/h e 42.76 m³. Etilbenzene entrante pari a 132.8 kmol/h.

Analizzando quanto ottenuto in Figura 57 è possibile osservare che un aumento della temperatura comporta:

- una diminuzione della produzione di stirene, dovuta come precedentemente anticipato al decremento di selettività globale del processo;
- un aumento della portata di sottoprodotti leggeri uscenti dal decantatore e dalla testa della prima colonna (rispettivamente correnti Light e Gas), che riflettono un considerevole aumento delle cinetiche delle reazioni indesiderate;

- un aumento della potenza richiesta alle fornaci di surriscaldamento, con conseguente aumento proporzionale della portata di olio combustibile consumata e del costo di costruzione di esse;
- un aumento della portata di sottoprodotti liquidi (benzene e toluene) uscenti dalla seconda colonna di distillazione.

4.2.3 Effetto del volume dei reattori

Il volume dei reattori influenza la conversione per passaggio all'interno di essi ma diminuisce la selettività del processo a causa dell'aumento della produzione di sottoprodotti. L'aumento della conversione riduce la portata di etilbenzene riciclata all'interno del processo limitando in questo modo anche i costi della sezione di separazione. Una spiegazione dettagliata di quest'ultimo aspetto è riportata in Appendice B. Reattori più piccoli conducono ad una bassa conversione per passaggio, la quale implica a sua volta una bassa concentrazione di stirene nella corrente uscente dai reattori ed un'alta concentrazione di etilbenzene, che si traduce in una sua elevata portata da riciclare. Questo aspetto aumenta sia i costi di investimento delle colonne (*i.e.* diametri e dimensione degli scambiatori più elevati) sia i costi di esercizio (*i.e.* potenza richiesta dal ribollitore e dal condensatore maggiori). Si deve quindi giungere ad un compromesso tra riduzione della selettività, aumento dei costi di investimento dei reattori e diminuzione dei costi fissi e di esercizio della distillazione. I risultati ottenuti variando il volume dei reattori e mantenendo costanti temperatura e portata di vapore rispettivamente a 541 °C e 3000 kmol/h, sono riportati in Figura 58.

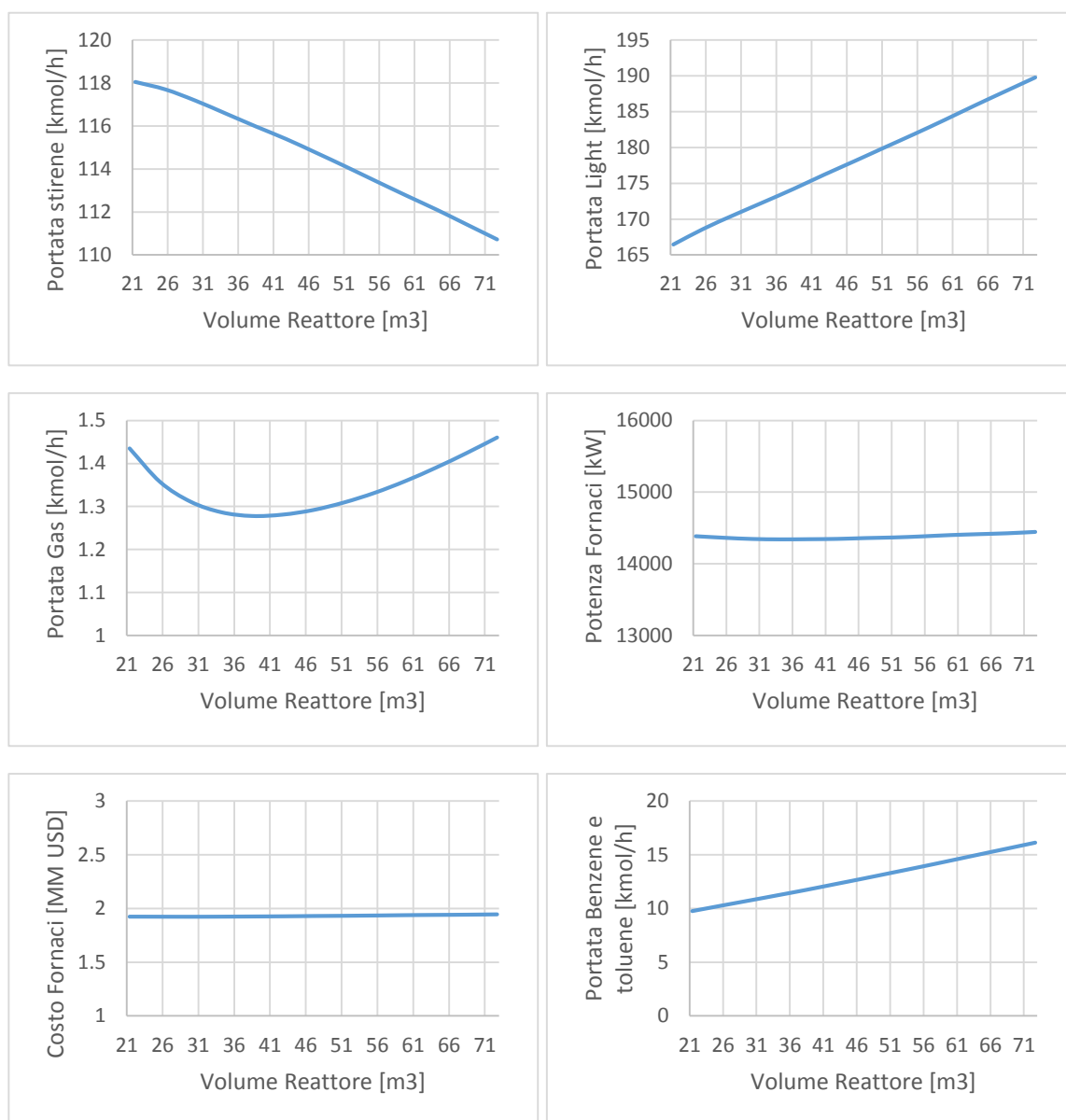


Figura 58: Effetto del volume dei reattori. Portata di vapore e temperatura rispettivamente fissati a 3000 kmol/h e 541 °C. Etilbenzene entrante pari a 132.8 kmol/h.

In particolare si nota che un aumento del volume dei reattori comporta:

- una diminuzione della produzione di stirene, dovuta alla perdita di selettività;
- un andamento a minimo della portata di sottoprodotti leggeri uscenti dalla prima colonna di distillazione (corrente Gas). La variazione, in termini assoluti, è modesta e non è un fattore di rilievo nell'economia generale dell'impianto;
- un aumento della portata di sottoprodotti leggeri uscenti dal decantatore (corrente Light);

- la potenza richiesta dalle fornaci e il rispettivo costo di investimento sono praticamente costanti;
- un aumento della portata di sottoprodotti liquidi (*i.e.* benzene e toluene) uscenti dalla seconda colonna di distillazione.

4.3 Algoritmo di ottimizzazione

I problemi di ottimizzazione di processo (sia in fase progettuale che di conduzione) che si presentano nella pratica sono di solito così complessi che non è possibile determinarne una soluzione per via analitica. La complessità è determinata dal numero di variabili e di vincoli che definiscono la dimensione del problema e dalla eventuale presenza di termini non lineari (nella funzione obiettivo e/o nei vincoli assegnati), tipici dei problemi dell'ingegneria chimica.

Secondo la formulazione generale, problemi di ottimizzazione multidimensionale sono caratterizzati da una funzione obiettivo e da vincoli di uguaglianza e di disequaglianza dipendenti da un vettore \mathbf{x} di gradi di libertà:

$$\begin{cases} \text{Min}_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) \\ \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq \mathbf{0} \end{cases} \quad (31)$$

Le condizioni di uguaglianza \mathbf{h} e disequaglianza \mathbf{g} possono essere lineari e non lineari e tengono in considerazione i vincoli fisici del processo, eventuali limiti di legge o norme di protezione ambientale. I vincoli identificano una regione di fattibilità nella quale si procede alla ricerca dell'ottimo. Se il numero di vincoli è pari al numero dei gradi di libertà allora la soluzione, se esiste, coincide con il punto di ottimo. Solo se il numero di variabili è superiore al numero di vincoli si può procedere all'ottimizzazione sfruttando diversi possibili algoritmi. Ci sono tre distinte classi di metodi che permettono la ricerca dell'ottimo e si distinguono tra loro per l'utilizzo o meno delle derivate della funzione obiettivo:

- metodi euristici: non utilizzano alcuna derivata della funzione. Sono i metodi più robusti perché non soffrono di eventuali discontinuità del problema da risolvere;
- metodi del primo ordine: utilizzano la derivata prima della funzione;
- metodi del secondo ordine: sfruttano la derivata seconda della funzione.

Alcuni esempi di metodi euristici sono quello di Montecarlo, il metodo di ricerca univariata e il quello esaustivo a griglia. Quest'ultimo prevede la suddivisione del dominio in una griglia multidimensionale di valori dei gradi di libertà limitati inferiormente e superiormente da opportuni estremi e una valutazione della funzione in ogni punto della stessa. La suddivisione della griglia non deve necessariamente basarsi su di un approccio equispaziato né tantomeno isotropo. Il metodo a griglia, esaustivo e robusto, si basa su di un'analisi discretizzata dei gradi di libertà. Al contempo, tale metodo entra velocemente in crisi col crescere del numero di gradi di libertà in quanto a causa dell'approccio esaustivo vede un incremento esponenziale dei nodi della griglia e quindi del numero di valutazioni della funzione obiettivo e dei vincoli ad essa connessi.

Cionondimeno, l'applicazione del metodo esaustivo a griglia trova sostentamento e ragione nella natura del problema che si basa su di un numero contenuto di gradi di libertà.

L'utilizzo di tale metodo nell'ottimizzazione dell'impianto analizzato ha permesso di superare alcuni problemi che si sono presentati. In particolare, il simulatore di processo (*i.e.* UNISIM[®]) soffre di problemi di convergenza in alcuni spazi del dominio di indagine delle variabili di processo. Un'ottimizzazione continua non avrebbe permesso di evitare la valutazione della funzione in tali settori, comunque lontani dal punto di ottimo. Inoltre, nell'ottimizzazione in un'ottica di DCD in cui si utilizzano scenari di previsione dei prezzi futuri, ampiamente trattata nei seguenti paragrafi, il metodo a griglia ha consentito una decisa riduzione dei tempi computazionali, in quanto operativamente si è dapprima provveduto, attraverso il simulatore di processo, alla esecuzione sistematica delle singole simulazioni di processo (una per ogni punto della griglia multidimensionale), alla successiva memorizzazione delle variabili di processo necessarie alla stima dei potenziali economici e solo in seguito si è implementata, utilizzando una routine MATLAB[®], una funzione che calcolasse per ogni mese di ogni scenario il potenziale economico che rappresenta la funzione obiettivo da massimizzare. La spiegazione e la metodologia che conducono al concetto e alla definizione di potenziale economico sono ampiamente trattate nelle prossime Sezioni.

Per maggior chiarezza, obiettivo dell'ottimizzazione della progettazione dell'impianto di produzione dello stirene è quello di determinare le configurazioni ottimali geometriche ed operative (nominali) di tale processo in funzione di possibili scenari predittivi dei prezzi delle materie prime e dei (sotto)prodotti. Per condurre tale ottimizzazione sono possibili due approcci, uno diretto ed uno indiretto.

Secondo l'approccio diretto si genera uno scenario predittivo per tutti i prezzi dei componenti partecipanti a vario titolo al processo di produzione dello stirene. Tale scenario mantenuto costante è utilizzato come dato di input per determinare la geometria ottimale e le variabili operative nominali per la conduzione di impianto. La procedura è iterata per tutti gli N scenari economici di predizione al fine di ottenere un quadro di variabilità delle variabili di ottimizzazione in funzione della possibile evoluzione futura dei prezzi dei componenti di processo.

Al contrario, l'approccio indiretto utilizza il metodo esaustivo a griglia per simulare tutte le variabili operative e funzionali di processo necessarie per calcolare solo successivamente la funzione obiettivo dipendente dagli andamenti dinamici dei prezzi. In un secondo momento, i dati simulati memorizzati (geometrie e condizioni nominali) sono utilizzati per calcolare il valore del potenziale economico di quarto livello cumulato che è lo stesso di quello che compare nella funzione obiettivo. Tale calcolo avviene utilizzando come valori economici i profili di prezzo dei componenti di ogni specifico scenario. La procedura di calcolo della singola funzione obiettivo è estesa agli N scenari economici di predizione al fine di determinare quale sia quello ottimale in funzione della specifica configurazione geometrico-operativa.

Risulta evidente che l'approccio indiretto richiede di effettuare soltanto M simulazioni di processo (la parte costosa in termine di tempi di calcolo) e quindi determinare per ogni N-esimo scenario economico di predizione dei prezzi la configurazione m-esima tra le M totali disponibili che rende massimo il potenziale economico di quarto livello coincidente con la funzione obiettivo del metodo diretto. Così facendo il numero di simulazioni di processo è pesantemente ridotto rispetto a quello necessario con il metodo diretto.

A puro titolo di esempio supponendo di operare con 5 variabili di ottimizzazione discretizzate in 10 valori distinti ciascuna, il numero di simulazioni da condurre in base al

metodo esaustivo a griglia è 10^5 (*i.e.* 100,000). Nel caso invece di ottimizzazione non lineare multivariata (comunque non disponibile e funzionante nel simulatore di processo) il numero di chiamate di funzione (e quindi di simulazioni) sarebbe (secondo una stima piuttosto ottimistica) almeno 1000 per ogni ottimizzazione. Nel caso di 3000 scenari economici predittivi distinti sarebbero quindi necessarie: $1000 \cdot 3000$ simulazioni ossia 3,000,000 simulazioni di processo, quindi un incremento di circa 30 volte rispetto ai tempi di calcolo già elevati del metodo esaustivo a griglia. Per maggior precisione occorre aggiungere che nel caso indiretto la selezione della configurazione ottimale in funzione degli N scenari richiede tempi di calcolo che sono di ordini di grandezza inferiori a quelli della simulazione di processo che quindi assorbe la percentuale maggiore del tempo totale di ricerca dell'ottimo geometrico-operativo.

La Tabella 13 riporta gli intervalli e le ampiezze di discretizzazione per le variabili di ottimizzazione (*i.e.* gradi di libertà).

Tabella 13: Suddivisione del dominio dei gradi di libertà.

	Minimo	Massimo	Ampiezza intervallo	N° intervalli
Volume reattori [m ³]	21.38	72.79	4.28	13
Portata vapore [kmol/h]	2000	5000	100	31
Temperatura [°C]	535	565	3	11

I valori di minimo e di massimo del volume dei reattori derivano dal fatto che la variabile modificata all'interno del simulatore di processo è la lunghezza dei reattori, con una discretizzazione spaziale pari a 0.5 m. Luyben (2011) utilizza invece un passo di 1 m. La scelta di dimezzare il passo deriva dal voler ottenere una griglia di analisi più fitta senza però aumentare in modo eccessivo il numero di simulazioni da effettuare. I valori dei volumi derivano dall'inserimento all'interno del software di simulazione di un diametro dei reattori pari a 3.3 m, in modo analogo a quanto proposto da Luyben (2011). In realtà variare solo la lunghezza del reattore all'interno del simulatore, lasciando invariato il diametro, è un espediente che consente di superare la limitazione del simulatore che non permette di variare in modo indipendente (ossia automatico) il volume. In seguito, il diametro e la lunghezza, utilizzate all'interno delle formule per il calcolo dei costi di acquisto dei reattori, sono state ricalcolate, a volume assegnato (dipendente dall'indice

della simulazione), ipotizzando una velocità della corrente gassosa all'interno di essi pari a 4 m/s, in modo da mantenere contenute le perdite di carico e considerare l'effetto della variazione della portata volumetrica dovuta alla quantità di vapore di diluizione. Questo aspetto non è stato considerato in Luyben (2011) che ipotizza il diametro del reattore costante e pari a 3.3 m.

I limiti di minimo e di massimo della portata di vapore in ingresso all'impianto si basano anch'essi sugli intervalli proposti da Luyben (2011), ma ulteriormente ampliati in modo da essere sicuri di ricadere nell'intervallo di ottimo e non *impattare* nella ricerca sui limiti stessi. Infatti, la portata ottimale di vapore varia in modo considerevole in base alla combinazione di prezzi dei reagenti, prodotti, sottoprodotti e *utility*, come ampiamente discusso nelle prossime Sezioni.

I limiti di temperatura scelti sono dettati dai risultati di diverse prove condotte manualmente che hanno permesso di determinare l'intervallo all'interno del quale è presente il punto di ottimo. Inizialmente sono stati ipotizzati valori di temperatura più elevati e in accordo con la letteratura scientifica che sono stati in seguito ridotti in quanto non conducevano ad alcun punto ottimale di funzionamento. L'intervallo di temperatura assegnato è quindi leggermente inferiore rispetto a quello tipicamente riportato in letteratura (550–600 °C). Si ipotizza che una causa possa essere attribuita all'utilizzo di cinetiche, tipo "Legge di Potenza", non completamente affidabili. Si conferisce comunque a questo aspetto un'importanza secondaria, dal momento che l'obiettivo della tesi non è l'ottimizzazione fine a se stessa di un impianto per la produzione di stirene, ma è indagare gli effetti della variabilità di mercato sulla scelta delle variabili operative e progettuali ottimali di un impianto chimico. Nel caso sia necessario ottenere valori di parametri progettuali più precisi è sufficiente eliminare le ipotesi semplificative sulle quali il processo è stato simulato, mantenendo però invariata la metodologia che sarà proposta in seguito.

Considerando il numero di intervalli riportati in Tabella 13 si ottengono 4433 diverse possibili configurazioni di impianto. In realtà il numero di configurazioni utilizzato è soltanto di 3872 in quanto non è possibile portare a convergenza 561 delle 4433 configurazioni utilizzando il programma di simulazione di processo UNISIM®. Questo

problema non influisce sul risultato finale in quanto le simulazioni fallite si collocano attorno a punti di funzionamento dell'impianto ove la produzione di stirene è decisamente contenuta e conseguentemente il potenziale economico è negativo ossia lungi dall'effettivo punto di ottimo. In particolare queste situazioni si manifestano per elevate portate di vapore e ridotti volumi di reazione per i quali il simulatore di processo, UNISIM[®], non riesce assolutamente a convergere numericamente nonostante i significativi sforzi da parte dell'utente sia in direzione processistica che in direzione numerica (*i.e.* modifica e aggiustamento delle tolleranze numeriche, diversi stratagemmi risolutivi tipo *continuation-method* manuale). Si fa inoltre presente che la riduzione del numero totale di simulazioni esaustive è limitato ai soli estremi dell'intervallo di discretizzazione (*i.e.* limiti inferiore e superiore di ogni grado di libertà) e non creano lacune multidimensionali interne. In altre parole, il dominio di ricerca mostrato in Tabella 13 è connesso ed assume la forma di un parallelepipedo (nei tre gradi di libertà) ove i punti del dominio eliminati, cui corrispondono porzioni di parallelepipedo, sono solo sui bordi di esso e non all'interno.

Nel prosieguo del presente elaborato di tesi quando si farà riferimento ad un determinato indice identificativo sequenziale di configurazione di impianto, si sottintenderà che ad esso è associato uno specifico vettore di gradi di libertà (volume dei reattori, portata di vapore e temperatura).

4.4 Approcci per l'ottimizzazione di impianto

Scopo di questa Sezione è l'analisi di differenti approcci di ottimizzazione. In particolare si analizzerà inizialmente il metodo proposto da Douglas (1988) evidenziandone i limiti. Si proseguirà successivamente con la proposta di due nuove metodologie che superino le limitazioni dell'approccio classico. In particolare si passerà da un approccio *statico*, dal punto di vista di variabilità dei costi delle materie prime, prodotti e *utility* ad un approccio *dinamico* che consideri le fluttuazioni di mercato, sia analizzando le serie storiche passate, sia prevedendo possibili scenari futuri di tali grandezze.

4.4.1 Approccio Conceptual Design (CD)

L'approccio alla progettazione di processo basata su un metodo sistematico fu inizialmente sistematizzato da Douglas nel 1988 con il termine "Conceptual Design". La metodologia progettuale si articola in cinque livelli, man mano più dettagliati, cui competono scelte progettuali specifiche:

- 1) Livello 1: scelta tra processo batch o continuo;
- 2) Livello 2: quantificazione della struttura input-output del processo;
- 3) Livello 3: quantificazione dei ricicli del processo;
- 4) Livello 4: quantificazione del sistema di separazione;
- 5) Livello 5: ottimizzazione della rete di scambio termico.

4.4.1.1 Livello 1: processo batch o continuo

Il primo livello prevede la scelta mutuamente esclusiva tra processo continuo e processo discontinuo. Esiste una sommaria regola empirica che suggerisce di realizzare un impianto continuo se la produttività richiesta è maggiore di 5000 t/y, mentre è opportuno optare per un processo discontinuo se la produzione è inferiore a 500 t/y. Considerando una produzione oraria di stirene di 115.6 kmol/h (Luyben, 2011), pari a circa 12 t/h, e un tempo di esercizio di impianto di 8000 h/y, si ottiene una produzione annua massiva di circa 96 kt/y ossia decisamente superiore alle 5 kt/y suggerite dalla regola empirica. Facendo riferimento ad alcune strutture industriali atte alla produzione di stirene, Versalis, compagnia del gruppo ENI, nel 2013 ha prodotto nello stabilimento di Mantova circa 200 kt di stirene mentre in Iran ha avviato un impianto con una capacità installata di 600 kt/y (ENI, 2013). Shell produce 500 kt/y in un impianto sito in Moerdijk (Olanda) (Shell, 2015), mentre Total esercisce uno degli stabilimenti più grandi a livello mondiale con una produzione che si attesta attorno alle 1100 kt/y presso Carville (USA) (Total, 2015). Rispetto agli esempi appena elencati, il sito produttivo considerato nel presente lavoro di tesi è sicuramente di più contenute dimensioni, anche se una produzione di circa 96 kt/y rappresenta un valore decisamente superiore a quello limite summenzionato (*i.e.* 5 kt/y) che porta ad optare per un processo continuo.

4.4.1.2 Livello 2: struttura input-output del processo

L'importanza del secondo livello gerarchico decisionale è relativa all'acquisto delle materie prime, infatti, esse coprono in genere circa il 30-80% dei costi totali del processo. Questo livello di progettazione considera la sezione di separazione dell'impianto ideale, cioè caratterizzata da un'efficienza unitaria. Ciò permette, come diretta conseguenza, di operare un riciclo totale (*i.e.* ideale) delle materie prime non reagite. Questo approccio è conservativo a livello progettuale in quanto evita di scartare processi a causa della non idealità della sezione di separazione, aspetto che comunque sarà invece considerato ed introdotto nei livelli progettuali successivi. A questo livello di analisi corrisponde il cosiddetto potenziale economico di secondo livello, definito come:

$$EP2 = \sum_{i=1}^N \text{Prodotti} \text{ Valore}_i \times \text{Portata}_i - \sum_{k=1}^N \text{Reagenti} \text{ Valore}_k \times \text{Portata}_k \quad (32)$$

L'EP2 ha unità di misura di USD/unità di tempo.

4.4.1.3 Livello 3: struttura dei ricicli del processo

Per ottenere un'analisi più dettagliata del processo e raggiungere una migliore valutazione economica è necessario considerare la struttura delle correnti di riciclo. Questo livello decisionale considera i costi operativi (OPEX) e progettuali (CAPEX) di reattori e di eventuali compressori. In particolare, il riciclo influenza la dimensione dei reattori e dei compressori, oltre alla potenza assorbita da questi ultimi. Come per il livello 2, anche il livello 3 assume il sistema di separazione ideale. Si introduce a questo punto il potenziale economico di terzo livello:

$$EP3 = EP2 - \left[(OPEX)_{Reatt.} + \frac{(CAPEX)_{Reatt.}}{\text{vita economica}} + (OPEX)_{Comp.} + \frac{(CAPEX)_{Compr.}}{\text{vita economica}} \right] \quad (33)$$

Si evidenzia che i CAPEX hanno unità di misura di USD, mentre l'EP3 si misura in USD/mese. Per ovviare a questo problema i costi fissi (*i.e.* CAPEX) vengono divisi per la vita economica dell'impianto, considerata per il processo di produzione dello stirene pari a 10 anni, ossia 120 mesi.

4.4.1.4 Livello 4: struttura generale dei sistemi di separazione

Il sistema di separazione è visto non più come ideale, bensì dotato di una specifica efficienza. Il potenziale economico di quarto livello è pari all'EP3 diminuito dei costi di separazione.

$$EP4 = EP3 - \left[(OPEX)_{\text{separazione}} + \frac{(CAPEX)_{\text{separazione}}}{\text{vita economica}} \right] \quad (34)$$

Attraverso il calcolo dell'EP4 è possibile introdurre il concetto di $EP4_{\text{cumulato}}$. Questo, espresso in USD, non è altro che la sommatoria, degli EP4 mensili (USD/mese) in un certo intervallo temporale e indica la quantità di denaro guadagnata (o persa) dall'impianto alla fine di un determinato periodo temporale.

$$EP4_{\text{cumulato}} = \sum_{t=1}^N EP4_t \quad (35)$$

Nel caso dell'approccio classico proposto da Douglas (1988), che considera tutti i prezzi costanti nel tempo, la sommatoria si riconduce al prodotto tra l'EP4 e il numero di mesi considerati N :

$$EP4_{\text{cumulato}} = EP4 \times N \quad (36)$$

4.4.1.5 Livello 5: rete di scambio termico

Questo livello decisionale considera la configurazione ottimale degli scambiatori di calore in modo da individuare un ottimo economico basato su un compromesso tra le calorie e le frigorifiche fornite da *utility* esterne e corrispondenti costi di investimento per la realizzazione e installazione degli scambiatori. Questa fase della progettazione utilizza frequentemente specifiche tecniche di ottimizzazione del problema come ad esempio la *Pinch Technology* o le cosiddette *Superstrutture* (Biegler *et al.*, 1997). Il presente lavoro di tesi si ferma al quarto livello e non analizza quest'ultimo dettaglio progettuale. Il potenziale economico di quinto livello assume comunque la seguente formula:

$$EP5 = EP4 - \left[(OPEX)_{\text{scambiatori}} + \frac{(CAPEX)_{\text{cambiatori}}}{\text{vita economica}} \right] \quad (37)$$

4.4.1.6 Considerazioni e risultati

Come già ampiamente introdotto, un approccio classico, Conceptual Design (Douglas, 1988) presenta la principale limitazione di mantenere costanti i prezzi delle *commodity* senza considerare le fluttuazioni di mercato. A titolo di esempio, la Figura 59 mostra le considerevoli variazioni dei prezzi di petrolio, etilbenzene e stirene avutesi tra il 2004 e il 2013.

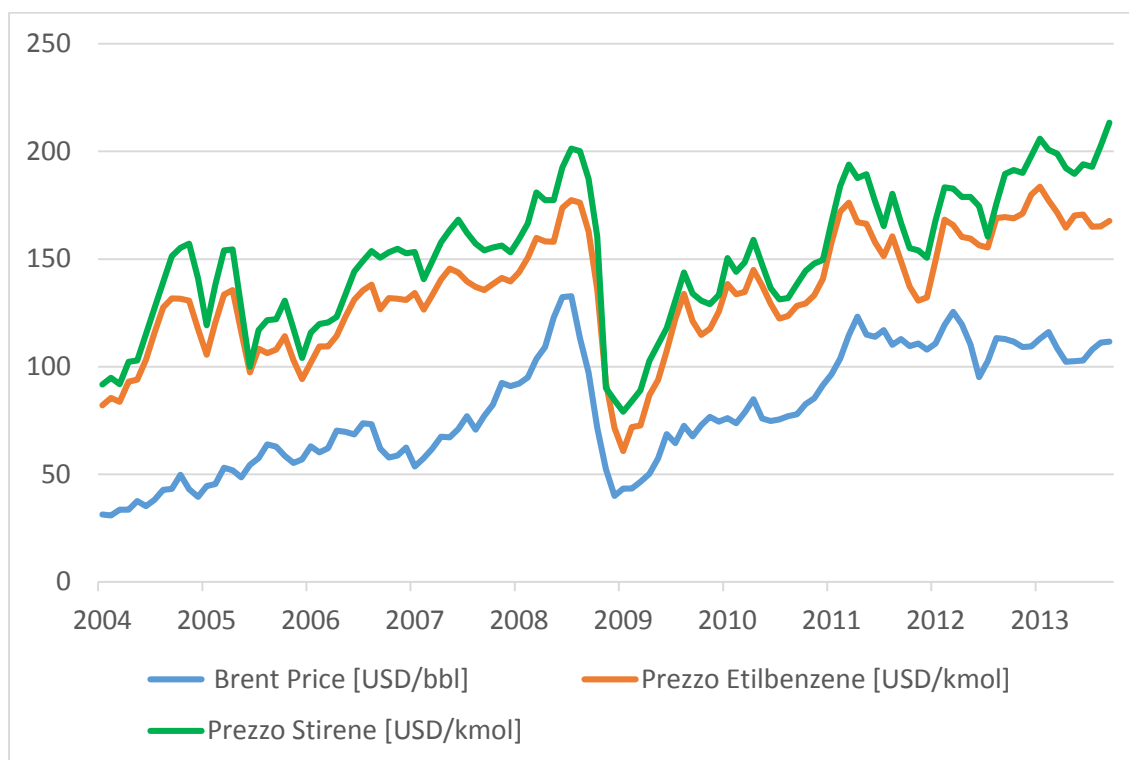


Figura 59: Andamenti dei prezzi di Brent, etilbenzene e stirene da gennaio 2004 a settembre 2013.

L'analisi condotta in questo Paragrafo supera l'approccio classico in quanto pone come obiettivo quello di verificare se la progettazione ottimale di un impianto dipenda dai prezzi delle *commodity* che lo caratterizzano. La possibile variazione degli OPEX non è mai presa considerazione nel lavoro di Douglas (1988).

Nelle formule riportate per il calcolo dei potenziali economici per i vari livelli (*i.e.* EP_x , $x = 3, 4, 5$) compaiono i costi fissi per l'acquisto delle apparecchiature e i costi variabili per l'esercizio e la gestione delle stesse. I costi fissi possono essere calcolati per mezzo delle formule di Guthrie (1969) attualizzate tramite l'indice di costo di Marshall & Swift (M&S) e riportate in Appendice A, mentre i costi variabili dipendono dalle portate in gioco e dai prezzi dei diversi componenti.

La pratica generalmente adottata prevede di condurre l'ottimizzazione considerando un set di prezzi fissato ad un certo istante temporale. Questo tipo di approccio è limitativo in quanto insiemi di prezzi differenti producono differenti configurazioni di impianto ottimali. Dalla Figura 59 si evince che a ogni istante temporale di discretizzazione (*e.g.*, quotazioni mensili) corrisponde un diverso vettore di prezzi, anche significativamente differente da quello precedente. Si analizza ora come possa variare la configurazione

ottimale di impianto, mese per mese, considerando i prezzi mensili che si sono avuti realmente nel periodo passato che copre praticamente un decennio da gennaio 2004 a settembre 2013 (i.e. 117 quotazioni mensili) (Figura 60).

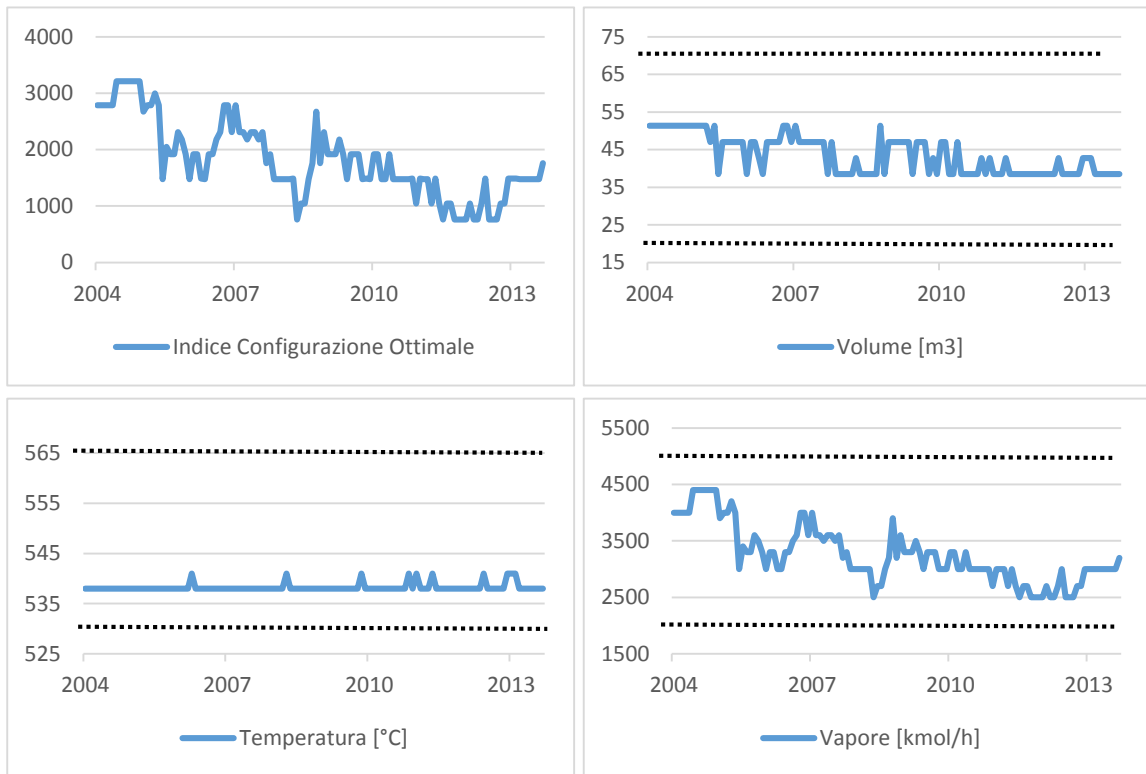


Figura 60: Variazione della configurazione, del volume dei reattori, della temperatura e della portata di vapore alimentato ottimale di impianto.

Per configurazione ottimale si intende l'insieme dei tre gradi di libertà, volume dei reattori, temperatura di ingresso e portata di vapore (elaborati tramite il metodo a griglia indiretto introdotto nelle Sezioni precedenti), che, considerando un certo set di prezzi corrispondente alla mensilità presa in esame, renda massimo il valore dell'EP4 cumulato (funzione obiettivo del problema di ottimo).

Ad esempio, la prima configurazione ottimale, corrispondente nel grafico al punto di ascissa "gennaio 2004", è stata trovata considerando il set di prezzi di gennaio 2004 e prevede un volume ottimale dei reattori pari a 51.42 m^3 , una temperatura di $538 \text{ }^\circ\text{C}$ e una portata di vapore di 4000 kmol/h . Il successivo punto del grafico (febbraio 2004), allo stesso modo, è stato ottenuto utilizzando il set dei prezzi corrispondente a tale mese. Gli altri punti del grafico sono stati ricavati in maniera analoga ai primi due.

Dalla Figura 60 si evince che il volume dei reattori e la portata di vapore ottimali variano in modo considerevole tra un mese e l'altro, mentre non si riscontra una dipendenza significativa della configurazione ottimale di progetto dalla temperatura. La Tabella 14 riporta gli estremi (massimi e minimi) dei gradi di libertà decisionali (*i.e.* progettuali) nel periodo temporale analizzato. Si rammenta che tali gradi di libertà sono legati sia alla geometria ottimale di impianto che alle condizioni operative nominali.

Tabella 14: Estremi ottimali delle variabili di processo riscontrate durante l'ottimizzazione.

Reattore		
Min(Volume)	38.48	m ³
Max(Volume)	51.32	m ³
Δ Volume %	33.33	%
Vapore		
Min(Vapore)	2500	kmol/h
Max(Vapore)	4400	kmol/h
Δ Vapore %	76	%
Temperatura		
Min(T)	538	°C
Max(T)	541	°C
Δ T %	0.55	%

In tutte le configurazioni di impianto ottimali trovate i valori di volume, portata di vapore e temperatura non scendono in nessun caso rispettivamente sotto 38.48 m³, 2500 kmol/h, 538 °C, e non superano mai valori di 51.32 m³, 4400 kmol/h, 541 °C.

Si mostrano ora gli EP4 cumulati su 10 anni di attività calcolati per ogni vettore dei prezzi mensili registrati tra il 2004 e il 2013 (Figura 61) utilizzando l'espressione introdotta nella Sezione precedente.

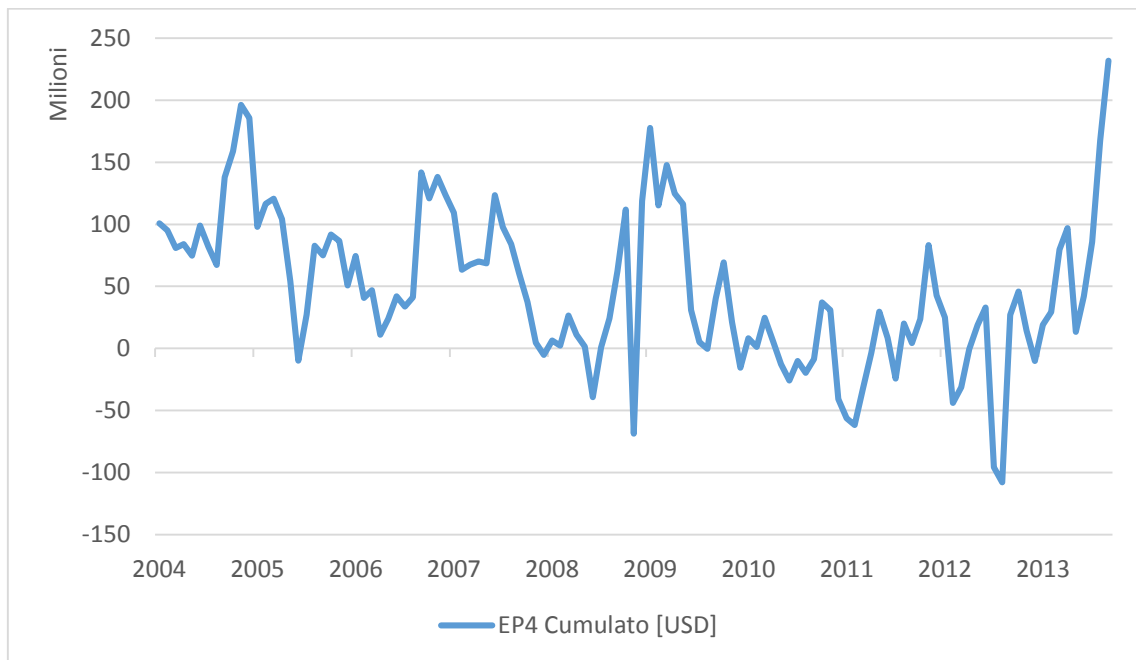


Figura 61: EP4 cumulato su 10 anni per ogni set di prezzi mensile secondo l'approccio standard CD.

Si osserva che l'EP4 cumulato varia consistentemente tra un mese e l'altro, spaziando tra un minimo di circa -100 MM USD e un massimo di circa +200 MM USD. Questo risultato è significativo in quanto mostra che l'approccio di Douglas (1988) non è una metodologia affidabile per la conduzione di studi di Conceptual Design, in quanto sotto la verosimile ipotesi di fluttuazioni delle quotazioni di mercato condurrebbe a risultati fuorvianti causati dall'assenza di quantificazione della variabilità dei prezzi. A riprova di quanto affermato si ripropone il grafico di Figura 61 calcolato su 5 anni per una questione di disponibilità di dati che non avrebbe permesso altrimenti di proseguire nel successivo studio.

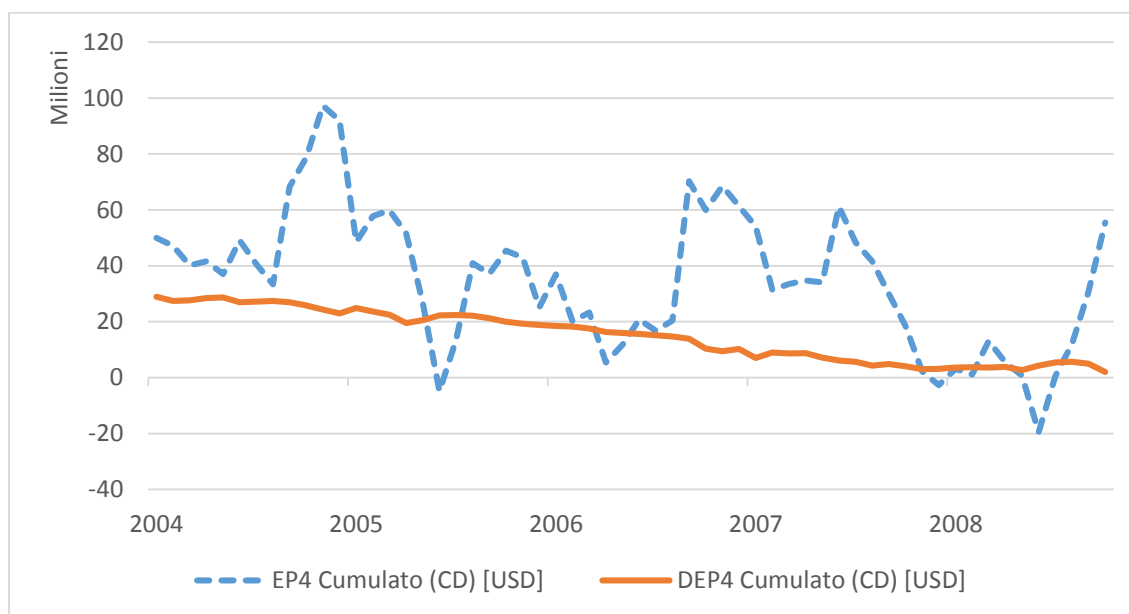


Figura 62: EP4 cumulato su 5 anni per ogni set di prezzi mensile secondo l'approccio standard CD (linea blu) e considerando la reale variazione dei prezzi (linea rossa).

La linea blu è stata affiancata dalla curva arancione, la quale è stata calcolata utilizzando per ogni mese la configurazione ottimale mostrata in Figura 60, punto per punto, ma considerando la variabilità dei prezzi nei successivi cinque anni a partire dal mese stesso (ecco perché i dati dell'anno 2008 sono ottenuti conoscendo i *trend* reali delle quotazioni di mercato fino a Settembre 2013). Ad esempio il $DEP4_{cumulato}$ di gennaio 2004 è ricavato sommando tutti gli EP4 mensili calcolati a partire dal mese stesso fino a gennaio 2009, il $DEP4_{cumulato}$ a febbraio 2006 sommando tutti gli EP4 mensili da febbraio 2006 a febbraio 2011 (sempre considerando che il vettore dei prezzi considerati varia mensilmente). Si passa in questo modo da un approccio puramente statico ad una metodologia in cui l'ottimizzazione è stata comunque condotta con i prezzi fissati, ma il potenziale economico di quarto livello cumulato tiene conto della reale variazione dei prezzi. Il potenziale economico cumulato non è più semplicemente un prodotto dell'EP mensile per il numero delle mensilità, ma è la somma dei DEP che variano mese per mese e sono quindi funzione del tempo. Si è quindi implicitamente introdotto il concetto di DEP (*Dynamic Economic Potential*) secondo la formula:

$$DEP_x(t) = Valore\ Prodotti(t) - Valore\ Reagenti(t) - \frac{CAPEX_x}{vita\ economica} + -OPEX_x(t) \quad (38)$$

Si noti che l'aggettivo *Dynamic* è inteso nel senso che il valore dei prodotti, dei reagenti e degli OPEX varia nel tempo in accordo con la quotazione di mercato. Il pedice x indica il livello di analisi considerato (secondo, terzo, quarto o quinto potenziale economico), con i rispettivi CAPEX e OPEX ad esso pertinenti.

I DEP_x cumulati sono calcolati secondo la formula:

$$DEP_x^{Cum.} = \sum_{t=1}^N DEP_x(t) \quad (39)$$

La marcata differenza tra le due curve conferma ulteriormente quanto precedentemente ipotizzato: la metodologia classica *Conceptual Design* di Douglas (1988), che non considera la variabilità dei prezzi, è intrinsecamente affetta da errore.

4.4.2 Approccio DCD considerando la serie storica passata

Dimostrata la non affidabilità del metodo di Douglas (1988) si propone un nuovo approccio progettuale che superi i limiti statici intrinseci del *Conceptual Design* classico. Si ottimizza l'impianto non più considerando un unico set di prezzi costante, ma analizzando l'intera serie storica degli anni precedenti. La procedura di ottimizzazione prevede la massimizzazione della funzione obiettivo "DEP4 cumulato". Si ricerca quindi la configurazione di impianto che renda massimo il DEP4 cumulato. In altre parole per ogni configurazione della griglia di analisi, si sommano i $DEP4$ mensili calcolati utilizzando i prezzi corrispondenti ad ogni intervallo temporale passato per poter ricavare il $DEP4_{cumulato}$. Il più elevato valore di quest'ultimo corrisponde alla configurazione di ottimo di impianto.

Nel caso presente, considerando la serie storica passata da gennaio 2004 a settembre 2013 si ottiene un'unica configurazione di ottimo di cui la Tabella 15 riporta le caratteristiche salienti.

Tabella 15: Configurazione ottimale ottenuta con approccio DCD considerando la serie storica passata.

Indice Config.	Portata Vapore [kmol/h]	Volume reattore [m ³]	Temperatura [°C]
#1476	3000	47.04	538

Si sottolinea che secondo questo approccio progettuale la soluzione del problema è unica. Infatti, esiste solo un set di gradi di libertà che massimizza la funzione obiettivo

$DEP4_{cumulato}$ per un dato andamento delle serie storiche caratterizzanti l'intervallo temporale analizzato. Questo aspetto sarà ripreso nella prossima Sezione in cui si propone un nuovo approccio progettuale che prevede la massimizzazione della funzione obiettivo per ogni scenario di previsione dei prezzi. A ogni scenario di previsione corrisponderà un'unica soluzione del problema di ottimizzazione.

4.4.3 Approccio DCD considerando scenari di previsione futura

Implementare un approccio DCD rispetto ad una serie storica passata introduce già un netto miglioramento rispetto al metodo introdotto da Douglas (1988). Infatti, non ci si basa più solamente su un unico vettore di prezzi fissi, ma il punto di ottimo viene calcolato considerando le reali fluttuazioni dei mercati avutesi negli anni precedenti la valutazione economica del processo. Il metodo consente cioè di identificare una configurazione ottimale in grado di rendere massima la funzione obiettivo in funzione del reale profilo delle quotazioni passate di tutti i composti partecipanti al processo di produzione dello stirene.

La principale limitazione dell'approccio appena descritto è che si considera la serie storica passata per la progettazione di un impianto che dovrà essere esercito nel futuro. Tale aspetto critico può essere superato basandosi sugli scenari di previsione futura sviluppati nei capitoli precedenti. In particolare si procede alla massimizzazione del $DEP4$ cumulato per ognuno degli N scenari di evoluzione futura, considerando le 3872 differenti configurazioni di impianto già simulate. A causa delle fluttuazioni intrinsecamente presenti nelle possibili evoluzioni dei prezzi (*i.e.* degli N scenari economici futuri) risulta presumibile prevedere che si otterranno non una bensì diverse configurazioni ottimali di impianto in funzione della distribuzione degli scenari economici di prezzi e costi considerati. Operativamente si ottimizza il $DEP4$ cumulato per un opportuno intervallo temporale futuro di esercizio dell'impianto (*e.g.*, 10 anni), utilizzando un elevato numero di scenari di predizione dei prezzi (*e.g.*, $N = 1000$ scenari). Nello specifico si è scelto un periodo temporale di 10 anni per rendere questo tipo di analisi confrontabile con quella precedentemente effettuata ove si ricercava il punto di ottimo considerando la serie storica reale passata relativa ad un decennio di quotazioni. Per quanto riguarda il numero degli scenari, si è optato per 1000 in quanto un numero superiore di scenari (5000 –

10000) porta comunque a risultati simili in termini di distribuzione percentuale delle configurazioni ottimali (si è cioè raggiunta una condizione asintotica) con inutili ulteriori sforzi computazionali. I risultati della procedura di identificazione delle configurazioni ottimali in funzione dei vari scenari di previsione sono riportati in Tabella 16.

Tabella 16: Configurazioni ottimali ottenute con approccio DCD su scenari di previsione futura.

Indice configurazione	Portata Vapore [kmol/h]	Volume reattore [m ³]	Temperatura [°C]
#1488 [80.0%]	3000	42.76	541
#1784 [18.3%]	3200	47.04	538
#1916 [1.3%]	3300	47.04	538
#1498 [0.3%]	3000	47.04	538
#1047 [0.1%]	2700	38.48	538

Come è possibile osservare, delle 3872 configurazioni di impianto elaborate dalla griglia di analisi soltanto 5 sono quelle che ottimizzano l'elevato numero (*i.e.* 1000) di scenari futuri. In particolare si osserva che le sole configurazioni #1488 e #1784 ricoprono circa il 98.3% degli scenari totali, percentuale che sommata alle residue altre tre configurazioni fornisce il 100% degli scenari totali.

La configurazione più probabile risulta essere la numero #1488, che è quella preferibile nell'80% degli scenari di previsione futura dei prezzi. I risultati mostrati in Tabella 16 mostrano che questo approccio all'ottimizzazione di progettazione conduce a un numero esiguo di possibili configurazioni ottimali. Inoltre, le configurazioni più probabili (#1488 e #1784) presentano valori confrontabili di portata di vapore, volume del reattore e temperatura. In particolare la portata di vapore e la temperatura variano rispettivamente di 200 kmol/h e 3 °C. Siccome tali variazioni sono abbastanza limitate è possibile ottimizzare queste variabili operative nominali anche in tempo reale nel corso dell'esercizio dell'impianto utilizzando un approccio tipo *real time optimization* (*i.e.* RTO). Il volume del reattore è invece una variabile intrinsecamente progettuale che non può

essere modificata in modo continuo durante l'esercizio dell'impianto ed è la più critica tra le variabili considerate. La differenza dei suoi valori tra la configurazione #1488 e #1784 è tuttavia di *soli* circa 5 m³ ossia meno del 5%.

I risultati ottenuti mostrano che l'approccio CD basato sui potenziali economici resta concettualmente preservato ancorché sia necessario adattarlo dinamicamente alla distribuzione di scenari economici futuri. Si osserva inoltre che le configurazioni ottimali non sono molteplici, ma che soltanto due configurazioni, peraltro confrontabili, riescono a soddisfare più del 98% dei possibili scenari futuri di prezzi e costi. In questo senso il DCD permette di mostrare che l'ottimo dimensionale a livello geometrico e nominale (a livello operativo) sia decisamente robusto rispetto anche a significative oscillazioni di mercato e fluttuazioni della domanda futura.

Mostriamo ora i risultati dell'ottimizzazione per uno scenario dei prezzi che conduce alla configurazione di ottimo numero #1488.

In Figura 63, Figura 64 e Figura 65 vengono rappresentati gli andamenti dei DEP4 cumulati al variare di temperatura e volume dei reattori tenendo fissata la portata di vapore a 3000 kmol/h. L'andamento a massimo è in particolar modo rilevabile nei grafici a due dimensioni, che non sono altro che sezioni piane del grafico tridimensionale per una determinata temperatura o volume dei reattori. In modo analogo al precedente è possibile osservare i risultati ottenuti fissando la temperatura di ingresso ai reattori a 541 °C (Figura 66, Figura 67 e Figura 68).

È importante osservare come la configurazione #1476, che è quella ottimale nel complesso dei dieci anni passati (vedi anche Sezione 4.4.2), non sia altrettanto valida per alcuno dei 1000 scenari di evoluzione futura dei prezzi ancorché, a livello di valore dei gradi di libertà, non sia molto distante dalla #1488 che soddisfa l'80% del totale di scenari economici simulati. Infatti, la portata di vapore è la medesima, la temperatura è superiore di tre gradi e il volume dei reattori si riduce di circa il 12%. È di sicuro interesse mostrare a questo punto il miglioramento apportato, in termini economici, dall'utilizzo della configurazione #1488 piuttosto che la #1476. Nella prossima Sezione verrà quindi eseguito uno studio di fattibilità del processo per entrambe le configurazioni.

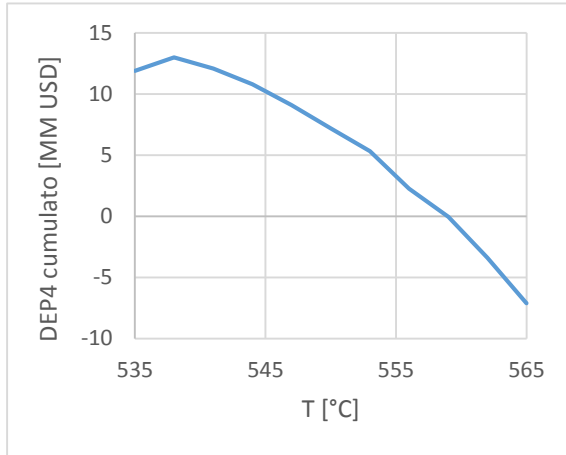


Figura 63: Andamento DEP4 cumulado al variare della temperatura. Portata vapore e volume del reattore fissati rispettivamente a 3000 kmol/h e 42.76 m³.

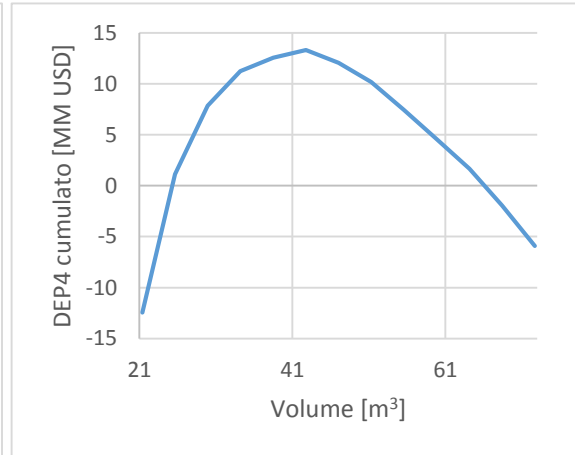


Figura 64: Andamento DEP4 cumulado al variare del volume dei reattori. Portata vapore e temperatura fissati rispettivamente a 3000 kmol/h e 541 °C.

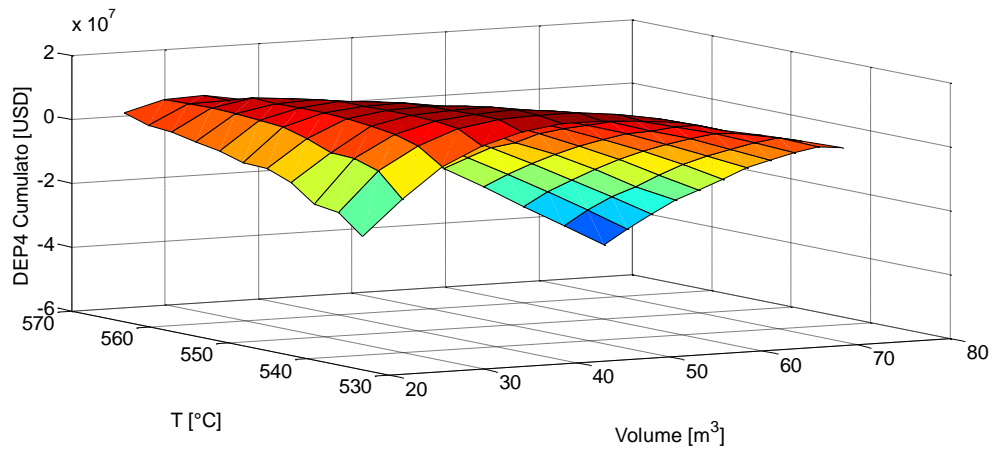


Figura 65: Andamento DEP4 cumulado al variare di temperatura e volume dei reattori. Portata di vapore fissata a 3000 kmol/h.

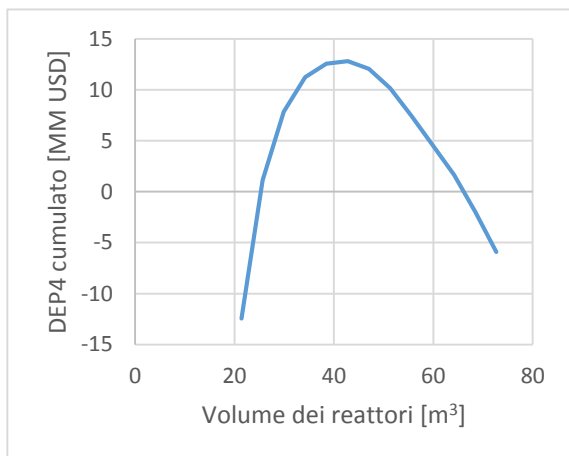


Figura 66: Andamento DEP4 cumulato al variare del volume dei reattori. Portata vapore e temperatura fissati rispettivamente a 3000 kmol/h e 41 °C.

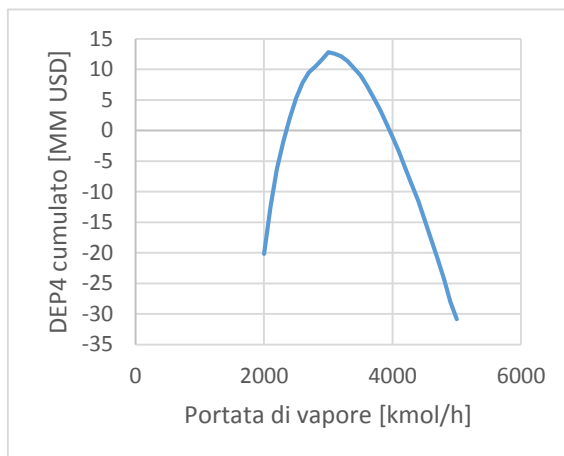


Figura 67: Andamento DEP4 cumulato al variare della portata di vapore. Volume dei reattori e temperatura fissati rispettivamente a 42.76 m³ e 541 °C.

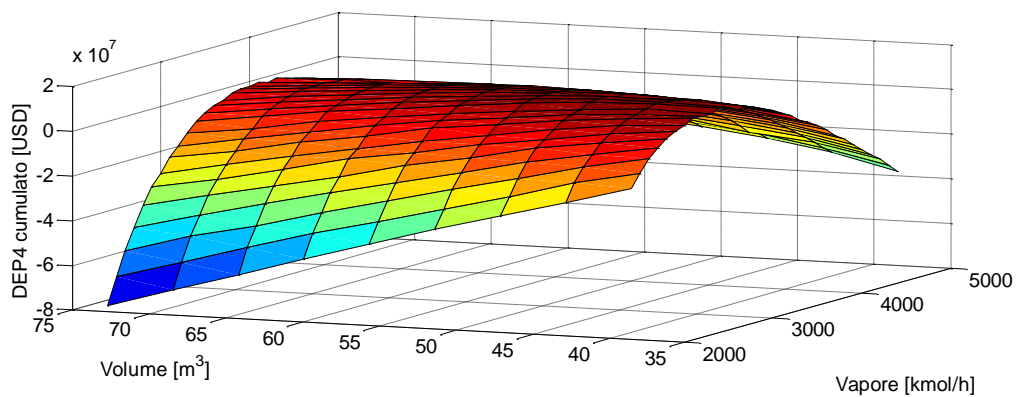


Figura 68: Andamento DEP4 cumulato al variare del volume dei reattori e portata di vapore. Temperatura fissata a 41 °C.

4.5 Studio di fattibilità (distribuzioni DEP2, DEP3, DEP4)

Questo Paragrafo mostra l'andamento dei potenziali economici dinamici (*i.e.* DEP_x) per i diversi scenari di evoluzione dei prezzi e per le varie configurazioni di impianto. È così possibile quantificare il vantaggio economico derivato dall'uso di una configurazione basata su scenari futuri rispetto a quella ricavata da un approccio che utilizza una serie storica passata.

Si mostrano inizialmente i DEP_x per la configurazione geometrico-operativa ottimale in base agli scenari di previsione futura (*i.e.* la configurazione #1488). In particolare, la Figura 69 riporta il DEP2 cumulato calcolato tramite la seguente equazione:

$$DEP2(t) = \sum_{i=1}^{N \text{ Prodotti}} \text{Valore}_i(t) \times \text{Portata}_i - \sum_{k=1}^{N \text{ Reagenti}} \text{Valore}_k(t) \times \text{Portata}_k \quad (49)$$

$$DEP2_{cumulato} = \sum_{j=1}^{N \text{ mesi}} DEP2_j \quad (50)$$

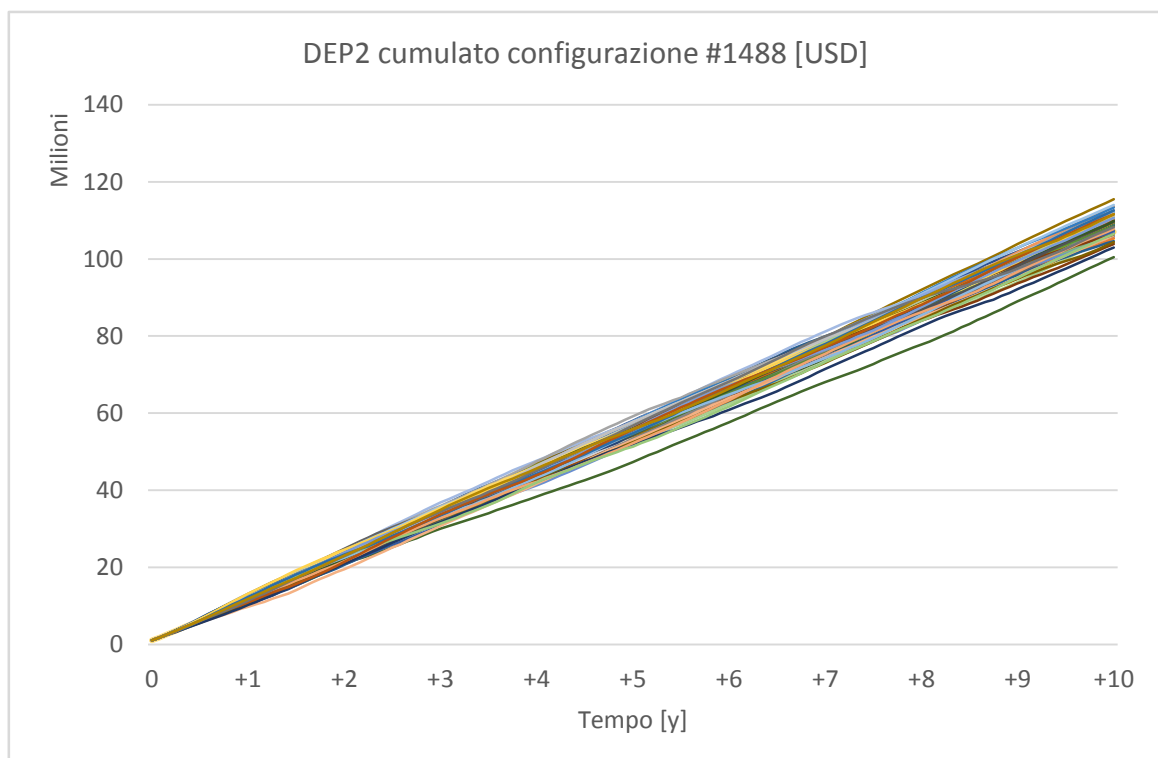


Figura 69: DEP2 cumulati per 100 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione di impianto #1488.

Si osserva che i DEP2 cumulati sono sempre positivi. Questo è dovuto al fatto che il prezzo del prodotto (stirene) è sempre superiore a quello del reagente (etilbenzene) ancorché non si stiano ancora considerando i costi fissi (CAPEX) e di esercizio (OPEX) dell'impianto. La Figura 69 mostra solamente 100 dei 1000 DEP2 calcolati, al puro fine di migliorare la fruibilità di visualizzazione, rendendo così più distinguibili i singoli profili. Le analisi statistiche, e quindi i risultati ottenuti, sono naturalmente eseguiti sulla totalità dei 1000 $DEP_{cumulati}$ corrispondenti ai 1000 scenari di previsione considerati. Questo tipo di scelta sarà implementata anche nei successivi livelli di analisi economica. Attraverso uno studio della distribuzione dei potenziali economici dinamici cumulati è possibile ottenere alcuni parametri statistici utili alla comprensione della remunerabilità di impianto dedotti a seguito della simulazione di 1000 scenari economici differenti. I risultati dell'analisi statistica dei $DEP_{2\ cumulati}$ sono evidenziati in Figura 70 e riportati in Tabella 17.

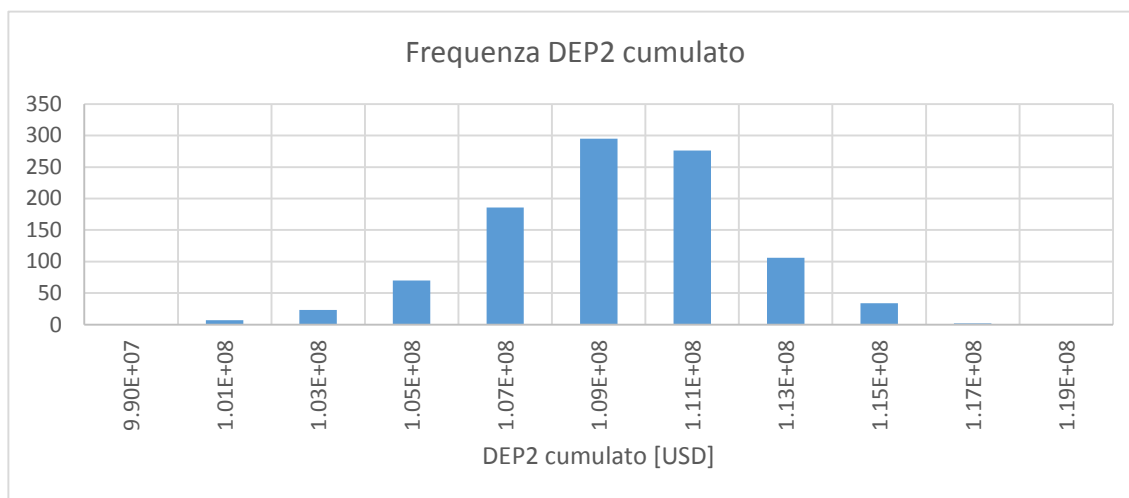


Figura 70: Distribuzione $DEP_{2\ cumulati}$ per la configurazione #1488. Gli scenari considerati sono 1000.

Tabella 17: Dati statistici $DEP_{2\ cumulati}$

Media	1.09E+08	USD
Mediana	1.10E+08	USD
Dev Std	2.65E+06	USD
Asimmetria	-0.416160	
Massimo	1.16E+08	USD
Minimo	9.57E+07	USD

Si procede ora al calcolo del DEP3 che viene determinato sottraendo al $DEP2$ i costi di investimento dei due reattori (si sottolinea che il processo di sintesi dello stirene non prevede apparecchiature di compressione gas che in generale contribuiscono alla formazione del $DEP3$):

$$DEP3(t) = DEP2(t) - \left(\frac{(CAPEX)_{Reatt.}}{vita\ economica} \right) \quad (51)$$

$$DEP3_{cumulato} = \sum_{j=1}^{N\ mesi} DEP3_j \quad (52)$$

Si mostrano i risultati in Figura 71.

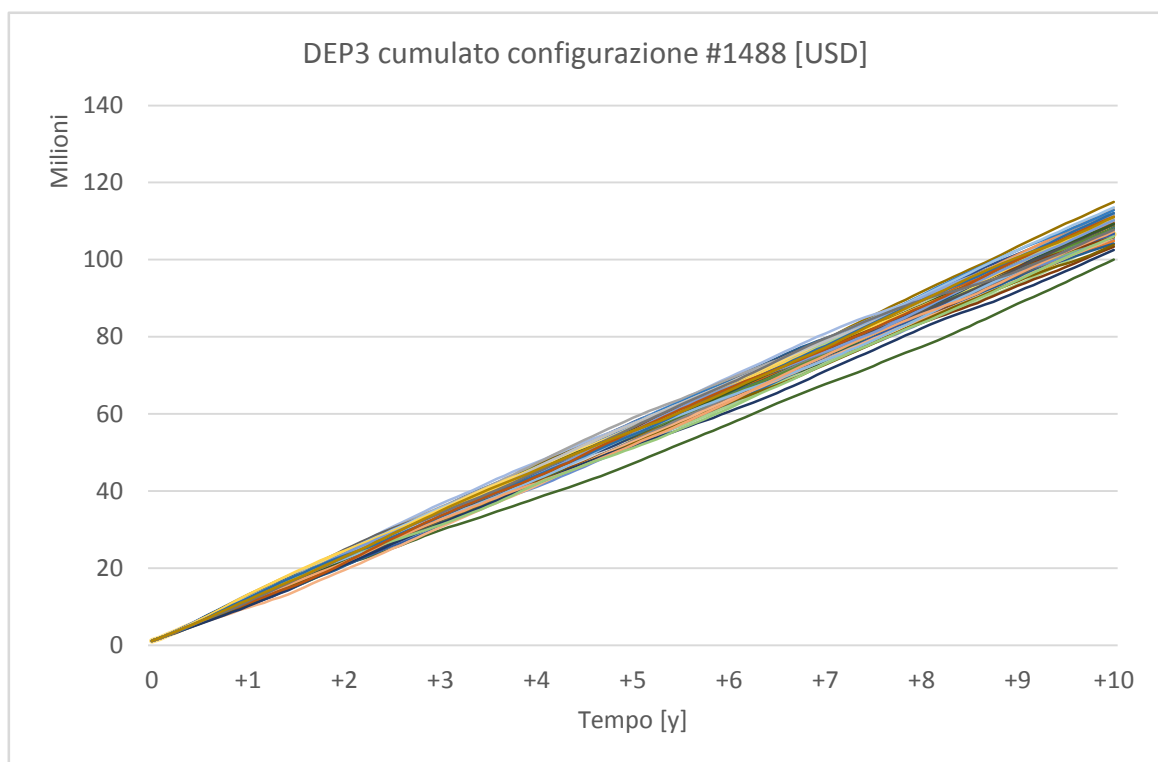


Figura 71: DEP3 cumulati per 100 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione di impianto #1488.

Gli andamenti dei DEP3 cumulati risultano molto simili a quelli dei DEP2 in quanto il costo di acquisto dei reattori non influenza in modo significativo l'economia di processo.

I risultati dell'analisi statistica dei $DEP3_{cumulati}$ sono evidenziati in Figura 72 e riportati in Tabella 18.

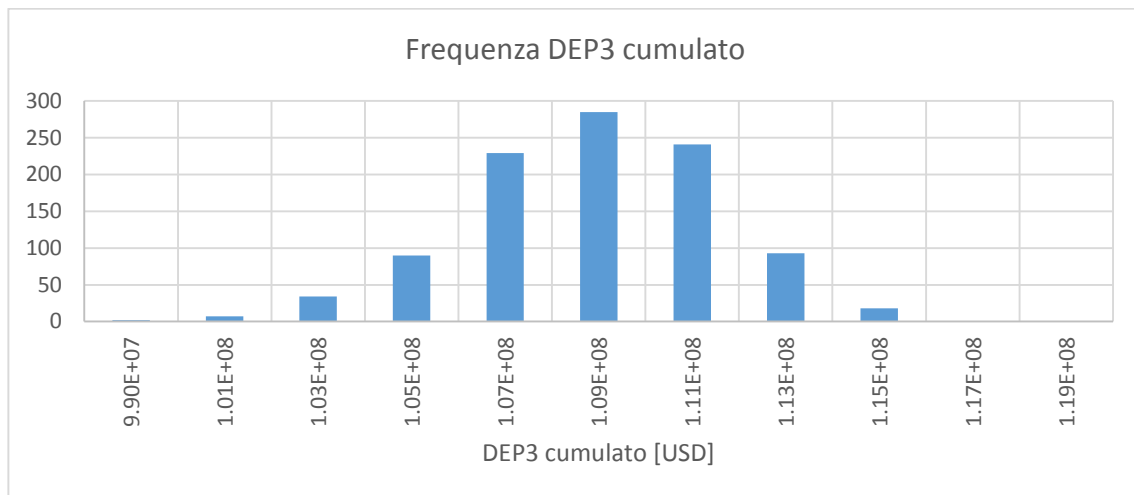


Figura 72: Distribuzione $DEP3_{cumulati}$ per la configurazione #1488. Gli scenari considerati sono 1000.

Tabella 18: Dati statistici $DEP3_{cumulati}$

Media	1.09E+08	USD
Mediana	1.09E+08	USD
Dev Std	2.65E+06	USD
Asimmetria	-0.416165	
Massimo	1.16E+08	USD
Minimo	9.53E+07	USD

In ultima analisi si mostra il potenziale economico di quarto livello che tiene conto delle principali voci di costo (CAPEX e OPEX) che caratterizzano l'impianto di produzione. In particolare il DEP3 viene diminuito dei costi fissi e di esercizio della sezione di separazione.

$$DEP4(t) = DEP3(t) - \left[(OPEX)_{Distillazione}(t) + \frac{(CAPEX)_{Distillazione}}{vita\ economica} \right] \quad (53)$$

$$DEP4_{cumulato} = \sum_{j=1}^{N\ anni} DEP4_j \quad (54)$$

Si mostrano i risultati in Figura 73.

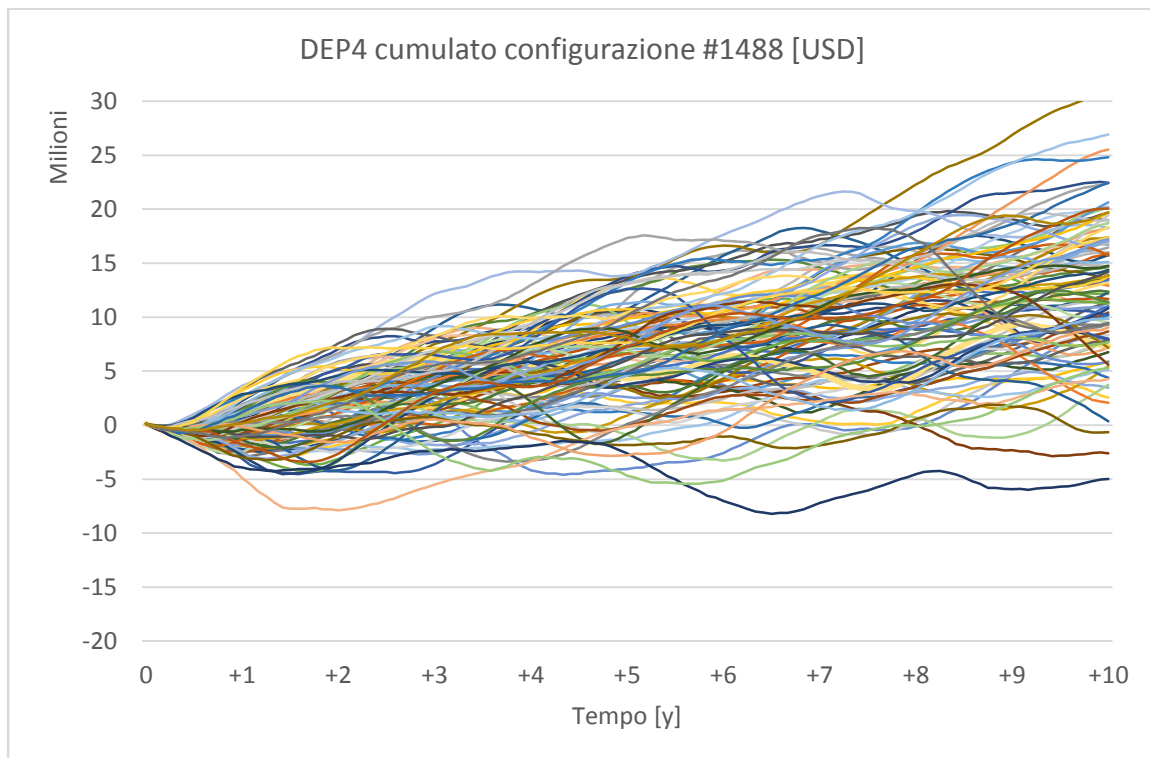


Figura 73: DEP4 cumulati per 100 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione di impianto #1488.

In questo caso sono evidenti le differenze rispetto al precedente livello di analisi. In particolare si osserva una rilevante diminuzione dei DEP4_{cumulati} rispetto ai DEP3_{cumulati}, segno del fatto che i costi di distillazione incidono pesantemente sul bilancio economico complessivo. Si rileva inoltre la presenza di alcuni potenziali economici di valore negativo indicanti la possibilità di scenari evolutivi dei prezzi di mercato in grado di rendere non conveniente l'esercizio dell'impianto. Il rischio che l'esercizio di un'attività industriale sia non remunerativo a causa di un margine di guadagno, definito come la differenza tra i prezzi dei prodotti e quello dei reagenti, troppo ridotto (o addirittura negativo) è possibile ed è già stato ampiamente trattato in Manca *et al.* (2011) e da Marcinowski (2005), membro del consiglio di amministrazione esecutiva di BASF, nell'analisi del processo di deidroalchilazione del toluene per la produzione di benzene (HDA). In quel particolare processo sono addirittura presenti delle fasce temporali in cui il prezzo del prodotto è inferiore a quello del reagente, rendendo necessaria la sospensione dell'operatività di impianto (*i.e. standby*) per circa il 60% del tempo (ICIS, 2004).

I risultati dell'analisi statistica dei $DEP4_{cumulati}$ sono evidenziati in Figura 74 e riportati in Tabella 19.

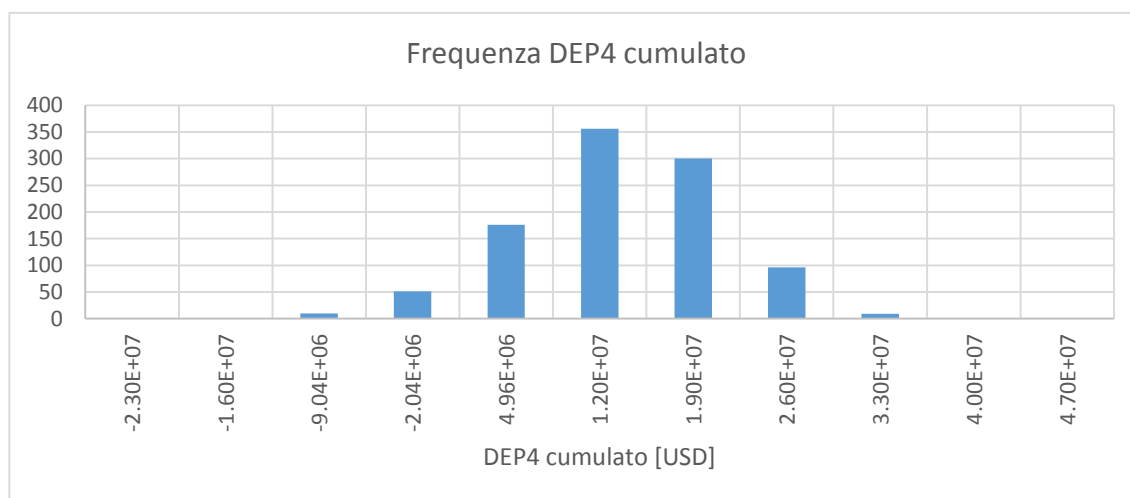


Figura 74: Distribuzione $DEP4_{cumulati}$ per la configurazione #1488. Gli scenari considerati sono 1000.

Tabella 19: Dati statistici $DEP4_{cumulati}$

Media	1.34E+07	USD
Mediana	1.39E+07	USD
Dev Std	7.56E+06	USD
Asimmetria	-0.423504	
Massimo	3.36E+07	USD
Minimo	-2.55E+07	USD

Dai grafici e dalle tabelle riportanti contenuti di analisi statistica si osserva che l'andamento delle distribuzioni è approssimabile ad una gaussiana. Questo risultato è atteso in quanto il numero random che genera la volatilità nella componente di *trend* degli scenari del petrolio, è distribuito normalmente. Dalla Tabella 19 si osserva un guadagno medio cumulato di circa 13 MM USD, un massimo di oltre 33 MM USD e un minimo inferiore a -25 MM USD con una riduzione del valore massimo, rispetto ai precedenti livelli di analisi economica, di almeno un ordine di grandezza. Da una più approfondita analisi dei dati si quantifica la percentuale degli scenari che conducono ad una perdita netta pari al 4.7%.

Si vuole ora dimostrare se effettivamente, l'utilizzo della configurazione ottimale #1488 ricavata attraverso gli scenari di previsione futura, fornisca realmente un valore aggiunto, in termini economici, rispetto alla configurazione #1476 che invece prevedeva un'ottimizzazione sulla sola serie storica passata.

Si procede quindi al calcolo del DEP4 cumulato per tutti i 1000 scenari di previsione futura utilizzando la configurazione #1476 e successivamente si effettua la differenza tra i DEP4 cumulati delle configurazioni #1488 e #1476, mostrati in Figura 75.

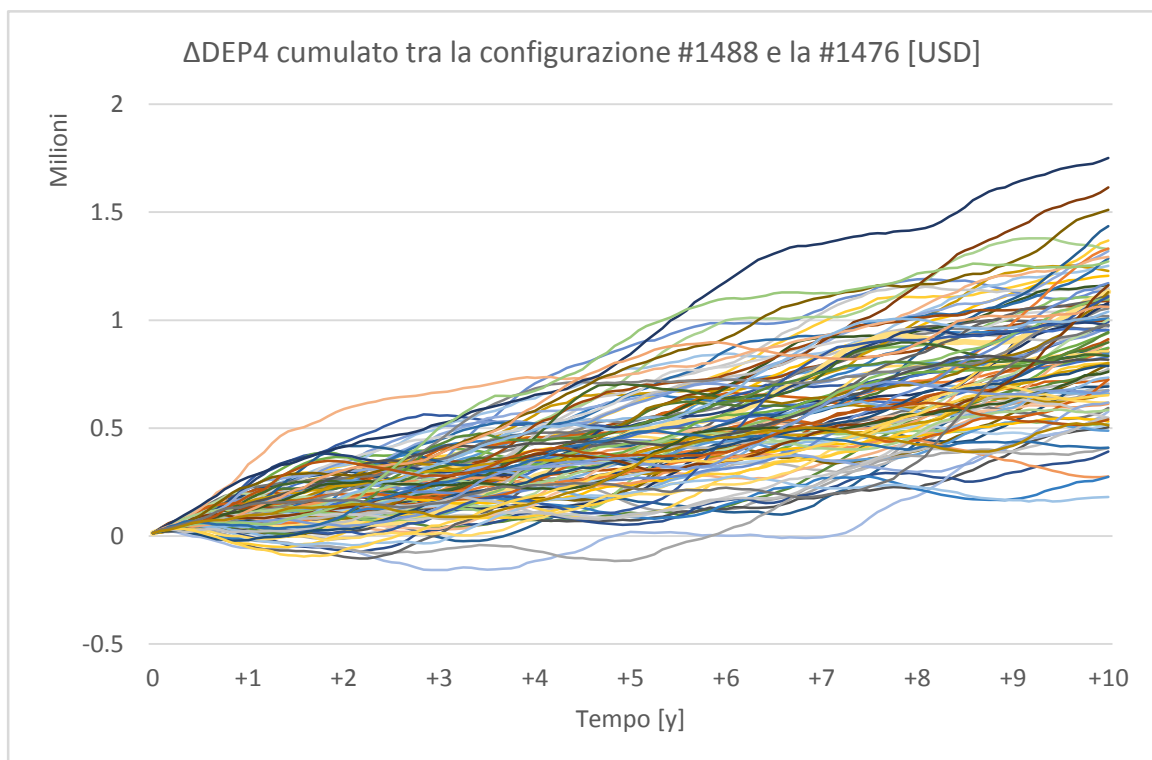


Figura 75: Differenza tra i $DEP4_{cumulati}$ della configurazione #1488 e #1476.

Tabella 20: Differenza tra i $DEP4_{cumulati}$ della configurazione #1488 e #1476.

Differenza Media DEP4 Cumulato	8.97E+05	USD
#1488 Media DEP4 Cumulato	1.22E+07	USD
#1476 Media DEP4 Cumulato	1.13E+07	USD
Guadagno Medio %	7.95	%

Come si osserva dalla Tabella 20 l'utilizzo della configurazione #1488 conduce ad un incremento del guadagno medio di circa 900,000 USD, che corrisponde in termini percentuali a circa l'8%. Analizzando i dati si scopre che in nessun caso la configurazione #1476 conduce a profitti superiori rispetto alla #1488. In altre parole il $\Delta DEP4$ cumulato dopo 10 anni, mostrato in Figura 75, risulta sempre positivo.

4.6 Analisi della sensibilità della progettazione dell'impianto rispetto a particolari trend dei prezzi

I paragrafi precedenti hanno discusso e quantificato la non idoneità del metodo CD che conduce alla determinazione di risultati non consistenti. Si è introdotta quindi una nuova metodologia che tiene conto dell'evoluzione dinamica dei prezzi. Nello specifico si sono proposti due diversi approcci di DCD: il primo che utilizza la singola serie storica passata (e quindi reale) dei prezzi di mercato e il secondo che considera gli scenari di previsione futura dei prezzi simulati con i modelli econometrici identificati a partire dai *trend* storici delle quotazioni di mercato. Questo Paragrafo crea appositamente degli specifici scenari rialzisti, ribassisti e costanti dei prezzi futuri, in modo da analizzare la sensibilità delle variabili progettuali (geometrico-operative).

4.6.1 Scenari rialzisti

Modificando in modo opportuno l'espressione per la generazione di scenari futuri del solo prezzo del petrolio è stato possibile ottenere scenari rialzisti per le varie *commodity* considerate all'interno dell'impianto. Per poter generare degli scenari rialzisti per i vari prezzi si agisce sull'espressione che genera la componente di *trend* del prezzo del greggio, ampiamente trattata nelle Sezioni precedenti, in modo da produrre un andamento mediamente rialzista. In particolare l'espressione originale (Equazione 16) è così modificata:

$$P_{CO}^{Trend}(t) = \{[A + B P_{CO}(t-1) + C P_{CO}(t-2)] \cdot (1 + StdDev \cdot Random + Media)\} \cdot (1 + 0.000035 \cdot t) \quad (55)$$

Si è cioè moltiplicata l'espressione originale per un termine monotonamente crescente con il tempo. Il valore di 0.000035, che moltiplica la variabile t , è positivo in modo da poter ottenere un *trend* rialzista e il suo valore in modulo permette di ottenere valori

ragionevoli del prezzo del greggio per l'intervallo temporale considerato. Anche i valori *Media* e *StdDev* sono stati modificati rispettivamente per assumere valori di +0.00967 e +0.02 in modo da ottenere degli opportuni scenari futuri ragionevoli e consistenti anche con i decenni di storia passata.

Si evidenzia inoltre che la generazione di scenari del greggio rialzisti è in automatico correlata alla generazione di scenari rialzisti per tutte le altre *commodity*. Infatti, per come sono stati strutturati i modelli di previsione, una correzione del prezzo del petrolio (positiva o negativa) genera una correzione nello stesso verso di tutte le altre quotazioni. In particolare, per quel che riguarda la quotazione del petrolio, si propone l'andamento rialzista riportato in Figura 76. Si noti che i profili dei prezzi degli scenari rimangono al di sotto di un verosimile valore di massimo pari a 180 USD/bbl.

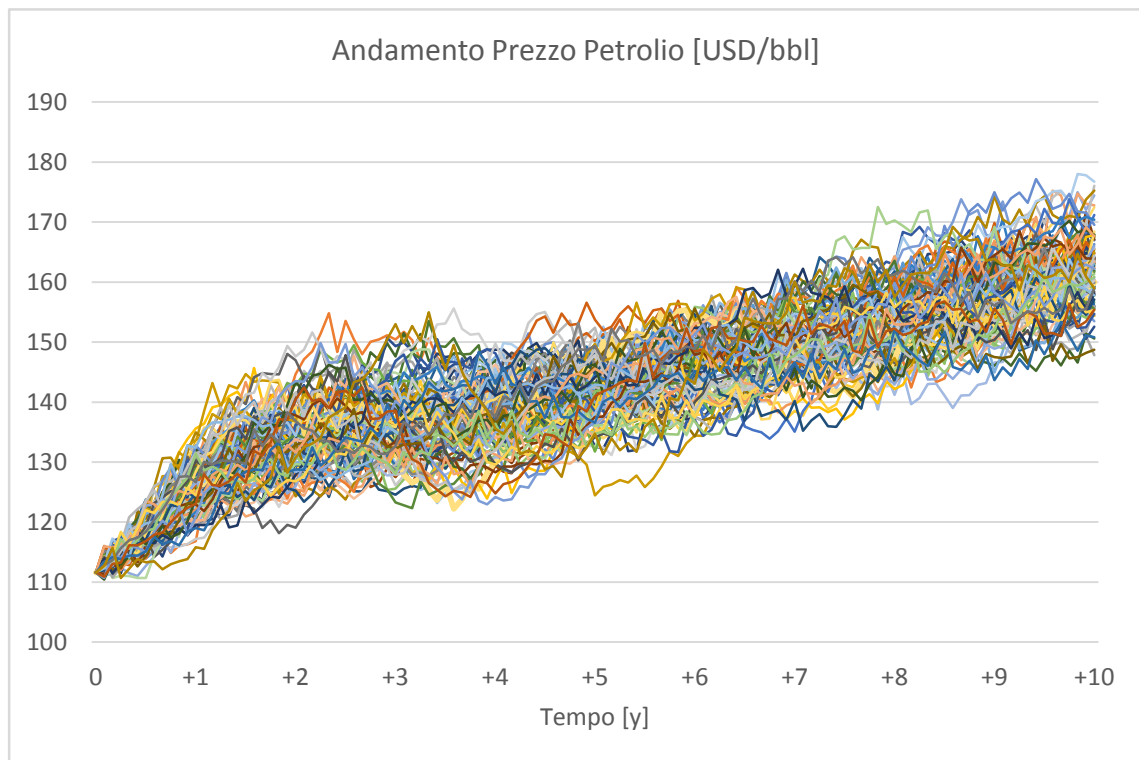


Figura 76: Scenari rialzisti del prezzo del petrolio.

Si procede a questo punto alla ricerca della configurazione ottimale seguendo comunque un approccio probabilistico basato sulle tecniche del DCD, come proposto nei paragrafi precedenti. In questo caso si ottengono tre possibili configurazioni ottimali con differente frequenza di accadimento (Tabella 21).

Tabella 21: Configurazione ottimali di impianto per scenari rialzisti.

Config.	Frequenza %	Vapore [kmol/h]	Temperatura [°C]	Volume Reattore [m ³]
#314	6.7	2200	550	29.93
#609	59.6	2400	544	34.21
#761	33.7	2500	538	38.48

La configurazione con maggiore frequenza è la #609, che prevede l'utilizzo di 2400 kmol/h di vapore, una temperatura di ingresso ai reattori di 544 °C e un volume dei reattori di 34.21 m³.

4.6.2 Scenari ribassisti

Analogamente a quanto visto in precedenza per l'ottenimento di scenari rialzisti, si è modificato opportunamente il modello per la generazione di scenari di previsione del prezzo del petrolio in modo da ottenere degli andamenti ribassisti (Figura 77). L'espressione utilizzata per la generazione della componente di tendenza è la seguente:

$$P_{CO}^{Trend}(t) = \{[A + B P_{CO}(t-1) + C P_{CO}(t-2)] \cdot (1 + StdDev \cdot Random + Media)\} \cdot (1 - 0.0002 \cdot t) \quad (56)$$

In questo caso il valore di -0.002 è negativo in modo da ottenere una diminuzione media dei prezzi. I termini *StdDev* e *Media* assumono in questo caso valori rispettivamente di +0.02 e +0.00467.

Si noti che il prezzo del petrolio non scende mai sotto 30 USD/bbl, valore credibile se si considera la storia presente e passata del greggio.

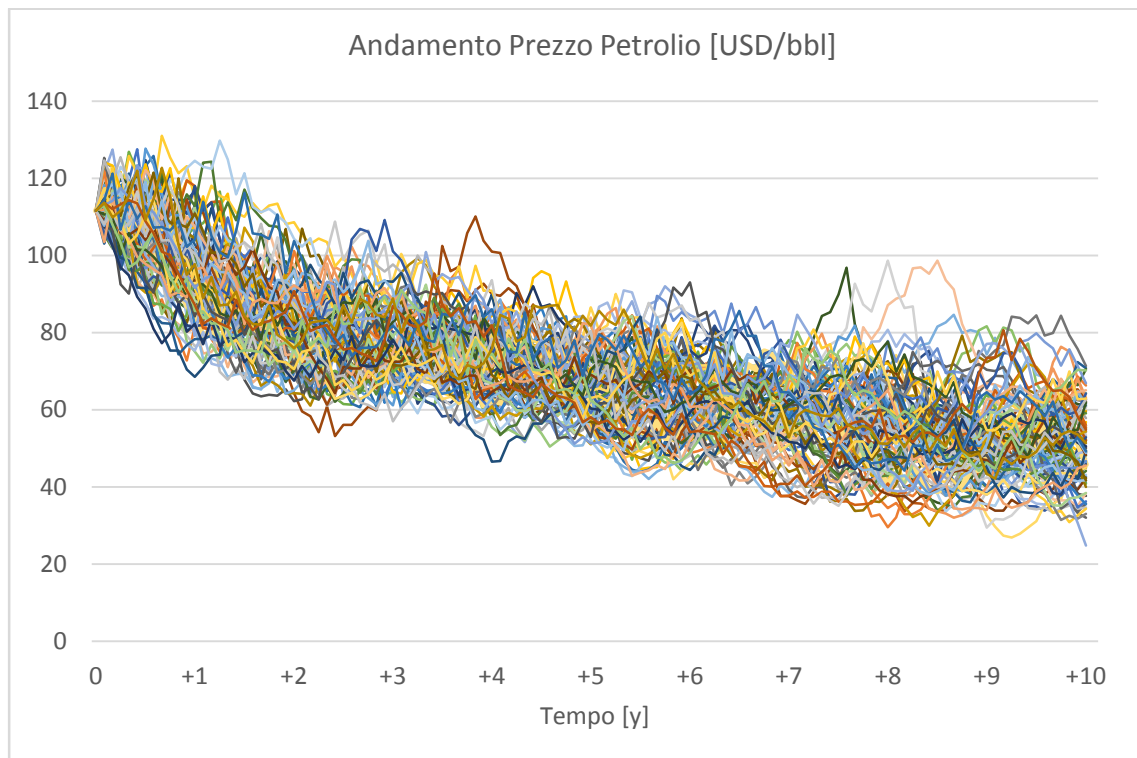


Figura 77: Scenari ribassisti del prezzo del petrolio.

Procedendo nuovamente alla ricerca del punto di ottimo si ottengono quattro configurazioni ottimali di cui una ha una frequenza decisamente dominante rispetto alle altre (Tabella 22).

Tabella 22: Configurazione ottimali di impianto per scenari ribassisti.

Config.	Frequenza %	Vapore [kmol/h]	Temperatura [°C]	Volume Reattore [m ³]
#1784	1.2	3200	538	47.04
#1916	93.3	3300	538	47.04
#2048	5.4	3400	538	47.04
#2180	0.1	3500	538	47.04

4.6.3 Scenari costanti

Anche in questo caso si modifica in modo opportuno il modello di previsione del prezzo del greggio in modo da ottenere scenari con andamento medio costante nel tempo. In particolare in questo caso è necessario decidere il valore attorno al quale fare oscillare i profili dei prezzi. Si sceglie di condurre questa analisi per tre diversi valori: 50, 70 e 100 USD/bbl.

L'espressione che consente la generazione della componente di *trend* è in questo caso la funzione costante:

$$P_{CO}^{Trend}(t) = Costante \quad (57)$$

Alla componente di *trend* è stata successivamente aggiunto il rumore di fondo, ottenendo così gli scenari mostrati nella successiva figura.

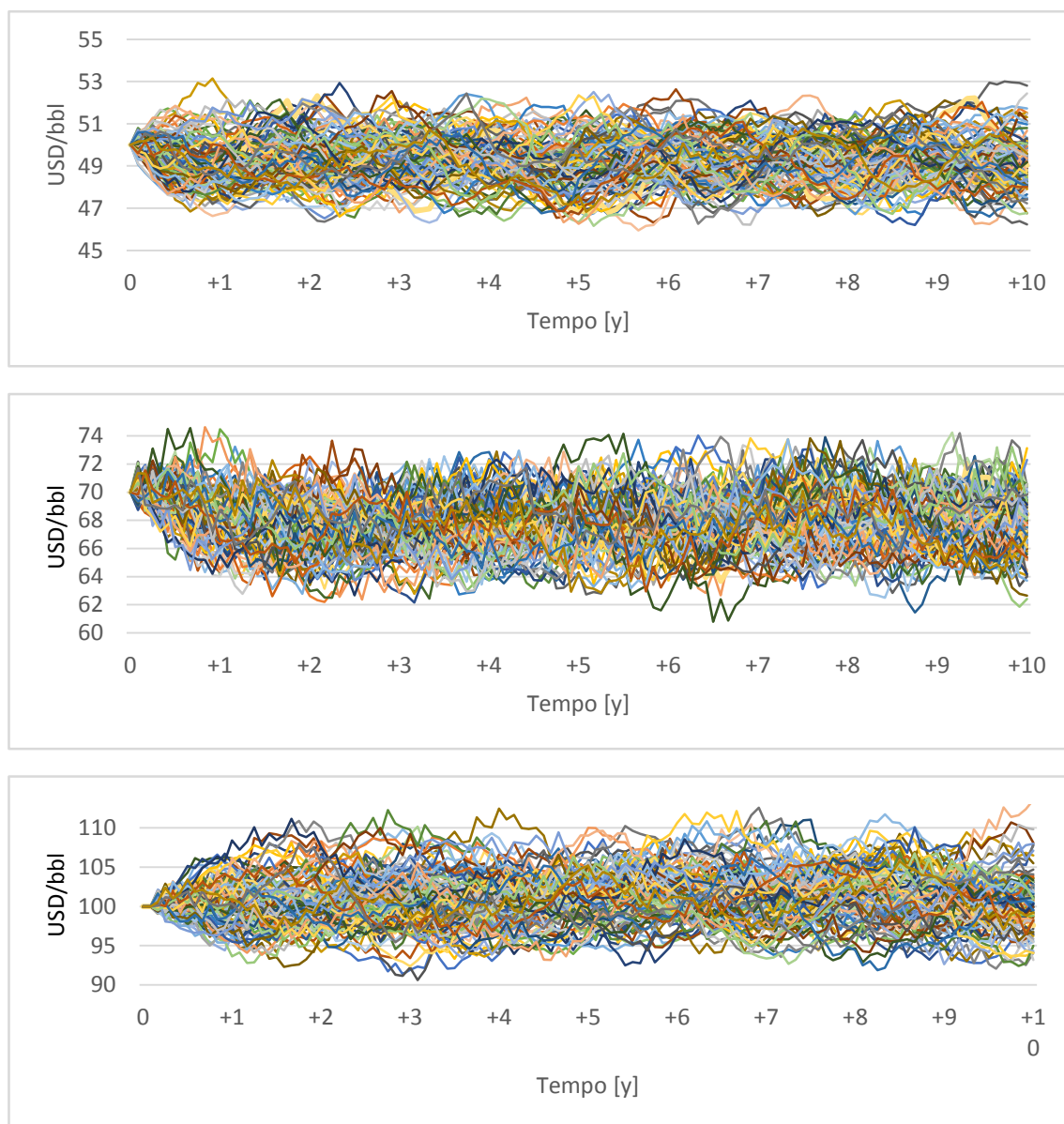


Figura 78: Scenari costanti del prezzo del petrolio, attorno a 50, 70 e 100 USD/bbl.

Considerando gli scenari mostrati in Figura 78 si ottengono le seguenti configurazioni ottimali:

Tabella 23: Configurazione ottimali di impianto per scenari costanti del prezzo del petrolio.

Prezzo medio [USD/bbl]	Configurazione	Vapore [kmol/h]	Temperatura [°C]	Volume Reattore [m ³]
50	#2675 [100%]	3900	538	51.32
70	#1916 [100%]	3300	538	47.04
100	#1488 [100%]	3000	541	42.76

Si sottolinea che le configurazioni #2675, #1916 e #1488 sono le migliori per tutti gli scenari pertinenti alla specifica fascia di prezzo.

4.6.4 Commenti ai risultati

Si riassumono in Tabella 24 i risultati ottenuti nei precedenti paragrafi riportando nel caso sia presente più di una configurazione ottimale la più probabile fra esse.

Tabella 24: Confronto risultati analisi della sensibilità.

Scenario	Configurazione	Vapore [kmol/h]	Temperatura [°C]	Volume Reattore [m ³]
Rialzista	#609	2400	544	34.21
Ribassista	#1916	3300	538	47.04
Costante 50 USD/bbl	#2675	3900	538	51.32
Costante 70 USD/bbl	#1916	3300	538	47.04
Costante 100 USD/bbl	#1488	3000	541	42.76

Si osserva che all'aumentare del costo del petrolio l'algoritmo di ottimizzazione porta ad utilizzare un minor quantitativo di vapore, il cui costo aumenta in modo proporzionale a quello del greggio. La temperatura, come già anticipato, è pressoché insensibile alle fluttuazioni dei prezzi.

Il volume ottimale dei reattori diminuisce all'aumentare del prezzo del greggio (*i.e.* 50, 70 e 100 USD/bbl). A più elevate quotazioni del petrolio competono più basse portate di vapore, le quali si traducono in una minore portata volumetrica fluente all'interno dei reattori e quindi, a tempo di residenza e velocità del flusso gassoso fissati, in un più ridotto

volume di reazione. Questo aspetto risulta dominante rispetto alla minore conversione associata a bassi volumi di reazione, che si traducono in una portata di riciclo dei reagenti più elevata, la quale comporta a sua volta maggiori costi della sezione di distillazione/separazione dell'impianto. Si sottolinea ancora una volta che il volume dei reattori è una variabile di progetto che è evidentemente fissata (*i.e.* immutabile) per l'intera vita dell'impianto. La Tabella 24 mette nuovamente in evidenza la forte influenza del prezzo delle varie correnti di processo sulla progettazione ottimale di un impianto e la conseguente esigenza di tenere in considerazione la volatilità delle quotazioni per poter massimizzare la remuneratività di un processo industriale.

4.7 Analisi dell'EP4 Cumulato per fasce di prezzo del petrolio

Questa Sezione analizza la dipendenza dell'EP4 dalle quotazioni del petrolio, e determina per quali valori del prezzo del greggio la costruzione e l'esercizio dell'impianto divengano economicamente sconvenienti in modo da rimarcare, ancora una volta, la necessità di dover considerare l'intrinseca variabilità delle quotazioni di mercato per poter stimare in modo attendibile il potenziale economico di un processo industriale. Mettendo in ordine crescente i prezzi del petrolio da gennaio 2004 a settembre 2013 ed estendendo l'ordinamento ai vettori del prezzo dell'etilbenzene e dello stirene si ottiene il grafico di Figura 79, in cui l'asse delle ascisse rappresenta una coordinata temporale non ordinata cronologicamente, mentre l'asse delle ordinate riporta i prezzi di greggio, stirene ed etilbenzene. Per una migliore fruibilità si sceglie di rappresentare in Figura 80 un altro grafico dove in ascissa è presente la quotazione del greggio e in ordinata i prezzi di stirene e etilbenzene. In entrambi i grafici è possibile osservare che il margine di guadagno, definito dalla sottrazione del costo di acquisto dell'etilbenzene dal prezzo di vendita dello stirene, rimane circa costante all'aumentare del costo del greggio. Il petrolio ha però un'influenza significativa sui costi di esercizio (*i.e.* combustibile utilizzato nelle fornaci e più in generale altre *utility* di processo).

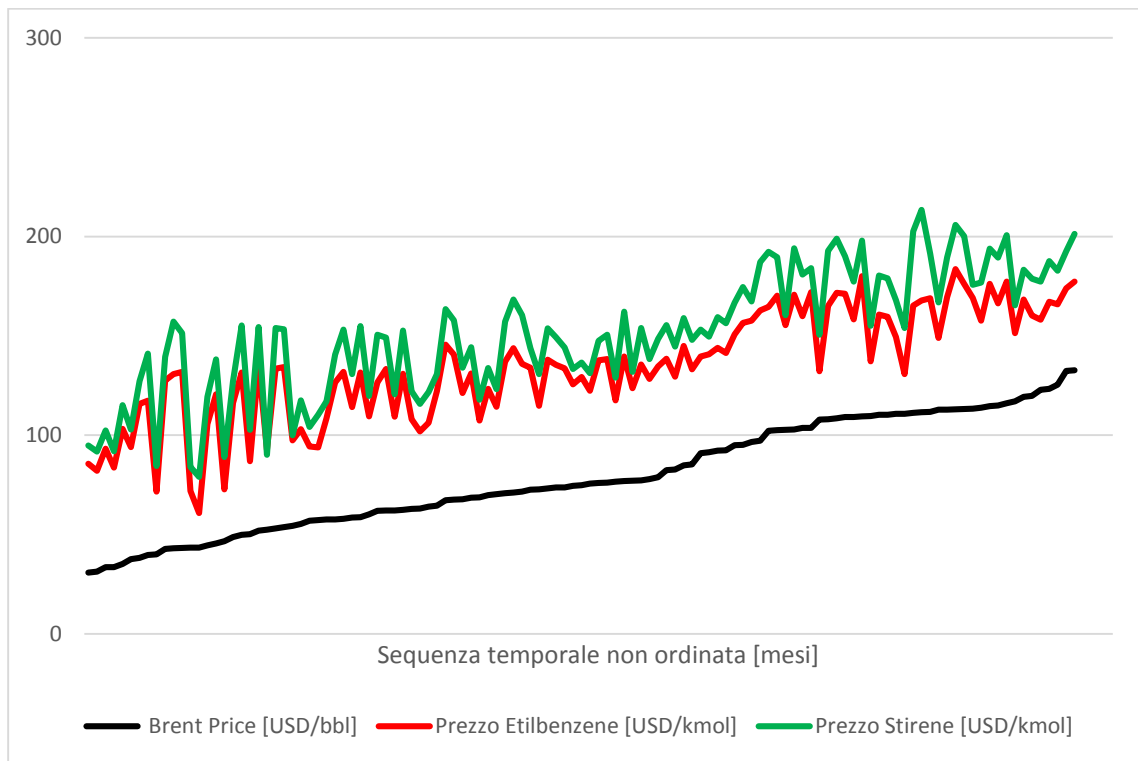


Figura 79: Prezzo del petrolio ordinato secondo un criterio crescente e rispettivi prezzi di stirene ed etilbenzene.

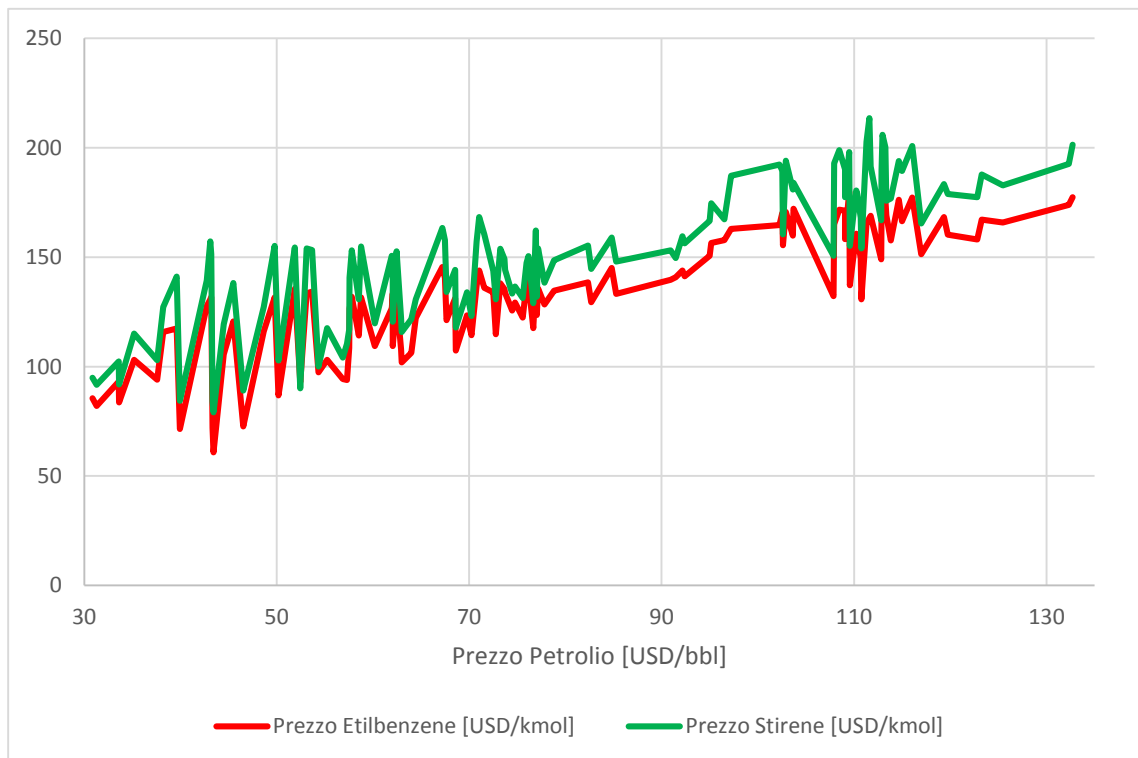


Figura 80: Prezzi di etilbenzene e stirene in funzione della quotazione del petrolio.

Gli andamenti raffigurati nei grafici precedenti mettono in luce che a paragonabili quotazioni del greggio (*i.e.* differenze di qualche decimo di punto percentuale) non corrispondono altrettanto paragonabili quotazioni di stirene ed etilbenzene (*i.e.* differenze di decine di punti percentuali). In altre parole, nella storia passata, è come se a parità di prezzo del petrolio siano associati differenti prezzi di etilbenzene e stirene e quindi differenti potenziali economici. In qualche modo è possibile affermare che non esiste una relazione monodroma bensì polidroma tra prezzo del petrolio e prezzi di etilbenzene e stirene. Per superare questo problema si prosegue suddividendo i prezzi mensili del greggio, riorganizzati in ordine crescente, in intervalli di 5 USD/bbl e associando ad ogni fascia di prezzo gli EP4 cumulati calcolati considerando costanti i prezzi all'interno di quella fascia. Ovviamente per condurre una tale tipologia di analisi è stato necessario fare ritorno ad un approccio classico CD, in quanto una metodologia DCD non è adatta allo scopo. Infatti, non si sta prevedendo quanto guadagnerà l'impianto nella realtà, ma l'obiettivo in questo caso è capire quanto vari il margine di guadagno al variare del prezzo del petrolio. Ci si riconduce quindi al grafico di Figura 81.

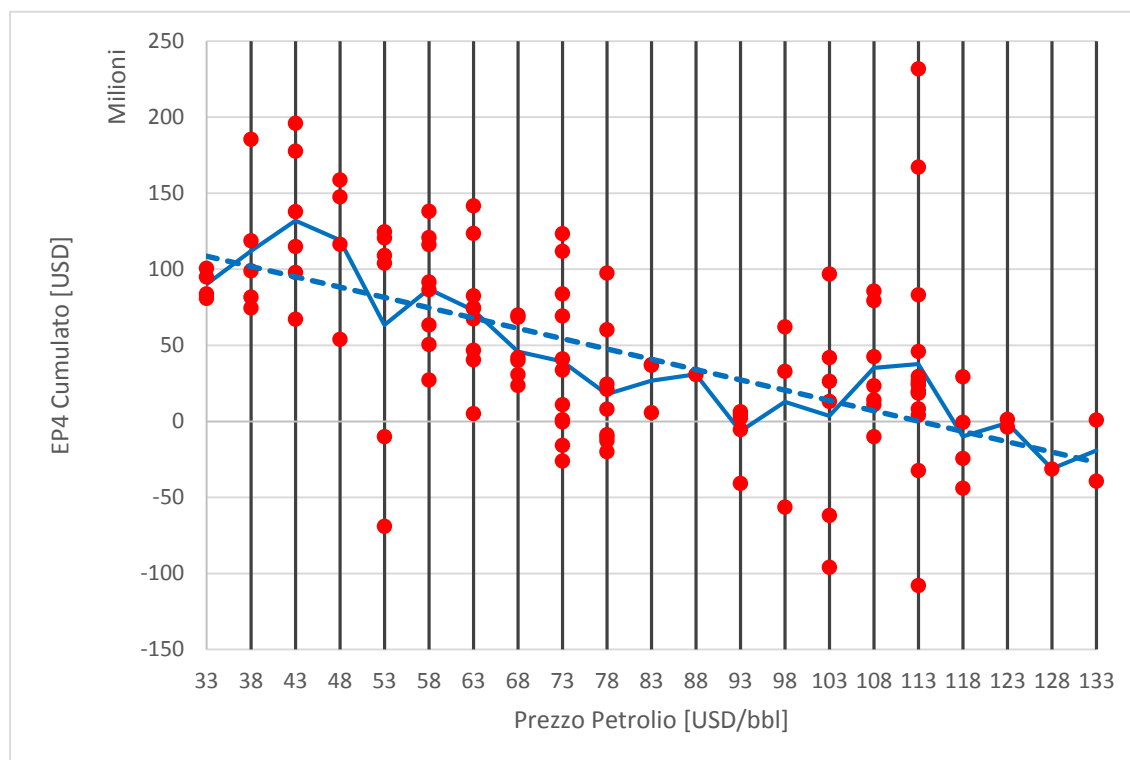


Figura 81: EP4 cumulati per fasce di prezzo del petrolio.

I punti rossi rappresentano gli EP4 cumulati presenti in ogni fascia di prezzo del petrolio, la linea blu continua rappresenta la media degli EP4 cumulati, mentre la linea blu tratteggiata è la linea di tendenza (*i.e.* regressione lineare) della curva blu continua.

Dal grafico si osserva che differenti set di prezzi conducono al calcolo di potenziali economici estremamente differenti. Inoltre si fa presente che a un determinato prezzo del petrolio non è associato un unico potenziale economico. Questo aspetto porta ad affermare che non è sufficiente conoscere unicamente la quotazione del petrolio per ricondursi a un'attendibile stima del potenziale economico, ma è necessario analizzare le intere serie storiche di ogni componente caratterizzante il processo in esame attraverso gli strumenti e le metodologie trattate nella prima parte dell'elaborato di tesi. La conoscenza della quotazione del greggio può essere solo utilizzata per calcolare una media del potenziale economico atteso, data l'elevata variabilità dei valori con cui essa è calcolata. Considerando la linea di tendenza, il punto corrispondente ad introiti nulli, a seguito dell'esercizio dell'impianto, si attesta attorno ad un prezzo del petrolio pari a 113 USD/bbl. In altri termini, mediamente, non conviene esercire l'impianto se il prezzo del greggio è superiore a 113 USD/bbl. Si sottolinea però la forte differenza tra quanto predetto dalla linea di tendenza e quanto avvenuto nella realtà (punti rossi nel grafico). Valori di EP4 marcatamente negativi compaiono anche per prezzi del petrolio decisamente inferiori a 113 USD/bbl, mentre si possono avere EP4 positivi anche per valori superiori. Il valore 113 USD/bbl è quindi da considerarsi solo un valore indicativo che considera la media di quanto avvenuto nel passato.

Capitolo 5: Conclusioni e sviluppi futuri

Scopo del presente lavoro di tesi è stato ideare e proporre nuove metodologie in grado di analizzare come la variabilità di mercato influisca sulla progettazione di un impianto chimico. Si è dimostrato che l'approccio statico del CD (Douglas, 1988) è intrinsecamente inaffidabile e può condurre a significativi errori di valutazione sia del punto ottimale di funzionamento dell'impianto sia della stima della potenzialità economica attesa. È stata quindi proposta una nuova metodologia di valutazione economica dell'ottimo progettuale di impianto che ha consentito di tener conto degli aspetti non considerati nel classico CD. Questo nuovo metodo è stato applicato allo studio dell'effetto di specifici scenari di evoluzione dei prezzi sul processo di produzione dello stirene. Ciò ha permesso di determinare anche il punto corrispondente a introiti nulli dell'impianto, che dimostra come il processo non risulti remunerativo oltre una specifica soglia di prezzo del petrolio (*i.e.* circa 113 USD/bbl). In conclusione si è dimostrata la profonda influenza generata dall'oscillazione dei prezzi che deve essere presa in considerazione per condurre ad una stima affidabile dei potenziali economici di un impianto chimico.

Il numero di gradi di libertà considerati in questo elaborato (ancorché in linea con quanto riportato da Luyben, 2011) è decisamente ridotto se paragonato con i tipici problemi di ottimizzazione multidimensionale disponibili in letteratura. Questo aspetto è però di secondaria importanza in quanto l'obiettivo della tesi non è stato l'ottimizzazione dell'impianto in ogni sua parte, ma la valutazione dell'impatto di differenti scenari di prezzi sulle variabili in analisi. Ciò non toglie che nell'ambito di sviluppi futuri sia auspicabile condurre l'ottimizzazione dell'impianto utilizzando un maggior numero di gradi di libertà. Sarebbe inoltre opportuno poter disporre di serie storiche dei prezzi con orizzonti temporali più ampi, così da poter convalidare in modo più efficace i risultati ottenuti. In particolare, risulta interessante poter confrontare le stime di evoluzione dei prezzi predette dagli scenari mostrati in questa tesi con quanto accadrà nella realtà, in modo da poter affermare con maggiore sicurezza l'affidabilità della metodologia proposta per la generazione di possibili andamenti di evoluzione futura.

Un ulteriore utilizzo dei modelli per la generazione di scenari futuri è quello di considerare la possibile modifica delle variabili operative in tempo reale (e.g. portata di vapore e temperatura) tramite ottimizzazione della conduzione dell'impianto in un'ottica di *real time optimization* (i.e. RTO).

Per quel che riguarda la modellazione delle serie storiche appare interessante l'opportunità di sviluppare modelli che non si basino solo sull'inferenza dei dati delle serie storiche passate (i.e. modelli econometrici), ma che tengano conto anche di variabili reali quali, per esempio, modifica della domanda-offerta, fluttuazioni di mercato, tensioni politiche tra Stati, eventi naturali, sviluppi tecnologici (i.e. modelli economici).

Un'ulteriore riprova dei metodi proposti sarebbe fornita dall'applicazione delle stesse metodologie a processi produttivi differenti rispetto a quello dello stirene, anche in campi non affini a quello dell'industria chimica, come ad esempio i processi manifatturieri.

Uno sviluppo aggiuntivo riguarda la possibilità di utilizzare indicatori economici differenti rispetto ai potenziali introdotti da Douglas (1988). A puro titolo di esempio, sarebbe interessante valutare l'effetto delle fluttuazioni dei prezzi su indici di redditività finanziari quali per esempio il valore presente del denaro (NPV) o il tasso interno di rendimento (IRR). Questi indicatori sono diversi dai potenziali economici in quanto sono indicatori finanziari che tengono conto dei tassi di interesse nella valutazione del rendimento di un investimento.

Appendice A: Stima dei costi

Come già discusso nel Capitolo 4 i costi di investimento delle apparecchiature sono stimati in USD basandosi sulle formule di Guthrie (1969).

L'indice di costo Marshall & Swift (M&S) è aggiornato al 2010 e assume il valore di 1457.4 (AA.VV., 2014) permettendo di attualizzare i costi ottenuti dalle formule di Guthrie al prezzo attuale.

Fornaci

$$C_{Fornace} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) (5.52 \times 10^3) Q^{0.85} (1.27 + 1)$$

Q è il calore assorbito in Btu/h.

Scambiatori di calore

$$C_{Scambiatore} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101.3 A^{0.65} (2.29 + 1)$$

A è l'area dello scambiatore in ft².

Compressore

$$C_{Compressore} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 517.5 (bhp)^{0.82} (2.11 + 1)$$

bhp è la potenza in hp.

Reattori

$$C_{Reattore} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101.9 D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + 1)$$

D è il diametro del reattore in ft mentre H è l'altezza del reattore in ft.

Decanter

$$C_{Decanter} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101.9 D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + 1)$$

D è il diametro del decanter in ft mentre H è l'altezza del decanter in ft. L'altezza e il diametro del decanter sono forniti direttamente da UNISIM[®] attraverso uno strumento di dimensionamento presente all'interno del simulatore.

Colonna di distillazione a piatti

$$C_{\text{Colonna a piatti}} = C_{\text{Vessel}} + C_{\text{Piatti}}$$

Vessel

$$C_{\text{Vessel}} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101.9 D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + 1)$$

D è il diametro della colonna in ft mentre H è l'altezza della colonna in ft.

Piatti

$$C_{\text{Piatto}} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 4.7 D^{1.55} H (1 + 1.8)$$

D è il diametro della colonna in ft mentre H è la spaziatura tra i piatti in ft considerata pari a 24 in. Il diametro della colonna è fornito direttamente da Unisim attraverso uno strumento di dimensionamento presente all'interno del simulatore. Il costo totale dei piatti è calcolato moltiplicando il costo del singolo piatto per il numero totale dei piatti.

Colonna di distillazione a riempimento

$$C_{\text{Colonna a piatti}} = C_{\text{Vessel}} + C_{\text{Riempimento}}$$

Vessel

$$C_{\text{Vessel}} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101.9 D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + 1)$$

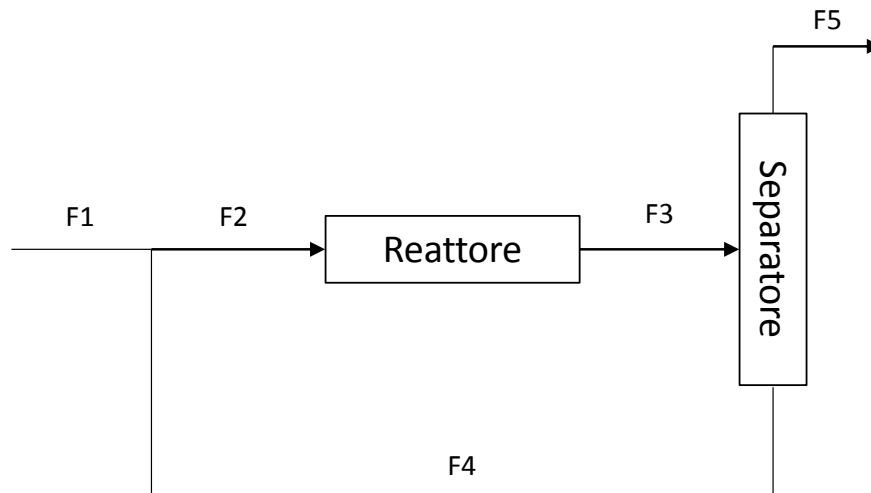
D è il diametro della colonna in ft mentre H è l'altezza della colonna in ft.

Riempimento

Il costo del riempimento è assunto pari a 1000 €/m³. L'altezza e il diametro della colonna sono forniti direttamente da Unisim attraverso uno strumento di dimensionamento presente all'interno del simulatore.

Appendice B: Quantificazione di un riciclo

Si consideri una reazione monomolecolare del tipo $A \rightarrow B$ e lo schema di processo mostrato nella figura sottostante:



Si ritengano valide le seguenti ipotesi:

- quantità di reagente A alimentato al processo pari a 100 kmol;
- reattore in grado di raggiungere un valore di conversione pari a ξ ;
- sistema di separazione ideale;
- corrente di riciclo (F4) pari a X.

La tabella sottostante caratterizza le correnti di processo in termini di quantità di A e di B.

	F1	F2	F3	F4	F5
A	100	$100 + X$	$(100 + X)(1 - \xi)$	X	0
B	0	0	$(100 + X)\xi$	0	$(100 + X)\xi$
Tot	100	$100 + X$	$100 + X$	X	$(100 + X)\xi$

Scrivendo un bilancio materiale del componente A a cavallo del separatore si ottiene la seguente relazione:

$$(100 + X)(1 - \xi) = X$$

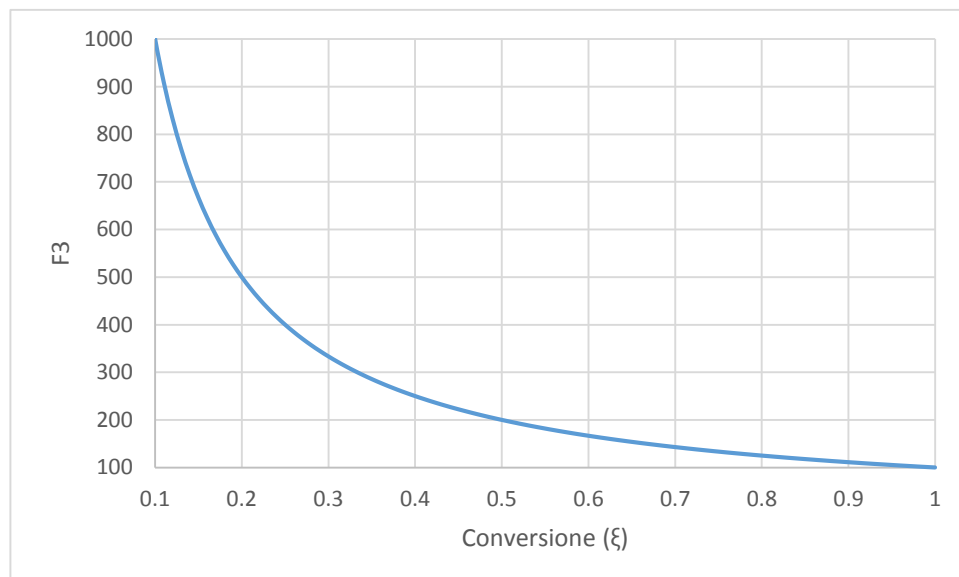
da cui si ricava il valore di X :

$$X = \frac{100 - 100 \xi}{\xi}$$

La portata da trattare nel sistema di separazione è dunque pari a:

$$F3 = 100 + X = 100 + \frac{100 - 100 \xi}{\xi}$$

Diagrammando il valore di $F3$ in funzione della conversione all'interno del reattore si ottiene il grafico mostrato nella seguente figura:



Si evidenzia che la portata da trattare all'interno della sezione di separazione cresce al diminuire della conversione raggiunta nel reattore, con conseguente aumento sia dei costi di acquisto delle colonne che dei costi di esercizio.

I costi di acquisto aumentano a causa della maggiore sezione della colonna di separazione (necessaria per mantenere contenute (*i.e.* accettabili) le perdite di carico) e all'incremento delle aree di scambio degli scambiatori di calore.

Bibliografia

AA.VV. (2014). Marshall & Swift Index. Oil & Gas Journal, 12.

Abramson, B., Finizza, A. (1995). Probabilistic Forecasts From Probabilistic Models: a Case Study in the Oil Market. International Journal of Forecasting, Vol. 11, 63–72.

Baumeister, C., Kilian, L. (2015). Understanding the Decline in the Price of Oil Since June 2014. CFS Working Paper 501.

Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W. (1997). Systematic Methods of Chemical Process Design. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River.

Bonfill, A., Bagajewicz, M., España, A., Puigjaner, L. (2004). Risk Management in the Scheduling of Batch Plants under Uncertain Market Demand. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, 741-750.

Cai, J. (1994). A Markov Model of Switching-regime ARCH. Journal of Business and Economic Statistics. Vol. 12, 309–316.

Dagum, E.B. (2002). Analisi delle serie storiche: modellistica, previsione e scomposizione. Springer, Milano.

Douglas, J.M. (1988). Conceptual design of chemical processes. McGraw-Hill Book Company, New York.

Edmundo, G., Luiz, F., Edmundo, A. (2010). Forecasting Oil Price Trends Using Wavelets and Hidden Markov Models. Energy Economics, Vol. 32, 1507–1519.

EIA (2014). Energy Information Administration. Annual Energy Outlook, Washington.

ENI (2013). Ente Nazionale Idrocarburi, Dichiarazione ambientale stabilimento di Mantova. www.eni.com.

EPA (2015). US Environmental Protection Agency. Basic Information about Ethylbenzene. www.epa.gov.

Evans, J.W., Mehta, P.P., Rose, K. (1998). Manufacturing Process Flow Simulation an economic analysis tool. International SAMPE Technical Conference, Vol. 30, 589-595.

Fini, A., Oliosi M. (2010). Studio di fattibilità di un impianto chimico in funzione della variabilità di mercato. Tesi di laurea specialistica, Politecnico di Milano.

Fong, W.M., See, K. (2002). A Markov switching model of the conditional volatility of crude oil prices. Energy Economics, Vol. 24, 71–95.

Guillén, G., Mele, F., Espuña, A., Puigjaner, L., (2006). Addressing the Design of Chemical Supply Chains under Demand Uncertainty. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, 7566–7581.

Guthrie, K.M. (1969). Capital cost estimating. Chemical Engineering, 76(6), 114.

Haas, M., Mittnik, S., Paolletta, M.S. (2004). A New Approach to Markov-switching GARCH Models. Journal of Financial Econometrics, Vol. 2, 493–530.

Häggström, O. (2002). Finite Markov Chains and Algorithmic Applications. Cambridge University press, Cambridge.

HSDB (2015). Hazardous Substances Data Bank, Benzene. toxnet.nlm.nih.gov.

ICIS (2004). Benzene prices in Europe escalate to tight supply-demand. Chemical Market Reporter. <http://www.icis.com/resources/news/2004/05/28/585054/benzene-prices-in-europe-escalate-on-tight-supply-demand/>.

Il Sole 24 Ore (2011). Definizione di Opex e Capex. <http://argomenti.ilsole24ore.com/parolechiave/opex-e-capex.html>.

Kirk-Othmer (2007). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Luyben, W. (2011). Design and Control of the Styrene Process. Industrial and Engineering Chemistry Research. Vol. 50(3), 1231-1246.

MacDonald, J. (2005). Liquid Phase Alkylation of Benzene with-Ethylene. Tesi di laurea. Dalhousie University.

Manca, D. (2012). A methodology to forecast the price of commodities. *Computer Aided Chemical Engineering*. Vol. 31, 1306-1310.

Manca, D. (2013a). A methodology to forecast the price of electric energy. *Computer Aided Chemical Engineering*. Vol. 32, 679-684.

Manca, D. (2013b). Modeling the Commodity Fluctuations of Opex Terms, *Computers and Chemical Engineering*. Vol. 57, 3-9.

Manca, D., Conte, A., Barzagli, R. (2015). How to Account for Market Volatility in the Conceptual Design of Chemical Processes. *ICHEAP*, 43, 1333-1338.

Manca, D., Fini, A., Oliosi, M. (2011). Dynamic Conceptual Design under Market Uncertainty and Price Volatility. *Computer Aided Chemical Engineering*. Vol. 29, 336-340.

Manca, D., Grana, R. (2010). Dynamic conceptual design of industrial processes. *Computers and Chemical Engineering*. Vol. 34(5), 656-667.

Mănescu, B., Nuño, G. (2015). Quantitative effects of the shale oil revolution. *Energy Policy*.

Manuale dell'ingegnere (2012). *Manuale dell'ingegnere - Nuovo Colombo*. 85^a edizione. Hoepli, Milano.

Marcinowski, S. (2005). A changing landscape. Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2005/November/landscape.asp>.

Masarotto, G. (2005). *Analisi delle serie temporali*. Dispense universitarie, Università di Padova, Padova.

McGroup (2013). Merchant Research and Consulting Ltd. <http://mcgroup.co.uk/>.

OSTSEIS (2015). Oil Shale and Tar Sands Programmatic EIS Information Center.
<http://ostseis.anl.gov/>.

Pillati, M. (2008). Analisi di serie storiche e multidimensionali. Dispense universitarie, Università di Bologna, Bologna.

Pindyck, R., Rubinfeld, D. (1998). TSP Handbook to Accompany Econometric Models and Economic Forecasts. McGraw-Hill Book Company, Irwin Industrial Tools, New York.

Rasello, R., Manca, D. (2014). Stochastic Price/Cost Models for Supply Chain Management of Refineries. Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 33, 433-438.

Shell (2015). Shell Nederland Chemie BV, Site details.

<http://www.shell.com/global/products-services/solutions-for-businesses/chemicals/about-shell-chemicals/manufacturing-locations/moerdijk.html>.

Sorknæsa, P., Lunda, H., Andersenb, A. (2015). Future power market and sustainable energy solutions – The treatment of uncertainties in the daily operation of combined heat and power plants. Applied Energy. Vol. 144, 129–138.

Total (2015). Carville Styrenics Complex, Site details.

http://www.totalrefiningchemicals.com/SiteCollectionDocuments/Brochures/Corporate/sheet_us.pdf.

Treccani (2015a). Correlazione, Enciclopedia Italiana di scienze, lettere ed arti. www.treccani.it.

Treccani (2015b). Covarianza, Enciclopedia Italiana di scienze, lettere ed arti. www.treccani.it.

Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaelwitz, J. A. (2003). Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs.

Ullmann's (2011). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th Edition.

Unione Petrolifera (2015). Unione Petrolifera, Quick Stats, Prezzo dell'olio combustibile BTZ. www.unione petrolifera.it.

Vasudevan, S., Rangaiah, G. P., Murthy Konda, N. V. S. N., Tay, W. H. (2009). Application and evaluation of three methodologies for plantwide control of the styrene monomer plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, 10941–10961.

Weissermel, K., Arpe, H., Lindley, C. (2008). *Industrial organic chemistry*, 4^a ed., John Wiley and Sons, Hoboken.

Ringraziamenti

Alla fine di questo lungo percorso di studi, durante il quale sono stati approfonditi alcuni aspetti che hanno da sempre attirato il nostro interesse, vorremmo ringraziare tutti coloro i quali, in misura diversa, hanno contribuito al raggiungimento di tale obiettivo.

Primo fra tutti il nostro relatore, professor Davide Manca, che ha dedicato il suo tempo ed impegno nella risoluzione di tutti i dubbi che ottenebravano le nostre menti e che ha dato una ratio alle nostre contorte idee.

Un ringraziamento particolare va inoltre alle nostre famiglie che ci sono sempre state accanto e non ci hanno fatto mai mancare il loro sostegno e il loro aiuto durante tutti questi anni. Senza di loro non saremmo mai diventati quelli che siamo e non avremmo potuto coronare i nostri molteplici sogni.

Infine la nostra più sincera gratitudine ai nostri amici, per i momenti di svago e per averci sempre tenuto alto il morale.