

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione



Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica

**EFFETTO DELLA VARIABILITÀ DI MERCATO SULLA
PROGETTAZIONE DI UN IMPIANTO INDUSTRIALE**

Relatore: Prof. Davide MANCA

Tesi di Laurea Magistrale di:

Giacomo Buzzi, matr. 858919

Mattia Antonio Melissano, matr. 864104

Anno Accademico 2016 – 2017

*Che io possa avere la forza di cambiare le cose che posso cambiare,
che io possa avere la pazienza di accettare le cose che non posso cambiare,
che io possa avere soprattutto l'intelligenza di saperle distinguere.*

Thomas More

Indice dei contenuti

Indice delle figure	5
Indice delle tabelle	10
Acronimi e Simbologia	11
Abstract	13
Capitolo 1: Conceptual design degli impianti chimici	15
1.1 Introduzione al Conceptual Design	15
Capitolo 2: Panoramica sul processo di produzione dell'acido acrilico	17
2.1 Acido acrilico	17
2.2 Tossicità	18
2.2.1 Generali	18
2.2.2 Esposizione acuta	18
2.2.3 Esposizione cronica	19
2.3 Instabilità e reattività	19
2.3.1 Polimerizzazione	19
2.3.2 Effetto dell'acqua	19
2.3.3 Corrosività	20
2.3.4 Considerazioni ambientali	20
2.4 Schema d'impianto del processo di produzione dell'acido acrilico via ossidazione catalitica del propilene	20
2.4.1 Introduzione	20
2.4.2 Parte reattiva	21
2.4.3 Sezione di separazione	22

Capitolo 3: Cenni teorici sul Conceptual Design, algoritmo di ottimizzazione e raccolta dati	25
3.1 Cenni teorici sul Conceptual Design	25
3.1.1 Livello 1: processo batch o continuo	25
3.1.2 Livello 2: struttura input-output del processo	26
3.1.3 Livello 3: struttura dei ricicli del processo	26
3.1.4 Livello 4: struttura generale dei sistemi di separazione	27
3.1.5 Livello 5: rete di scambio termico	27
3.2 Algoritmi	28
3.2.1 Cenni teorici sui metodi di ottimizzazione	28
3.2.2 Metodi di ottimizzazione	28
3.2.3 Esempi di funzioni di ottimizzazione di Mathematica®	29
3.2.4 Metodi euristici	30
3.2.5 Metodo utilizzato	31
3.3 Raccolta dati	31
Capitolo 4: Scelta delle variabili di ottimizzazione ed applicazione del Conceptual Design	33
4.1 Scelta e descrizione delle variabili di ottimizzazione	33
4.2 Effetto delle variabili di ottimizzazione	34
4.2.1 Descrizione della simulazione di processo	34
4.2.2 Effetto della temperatura di esercizio del reattore	37
4.2.3 Effetto del volume del reattore	39
4.2.4 Effetto della portata di vapore in ingresso al reattore	40
4.3 Risultati e limiti del Conceptual Design	41
Capitolo 5: Dynamic e Predictive Conceptual Design	45
5.1 Introduzione al Dynamic e al Predictive Conceptual Design	45
5.2 Modelli econometrici e modelli economici	46

5.3 Strumenti utilizzati	47
5.3.1 Media mobile	47
5.3.2 Correlogrammi e autocorrelogrammi	48
5.3.3 R e $R_{Adjusted}^2$	49
5.4 Petrolio	50
5.4.1 Criteri di scelta componente di riferimento	50
5.4.2 Modelli econometrici del petrolio	52
5.4.3 Creazione scenari economici	54
5.5 Propilene	57
5.5.1 Modelli econometrici del propilene	58
5.5.2 Creazione scenari economici	60
5.6 Acido Acetico	61
5.6.1 Modelli econometrici dell'acido acetico	62
5.6.2 Creazione scenari economici	65
5.7 Acido Acrilico	66
5.7.1 Modelli econometrici dell'acido acrilico	66
5.7.2 Creazione scenari economici	69
5.8 Predictive Conceptual Design	70
5.8.1 PCD su 3000 scenari	70
5.8.2 Estensione a 5000, 10000 e 20000 scenari	77
Capitolo 6: Conclusioni e sviluppi futuri	85
Appendice A: Formule utilizzate per la stima dei costi delle apparecchiature	87
A.1 Indici	87
A.2 Scambiatori di calore	87
A.3 Compressore	87

A.4 Reattori	88
A.5 Colonna di distillazione a piatti	88
A.5.1 Serbatoio	88
A.5.2 Piatti	88
Appendice B: Collegamento Mathematica®—UniSim®	91
B.1 Collegamento, apertura e chiusura di UniSim® Design da Mathematica®	91
B.2 Lettura variabili di apparecchiature, dei flussi di materia e dei flussi di energia e varie shortcuts	91
B.3 Scrittura variabili in UniSim® Design Suite mediante l'utilizzo di Mathematica®	92
Bibliografia	93
Ringraziamenti	97

Indice delle figure

Figura 2.1: Rappresentazione della molecola di acido acrilico (Wikipedia, 2017).	17
Figura 2.2: Domanda e usi dell'acido acrilico nel 2015 ("Chemicals for beginners", Deutsche Bank, 15 May 2015).	18
Figura 2.3: Parte reattiva (Luyben, 2016).	22
Figura 2.4: Diagramma ternario (a) AA-acqua-toluene e (b) HAc-acqua-toluene a 0.265 bar (Suo et al., 2015).	23
Figura 2.5: Sezione di separazione (Suo et al., 2015).	24
Figura 3.1: Schema decisionale ad albero (Mathematica, 2017).	29
Figura 3.2: Schema biunivoco del collegamento Mathematica®- UniSim®.	32
Figura 4.1: Capacità di produzione di alcuni impianti europei (ICIS, 2012).	35
Figura 4.2: Schema di impianto per la produzione dell'acido acrilico (simulazione condotta tramite il software UniSim® Design Suite).	36
Figura 4.3a: Effetto della temperatura sulla selettività in acido acrilico.	38
Figura 4.3b: Effetto della temperatura sul volume del reattore.	38
Figura 4.3c: Effetto della temperatura sull'area dello scambiatore.	38
Figura 4.3d: Effetto della temperatura sulla portata di propilene.	38
Figura 4.3e: Effetto della temperatura sui costi di investimento (CAPEX).	39
Figura 4.3f: Effetto della temperatura sul profitto.	39
Figura 4.4a: Effetto del volume sul costo del propilene.	39
Figura 4.4b: Effetto del volume sui costi di investimento (CAPEX).	39
Figura 4.4c: Effetto del volume sul profitto.	40
Figura 4.5a: Effetto della portata di vapore sul volume del reattore.	40
Figura 4.5b: Effetto della portata di vapore sui costi di investimento (CAPEX).	40

Figura 4.5c: Effetto della portata di vapore sui costi variabili della parte reattiva.	41
Figura 4.5d: Effetto della portata di vapore sui costi variabili della sezione di separazione.	41
Figura 4.5e: Effetto della portata di vapore sul profitto.	41
Figura 4.6: Variazione della configurazione, del volume del reattore, della temperatura e della portata di vapore alimentato ottimale di impianto.	42
Figura 5.1: Prezzo del greggio – Brent vs WTI.	50
Figura 5.2: Prezzi del petrolio reali vs. prezzi del petrolio in media mobile.	52
Figura 5.3: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del petrolio.	53
Figura 5.4: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.	53
Figura 5.5: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.	54
Figura 5.6: 20 scenari dei prezzi del greggio, senza rumore di fondo, per un orizzonte futuro di 10 anni.	55
Figura 5.7: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi derivanti dal modello in MA e prezzi reali.	56
Figura 5.8: 20 scenari dei prezzi del greggio, con rumore di fondo, per un orizzonte futuro di 10 anni. La linea rossa rappresenta i prezzi reali di CO fino ad Agosto 2017.	57
Figura 5.9: Prezzi del propilene reali vs. prezzi del propilene in media mobile.	58
Figura 5.10a: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del propilene.	58
Figura 5.10b: Correlogramma tra il prezzo del propilene e il prezzo del petrolio.	58
Figura 5.11: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.	59
Figura 5.12: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.	60
Figura 5.13: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M3.	60
Figura 5.14: 20 scenari dei prezzi del propilene generati per un orizzonte futuro di 10 anni.	61
Figura 5.15: Prezzi dell'acido acetico reali vs. prezzi dell'acido acetico in media mobile.	62
Figura 5.16: Autocorrelogramma della serie storica dei prezzi dell'acido acetico.	62
Figura 5.17a: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acetico e il prezzo del petrolio.	63

Figura 5.17b: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acetico e il prezzo del propilene.	63
Figura 5.18: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.	64
Figura 5.19: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.	64
Figura 5.20: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M3.	65
Figura 5.21: 20 scenari dei prezzi dell'acido acetico generati per un orizzonte futuro di 10 anni.	66
Figura 5.22: Prezzi dell'acido acrilico reali vs. prezzi dell'acido acrilico in media mobile.	66
Figura 5.23: Autocorrelogramma della serie storica dei prezzi dell'acido acrilico.	67
Figura 5.24a: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acrilico e il prezzo del petrolio.	67
Figura 5.24b: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acrilico e il prezzo del propilene.	67
Figura 5.25: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.	68
Figura 5.26: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.	69
Figura 5.27: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M3.	69
Figura 5.28: 20 scenari dei prezzi dell'acido acrilico generati per un orizzonte futuro di 10 anni. La linea rossa rappresenta i prezzi reali dell'AA a partire da Gennaio 2013 fino a Gennaio 2016.	70
Figura 5.29: Distribuzione $DEP4^{Cum}$ per la configurazione #3498 considerando 3000 scenari.	72
Figura 5.30: Andamento $DEP4^{Cum}$ al variare della temperatura. Portata di vapore e volume del reattore fissati rispettivamente a 440 kmol/h e 1020 m^3 . Il marcatore a triangolo evidenzia la posizione del punto di massimo.	73
Figura 5.31: Andamento $DEP4^{Cum}$ al variare del volume. Portata di vapore e temperatura del reattore fissate rispettivamente a 440 kmol/h e $201\text{ }^\circ\text{C}$. Il marcatore a triangolo evidenzia la posizione del punto di massimo.	74
Figura 5.32: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare della portata di vapore. Volume e temperatura del reattore fissati rispettivamente a 1020 m^3 e $201\text{ }^\circ\text{C}$. Il marcatore a triangolo evidenzia la posizione del punto di massimo.	74

Figura 5.33: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare del volume e della temperatura del reattore. Portata di vapore fissata a 440 kmol/h . Il marcatore a stella evidenzia la posizione del punto di massimo. 75

Figura 5.34: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare del volume del reattore e della portata di vapore. Temperatura fissata a $201 \text{ }^\circ\text{C}$. Il marcatore a stella evidenzia la posizione del punto di massimo. 75

Figura 5.35: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare della temperatura del reattore e della portata di vapore. Volume fissato a 1020 m^3 . Il marcatore a stella evidenzia la posizione del punto di massimo. 76

Figura 5.36: Distribuzione delle configurazioni dominanti all'interno della griglia di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari. 80

Figura 5.37: Selezione della prospettiva laterale del dominio di calcolo riportato in Figura 5.36: piano Portata di vapore-Volume. 81

Figura 5.38: Vista bidimensionale della distribuzione delle configurazioni all'interno del dominio di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari, con diametro dei singoli punti direttamente proporzionale e intensità di colore inversamente proporzionale alla percentuale di scenari massimizzati. Proiezione della prospettiva laterale del dominio di calcolo riportata in Figura 5.37. 82

Figura 5.39: Selezione della prospettiva frontale del dominio di calcolo riportato in Figura 5.36: piano Portata di vapore-Temperatura. 82

Figura 5.40: Vista bidimensionale della distribuzione delle configurazioni all'interno del dominio di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari, con diametro dei singoli punti direttamente proporzionale e intensità di colore inversamente proporzionale alla percentuale di scenari massimizzati. Proiezione della prospettiva frontale del dominio di calcolo riportata in Figura 5.39. 83

Figura 5.41: Selezione della prospettiva superiore del dominio di calcolo riportato in Figura 5.36: piano Volume-Temperatura. 83

Figura 5.42: Vista bidimensionale della distribuzione delle configurazioni all'interno del dominio di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari, con diametro dei singoli punti direttamente proporzionale e intensità di colore inversamente proporzionale alla percentuale di

scenari massimizzati. Proiezione della prospettiva superiore del dominio di calcolo riportata in Figura 5.41.

84

Indice delle tabelle

Tabella 2.1: Parametri cinetici.	21
Tabella 3.1: Griglia di calcolo.	31
Tabella 4.1: Configurazione ottimale ottenuta con approccio CD.	41
Tabella 4.2: Estremi ottimali dei gradi di libertà.	42
Tabella 5.1: Configurazione ottimale ottenuta con approccio DCD applicato alla serie storica passata.	45
Tabella 5.2: Parametri di regressione per i modelli del petrolio.	52
Tabella 5.3: Valori della deviazione standard e della media utilizzati per la generazione degli scenari di previsione del petrolio.	55
Tabella 5.4: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi del modello e prezzi reali.	56
Tabella 5.5: Parametri di regressione per i modelli del propilene.	59
Tabella 5.6: Parametri di regressione per i modelli dell'acido acetico.	63
Tabella 5.7: Parametri di regressione per i modelli dell'acido acrilico.	68
Tabella 5.8: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 3000 scenari di previsione futura.	71
Tabella 5.9: Dati statistici $DEP4^{Cum}$ relativi allo scenario #2.	72
Tabella 5.10: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 5000 scenari di previsione futura.	77
Tabella 5.11: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 10000 scenari di previsione futura.	78
Tabella 5.12: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 20000 scenari di previsione futura.	78

Acronimi e Simbologia

• AA	Acido acrilico
• ACGIH	Association advancing occupational and environmental health
• CAPEX	Costi di investimento
• CD	Conceptual Design
• CO	Petrolio (crude oil)
• CSTR	Continuous stirred tank reactor
• DCD	Dynamic Conceptual Design
• DEP4	Potenziale economico dinamico di quarto livello
• $DEP4^{Cum}$	Potenziale economico dinamico cumulato di quarto livello
• EP	Potenziale economico
• EP2	Potenziale economico di secondo livello
• EP3	Potenziale economico di terzo livello
• EP4	Potenziale economico di quarto livello
• GdL	Gradi di libertà
• HAC	Acido acetico
• IRR	Internal rate of return
• IUPAC	International union of pure and applied chemistry
• M&S	Marshall and Swift
• MA	Moving average
• MEHQ	Hydroquinone monomethyl ether
• NPV	Net present value
• OPEX	Costi di gestione
• PCD	Predictive Conceptual Design
• PFD	Process flow diagram
• R	Indice di correlazione di Pearson-Bravais
• R^2	Coefficiente di determinazione
• SSE	Sum of squared errors
• TLV	Threshold limit value
• UNQUAC	<i>Universal quasichemical</i>
• USD	United States Dollar

- WTI

West Texas Intermediate

Abstract

Il presente elaborato di tesi è suddiviso in 6 differenti Capitoli.

Il **Capitolo 1** introduce la metodologia classica del *Conceptual Design* ed i suoi sviluppi, al fine di comprendere l'importanza delle fluttuazioni dei prezzi delle *commodities* all'interno della progettazione di un impianto industriale.

Il **Capitolo 2** presenta in modo dettagliato il processo di produzione dell'acido acrilico via ossidazione selettiva del propilene, utilizzato come caso studio nei capitoli successivi.

Il **Capitolo 3** espone inizialmente i fondamenti teorici su cui si basa il metodo del *Conceptual Design* di Douglas, mentre successivamente si concentra sulla scelta del miglior algoritmo di ottimizzazione per l'impianto in esame e sul metodo di raccolta dei dati.

Il **Capitolo 4** seleziona e descrive le variabili di ottimizzazione (GdL) e in seguito ne esamina l'influenza sulla progettazione dell'impianto dell'acido acrilico sia da un punto di vista del processo sia da un punto di vista economico (attraverso il *Conceptual Design*).

Il **Capitolo 5** tratta nella prima parte il *Dynamic Conceptual Design* (applicato alla serie storica passata), mentre nella seconda parte espone gli strumenti utili all'analisi del comportamento delle serie storiche. Queste ultime sono necessarie al fine di poter derivare opportuni modelli econometrici per la generazione di scenari di evoluzione futura, che sono alla base del *Predictive Conceptual Design*. Nell'ultima parte del Capitolo 5 si riporta l'estensione del *Predictive Conceptual Design* a 5000, 10000 e 20000 scenari.

Il capitolo finale, **Capitolo 6**, riassume le conclusioni tratte dall'applicazione del *Conceptual Design*, *Dynamic Conceptual Design* e del *Predictive Conceptual Design* sulla progettazione di un impianto di produzione dell'acido acrilico via ossidazione selettiva del propilene. Oltre a ciò, propone ulteriori miglioramenti al presente lavoro di tesi.

Capitolo 1

Conceptual design degli impianti chimici

Questo primo capitolo introduce il Conceptual Design ed i suoi sviluppi per meglio comprendere come verrà trattato l'impianto dell'acido acrilico, dal punto di vista economico, nei capitoli successivi.

1.1 Introduzione al Conceptual Design

Con il termine *Conceptual Design* si intende l'insieme dei metodi che contribuiscono allo sviluppo, alla progettazione e alla conduzione ottimale di un processo industriale. In ambito ingegneristico, tale metodo si prefigge l'obiettivo di trovare la migliore configurazione di un impianto in termini di variabili progettuali e di stimarne le condizioni operative 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 che possono essere prese in considerazione per la produzione di uno stesso prodotto finale. Douglas (1988) stima che il numero di configurazioni possibili per un impianto chimico di medie dimensioni sia nell'ordine dei miliardi, ma è possibile osservare che meno dell'1% delle idee per nuovi progetti vengono 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. La tipica modalità di approccio del *Conceptual Design* consiste nella decomposizione del problema in sotto problemi più semplici. Comunemente si utilizza una scala gerarchica decisionale a cinque livelli, via via più approfonditi e dettagliati, in ognuno dei quali è possibile focalizzarsi su specifiche scelte impiantistiche. Ad ogni livello competono particolari indicatori economici, utilizzati come criterio guida per scelte progettistiche importanti che condizionano profondamente la progettazione e lo schema di un processo.

Tali indicatori economici sono calcolati come funzione dei costi di investimento (*CAPEX*) e dei costi variabili (*OPEX*):

- *CAPEX*: dovuti all'acquisto e all'installazione delle apparecchiature
- *OPEX*: dovuti alla vendita dei prodotti finiti, ai costi relativi all'esercizio dell'impianto stesso e all'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).

Al fine di considerare gli effetti delle fluttuazioni dei prezzi di mercato sulla progettazione degli impianti chimici, nella prima parte del presente elaborato verrà presentato nel dettaglio il processo preso in esame, nella seconda parte verrà mostrato velocemente il metodo del *Conceptual Design* e, successivamente e in maniera più dettagliata, i metodi *Dynamic* e *Predictive Conceptual Design*. Il primo di questi ultimi prende in considerazione la serie storica passata dei prezzi, mentre il secondo si basa sullo sviluppo di appositi modelli econometrici atti alla previsione di possibili andamenti futuri delle principali *commodities* presenti all'interno del processo di produzione dell'acido acrilico. In particolare, si andranno a quantificare gli effetti di diverse variabili operative e progettuali sui differenti possibili andamenti dei prezzi/costi. Si evidenzia fin da subito che l'obiettivo dell'elaborato non sarà l'ottimizzazione dettagliata di un impianto per la produzione di acido acrilico, ma l'analisi dell'impatto della volatilità dei prezzi su alcune variabili esemplificative. Ciò non toglie che la metodologia proposta in seguito possa essere utilizzata per effettuare ottimizzazioni di processo dettagliate e mirate, sia in ambito industriale che accademico.

Capitolo 2

Panoramica sul processo di produzione dell'acido acrilico

In questo capitolo si evidenziano le principali proprietà dell'acido acrilico, la sua importanza in termini di produzione mondiale (attuale e futura), il metodo di produzione, le reazioni coinvolte e una panoramica sulle soluzioni impiantistiche più adottate. Le informazioni riguardanti la storia dell'acido acrilico nell'industria e lo sviluppo dei processi per la sua produzione derivano principalmente da Turton et al. (2003) e da alcuni siti web. La base per la configurazione dell'impianto è stata invece ottenuta da Luyben (2016) per quanto riguarda la parte reattiva, e da Suo et al. (2015) per quanto riguarda la sezione di separazione.

2.1 Acido acrilico



Figura 2.1: Rappresentazione della molecola di acido acrilico (Wikipedia, 2017).

L'acido acrilico è il più semplice acido carbossilico insaturo (con un doppio legame carbonio-carbonio). Il suo nome IUPAC è acido 2-propenoico, ma è anche conosciuto come acido acroleico, acido etilencarbossilico o acido vinilformico. Ha una temperatura di ebollizione di 139 °C e una temperatura di fusione di 12 °C e si presenta quindi, a pressione e temperatura ambiente, come un liquido polare, limpido, incolore, e con un caratteristico odore acre e sgradevole. Essendo un liquido infiammabile presenta una temperatura di flash point di 46 °C e limiti di infiammabilità in aria di 2-13.7 Vol%, è inoltre completamente miscibile con l'acqua e solubile negli alcoli, negli eteri e nel cloroformio. L'acido acrilico è usato in tutto il mondo come inibitore della corrosione, agente

anti-scaling, lubrificante ed anche come additivo per vernici e per *coatings*, oltre che come materia prima per la sintesi di polimeri super assorbenti e adesivi. La sua produzione mondiale ammontava a 3.35 milioni di tonnellate anno nel 2000, 3.98 milioni di tonnellate anno nel 2006 e 4.5 milioni di tonnellate anno nel 2012 (è quindi un mercato in evidente crescita). Vengono riportati in seguito la distribuzione della domanda di acido acrilico nei mercati globali ed i suoi usi principali per l'anno 2015 (Figura 1.2).

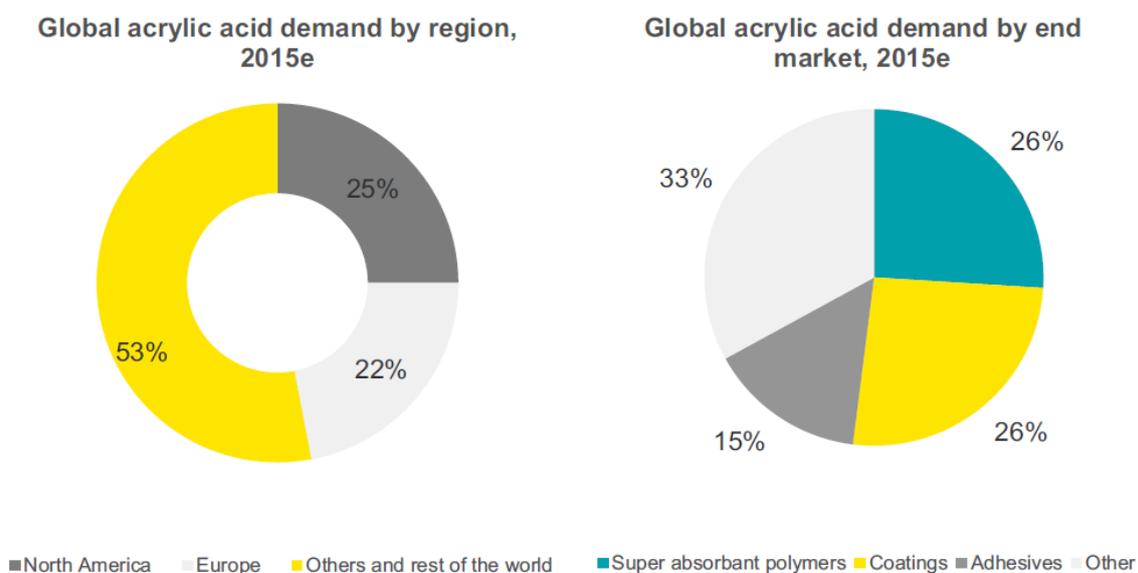


Figura 2.2: Domanda e usi dell'acido acrilico nel 2015 ("Chemicals for beginners", Deutsche Bank, 15 May 2015).

2.2 Tossicità

2.2.1 Generali

L'acido acrilico può bruciare membrane e mucose ed eventualmente i tessuti sottostanti quando viene inalato o ingerito (anche a basse concentrazioni). Il contatto con il liquido può causare gravi ustioni della pelle e/o degli occhi e può causare danni permanenti. La Conferenza Americana degli Igienisti Industriali (ACGIH) ha imposto un valore limite di soglia (TLV) di 2 ppm (5,9 mg/m³).

2.2.2 Esposizione acuta

L'acido acrilico produce effetti tossici principalmente sul sito di contatto: lesioni nasali se inalato, lesioni cutanee per contatto ed effetti gastrointestinali se ingerito. Il contatto con l'acido acrilico può causare gravi ustioni. L'esposizione a nebbie o vapori a livelli superiori ai limiti di esposizione

consigliati può provocare irritazione e lesioni agli occhi, al naso o ai polmoni. L'entità del danno dipende dal grado di esposizione.

2.2.3 Esposizione cronica

Nel complesso, gli studi a lungo termine e gli studi sugli effetti genetici e riproduttivi indicano che l'acido acrilico non costituisce una minaccia geno-tossica o cancerogena.

2.3 Instabilità e reattività

2.3.1 Polimerizzazione

La polimerizzazione dell'acido acrilico può essere molto violenta, in quanto implica un violento e rapido aumento di temperatura e di pressione, che può facilmente portare al raggiungimento delle condizioni di autoignizione. L'acido acrilico, propriamente inibito, è normalmente stabile per circa un anno dalla data di produzione (se stoccato e mantenuto in condizioni ottimali). La sua stabilità è fortemente influenzata dalla temperatura, dalla concentrazione di inibitore e dalla concentrazione di ossigeno disciolto. L'acido acrilico disponibile sul mercato è stabilizzato con 180-220 ppm di idrochinone monometil etere (MEHQ), che prolunga la vita del composto. Tuttavia la sua stabilità rimane esponenzialmente ridotta dagli aumenti di temperatura e dalla variazione della concentrazione di ossigeno, strettamente necessaria per l'attivazione dell'inibitore. Un'ulteriore causa di polimerizzazione spontanea potrebbe essere dovuta ad un congelamento non uniforme, in quanto quest'ultimo porterebbe alla formazione di una fase liquida ricca in MEHQ e una fase solida povera in MEHQ, la quale in carenza di inibitore risulterebbe molto instabile e quindi propensa a polimerizzare.

2.3.2 Effetto dell'acqua

L'acqua deionizzata viene talvolta aggiunta all'acido acrilico per ridurre il suo punto di congelamento. Metalli o minerali tipicamente disciolti in acqua di processo possono ridurre sostanzialmente la stabilità dell'acido acrilico e devono essere evitati. Anche con l'uso di acqua deionizzata i tassi di dimerizzazione aumentano e la stabilità dell'acrilico è ridotta in modo significativo. L'acqua riduce la solubilità dell'ossigeno, necessaria per l'inibizione. L'acido acrilico diluito è meno stabile e si deteriora molto più velocemente dell'acido acrilico non diluito.

2.3.3 Corrosività

L'acido acrilico è corrosivo per molti metalli come il *carbon steel*, il rame, l'argento e l'ottone; per questo motivo le apparecchiature per la produzione e per il trasporto vengono realizzate in acciaio inossidabile 304 e 316.

2.3.4 Considerazioni ambientali

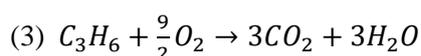
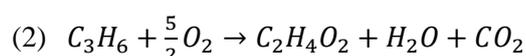
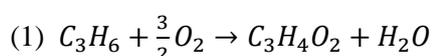
L'acido acrilico a causa della sua elevata reattività non è generalmente persistente nell'ambiente, ma si disperde attraverso una combinazione di meccanismi di biodegradazione, ossidazione e vaporizzazione.

2.4 Schema d'impianto del processo di produzione dell'acido acrilico via ossidazione catalitica del propilene

2.4.1 Introduzione

La principale via per la produzione dell'acido acrilico a livello mondiale è l'ossidazione catalitica del propilene, il resto della produzione è invece ottenuto tramite deidratazione/ossidazione del glicerolo o carbonilazione dell'ossido di etilene. In questo elaborato si analizzerà la via principale di produzione e, più precisamente, si descriveranno separatamente la parte reattiva, proveniente da Luyben (2016), e la sezione di separazione proveniente da *Suo et al.* (2015). L'unione di due sezioni provenienti da diversi articoli è stata possibile in quanto non è presente alcun ricircolo che mette in comunicazione le due parti. Queste ultime potrebbero quindi essere trattate anche indipendentemente.

Il set di reazioni, come riportato in Luyben (2016), coinvolge una reazione desiderata (1) e due reazioni indesiderate (2) e (3).



La reazione (1) porta alla formazione del prodotto voluto, ossia l'acido acrilico, mentre le reazioni (2) e (3) producono rispettivamente acido acetico e anidride carbonica. L'acido acetico ha un proprio mercato e può essere quindi venduto (anche se ad un minor prezzo rispetto all'acido acrilico), l'anidride carbonica comporta invece delle perdite in propilene e problemi di tipo

ambientale (risulterà per cui molto importante il suo abbattimento). Tutte queste reazioni sono fortemente esotermiche e sono caratterizzate da un'elevata energia di attivazione. Ciò comporta un'elevata sensibilità alla temperatura di esercizio del reattore e, più in particolare, si può notare come la reazione (1) abbia un'energia di attivazione minore rispetto alle reazioni (2) e (3) e risulti quindi più favorita alle basse temperature (Tabella 2.1). In prima analisi si può constatare come, per mantenere elevato il valore della selettività in acido acrilico, si dovrebbe condurre il processo a basse temperature. Tutto ciò porterebbe tuttavia ad un rallentamento delle cinetiche di reazione e di conseguenza ad un calo di conversione. In conclusione, si dovrà trovare un compromesso tra conversione e selettività, il quale massimizzerà il guadagno economico. Riguardo alle cinetiche di reazione tutte le reazioni coinvolte sono assunte come irreversibili del primo ordine, sia per quanto riguarda la pressione parziale del propilene, sia per quanto riguarda la pressione parziale dell'ossigeno. Viene riportata in seguito la tabella contenente i parametri cinetici e le velocità di reazione scritte in forma di *Power Law* (Tabella 2.1).

Tabella 2.1: Parametri cinetici.

Reazione	k	E_{att} [kcal/kmol]	Velocità di reazione [kmol/m³/s/Pa²]
1	$4.4167E - 5$	15,000	$k \exp\left[\frac{E_{att}}{RT}\right] p_{C_3H_6} p_{O_2}$
2	$2.4528E - 4$	20,000	$k \exp\left[\frac{E_{att}}{RT}\right] p_{C_3H_6} p_{O_2}$
3	$5.0278E - 2$	25,000	$k \exp\left[\frac{E_{att}}{RT}\right] p_{C_3H_6} p_{O_2}$

2.4.2 Parte reattiva

La parte reattiva riportata in seguito (Figura 2.3) è fornita da Luyben (2016) ed è composta da diverse unità: due compressor con raffreddamento intermedio e un reattore continuo a miscelazione perfetta CSTR con scambiatore di calore interno. Come affermato in precedenza le reazioni sono fortemente esotermiche e ciò influenzerà notevolmente la progettazione ed il controllo del reattore dal punto di vista termico. La rimozione del calore di reazione avviene tramite uno scambiatore di calore interno al reattore e tramite l'invio di una corrente di vapore al CSTR usata come diluente termico. Per quanto riguarda il dimensionamento dell'area dello scambiatore sarà di fondamentale importanza la differenza tra la temperatura di esercizio del reattore e la temperatura del fluido di raffreddamento. Il coefficiente di scambio globale ($U =$

$0.28 \text{ kW/m}^2/\text{K}$) è fornito da Luyben (2016). L'aria in ingresso deve essere compressa a 4.3 bar , di conseguenza viene impiegato un compressore a due *stage* con raffreddamento intermedio, al fine di migliorare l'efficienza di compressione. Il reattore CSTR è di forma cilindrica con un rapporto ottimale tra altezza e diametro uguale a due. Per quanto riguarda la sicurezza, dato che all'interno del reattore si ha la presenza di un combustibile e di un comburente, è di fondamentale importanza l'analisi dei limiti di infiammabilità di propilene in aria, in modo tale da evitare la formazione di miscele esplosive. Per questo motivo la concentrazione di ossigeno all'interno del reattore viene mantenuta al di sotto del $5 \text{ mol}\%$.

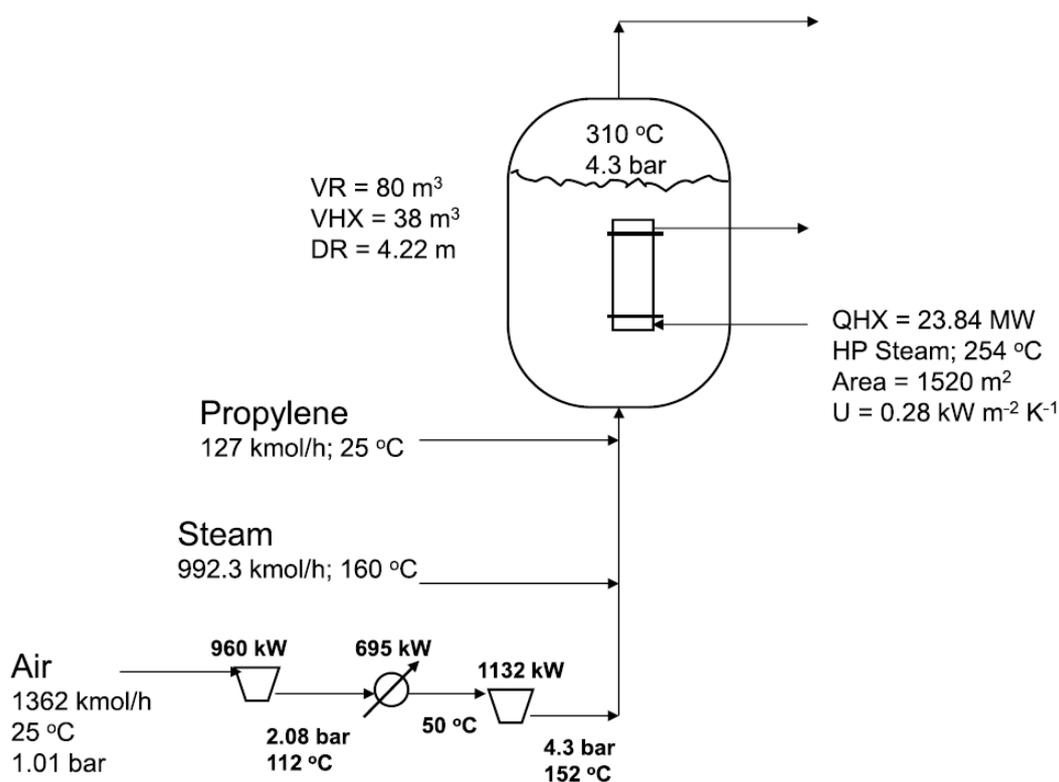


Figura 2.3: Parte reattiva (Luyben, 2016).

2.4.3 Sezione di separazione

La sezione di separazione (Figura 2.5) è fornita da Suo *et al.* (2015) ed è composta da diverse unità: un flash, una colonna di assorbimento e due colonne di distillazione (di cui una azeotropica). La corrente in uscita dal reattore CSTR, previo raffreddamento a 70 °C al fine di evitare ulteriori reazioni di ossidazione, viene inviata ad un'unità di flash che opera a 70 °C e 2 bar . I gas provenienti dal flash vengono inviati ad una colonna di assorbimento, nella quale l'AA e l'HAc sono recuperati grazie alla fase acquosa proveniente dal *decanter* della colonna di distillazione

azeotropica (i gas uscenti dalla colonna di assorbimento sono composti da azoto, ossigeno, acqua e piccole tracce di propilene). Le correnti liquide provenienti dal fondo del flash e della colonna di assorbimento vengono poi alimentate ad una colonna di distillazione azeotropica, la cui funzione è quella di separare l'acqua dall'acido acrilico e dall'acido acetico, grazie alla formazione di un azeotropo acqua-toluene usando toluene come *entrainer* (Figura 2.4). Il vapore in uscita dalla testa della colonna azeotropica è condensato e inviato ad un *decanter*, nel quale si favorisce la formazione di una fase organica e di una fase acquosa. La fase organica viene ricircolata alla colonna di distillazione azeotropica, mentre la fase acquosa è inviata alla colonna di assorbimento per recuperare l'AA e l'HAc. La colonna azeotropica lavora al condensatore a 0.265 bar e la temperatura di testa è di 50.52 °C, questo consente l'utilizzo di acqua a temperatura ambiente come fluido di raffreddamento all'interno del condensatore e permette di abbassare notevolmente la temperatura di ebollizione del AA al fine di evitare la polimerizzazione (Suo *et al.*, 2015). La colonna è costituita da soli 14 piatti, questo perché è molto importante che la temperatura di fondo colonna non superi 110 °C onde evitare la reazione di polimerizzazione dell'AA. Considerando perdite di carico per piatto di 0.006895 bar, utilizzando più stage, la temperatura di fondo supererebbe questo limite (Suo *et al.*, 2015). I prodotti provenienti dal fondo della colonna azeotropica sono inviati ad una seconda colonna di distillazione, la cui funzione è quella di separare acido acrilico e acido acetico. Questa seconda colonna è costituita da 34 piatti, opera a 0.1 bar e la temperatura del condensatore è di 55 °C, il che permette di utilizzare ancora una volta acqua come liquido di raffreddamento. La temperatura di fondo colonna è 108.2 °C, quindi la massima temperatura di 110 °C non risulta oltrepassata nemmeno in questo caso.

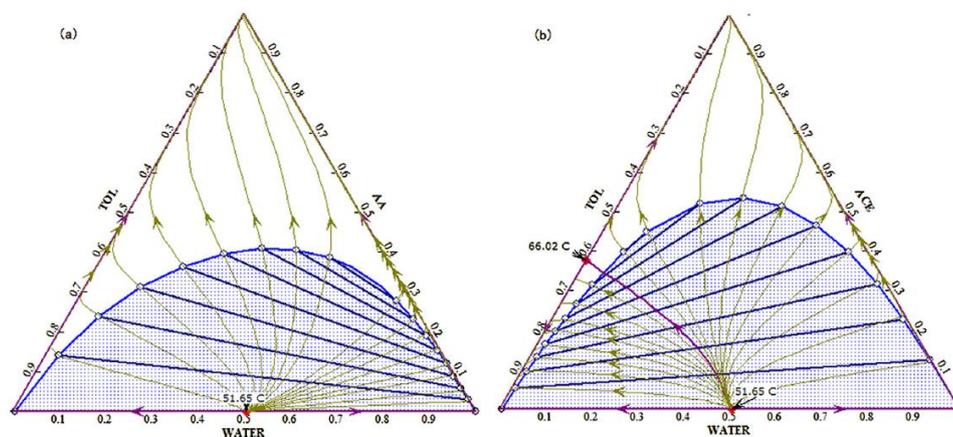


Figura 2.4: Diagramma ternario (a) AA-acqua-toluene e (b) HAc-acqua-toluene a 0.265 bar (Suo *et al.*, 2015).

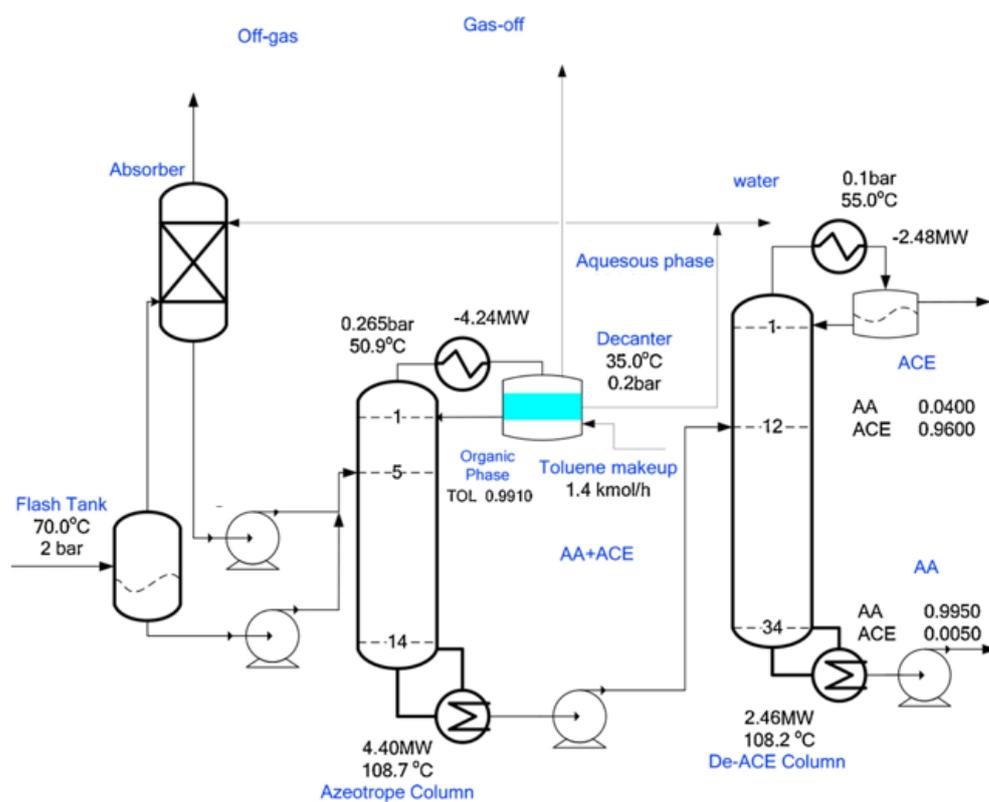


Figura 2.5: Sezione di separazione (Suo et al., 2015).

Capitolo 3

Cenni teorici sul Conceptual Design, algoritmo di ottimizzazione e raccolta dati

Nella prima parte del presente Capitolo verranno esposti i fondamenti su cui si basa il metodo del CD. Successivamente verranno presentati i metodi per la risoluzione del problema di ottimizzazione e per la raccolta dati. Per quanto riguarda la risoluzione del problema di ottimizzazione si potrà osservare la presenza di due diversi percorsi: l'utilizzo di algoritmi forniti da Mathematica® o l'implemento di metodi euristici. La raccolta dati utilizza invece un collegamento opportuno tra UniSim® Design Suite e Mathematica®.

3.1 Cenni teorici sul Conceptual Design

L'approccio alla progettazione di un processo, come già riportato nel Capitolo 1, si basa su un metodo sistematico proposto da Douglas nel 1988 con il termine "Conceptual Design", che ha come fine la massimizzazione del potenziale economico (EP) dell'impianto in esame. La metodologia si sviluppa su 5 livelli, man mano più dettagliati, a cui competono scelte progettuali specifiche:

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

3.1.1 Livello 1: processo batch o continuo

Il primo livello prevede la scelta 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 acido acrilico di 143 kmol/h (pari a circa 10 t/h) e un tempo di esercizio di impianto di 8760 h/y (Luyben, 2016),

si ottiene una produzione annua massiva di circa 90 000 t/y, quindi nettamente superiore al limite suggerito per l'utilizzo di un processo continuo.

3.1.2 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:

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

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

3.1.3 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:

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

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 acido acrilico pari a 10 anni, ossia 120 mesi.

3.1.4 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.

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

Attraverso il calcolo dell'EP4 è possibile introdurre il concetto di potenziale economico di quarto livello 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.

$$EP4^{Cum.} = \sum_{t=1}^N EP4_t$$

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 :

$$EP4^{Cum.} = EP4 \times N$$

3.1.5 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 *utilities* 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:

$$EP5 = EP4 - \left[(OPEX)_{Scambiatori} + \frac{(CAPEX)_{Scambiatori}}{vita\ economica} \right]$$

3.2 Algoritmi

3.2.1 Cenni teorici sui metodi di ottimizzazione

I problemi di ottimizzazione di un processo chimico sono solitamente talmente complessi da non poter essere risolvibili per via analitica. Tale complessità è causata sia dall'elevato numero di variabili e di vincoli che definiscono la dimensione del problema, sia dalla eventuale presenza di termini non lineari (tipici dei problemi dell'ingegneria chimica) all'interno della funzione obiettivo e/o dei vincoli assegnati. Per quanto riguarda i problemi di ottimizzazione multidimensionale, essi sono caratterizzati da una funzione obiettivo e da vincoli di uguaglianza e disequaglianza dipendenti da un vettore x di gradi di libertà:

$$\begin{cases} \text{Min}_x f(x) \\ h(x) = 0 \\ g(x) \leq 0 \end{cases}$$

Le condizioni di uguaglianza h e disequaglianza g possono essere lineari o 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 (Barzaghi e Conte, 2015). Come quanto riportato in Manca (2016), possono essere distinte tre differenti categorie di metodi che si differenziano nell'uso della derivata della funzione obiettivo durante la ricerca del minimo:

- metodi euristici: non utilizzano alcuna derivata della funzione e proprio per questo sono i metodi più robusti (non soffrono di eventuali discontinuità della funzione obiettivo)
- metodi del primo ordine: utilizzano la derivata prima della funzione obiettivo
- metodi del secondo ordine: sfruttano la derivata seconda della funzione obiettivo

3.2.2 Metodi di ottimizzazione

Nella presente sezione si svolgerà un'analisi dei principali metodi di ottimizzazione. La scelta del metodo più idoneo per l'ottimizzazione dell'impianto è assolutamente cruciale, in quanto l'obiettivo principale è ottenere la massima redditività. Un secondo criterio che influenza la scelta del metodo di ottimizzazione si basa sulla necessità di un algoritmo stabile e rapido. Questo in quanto, nei capitoli successivi si studieranno un elevato numero di scenari

La scelta del miglior metodo di ottimizzazione per questi scopi tiene quindi conto di due aspetti principali:

- la capacità del metodo di ottimizzazione di convergere, indipendentemente dal valore di primo tentativo
- il tempo richiesto per raggiungere la soluzione

3.2.3 Esempi di funzioni di ottimizzazione di *Mathematica*[®]

Nel presente sottoparagrafo verranno riportate le tre funzioni maggiormente utilizzate in *Mathematica*[®] per una tipica routine di minimizzazione della funzione obiettivo: *NMinimize*, *Minimize*, *FindMinimum* (lo stesso discorso può essere applicato anche in un caso di massimizzazione della funzione obiettivo utilizzando *NMaximize*, *Maximize*, *FindMaximum*). La differenza principale tra queste funzioni consiste nel fatto che *NMinimize* e *Minimize* non utilizzano valori di primo tentativo, a differenza di *FindMinimum*. Per quanto riguarda quest'ultimo la scelta del valore di primo tentativo è invece cruciale, in quanto da essa dipende la convergenza del problema. Per determinare l'ottimo globale (rispettivamente il più piccolo e il più grande dei minimi e dei massimi locali, posto che esistano) si possono utilizzare le funzioni *Minimize* e *NMinimize*. *Minimize* riesce a trovare la soluzione esatta per via analitica, tuttavia gli algoritmi utilizzati hanno una complessità molto alta e sono quindi adatti solo per problemi con un piccolo numero di variabili. *NMinimize* trova invece una soluzione approssimata ed è quindi più adatto per trattare problemi di dimensioni più grandi.

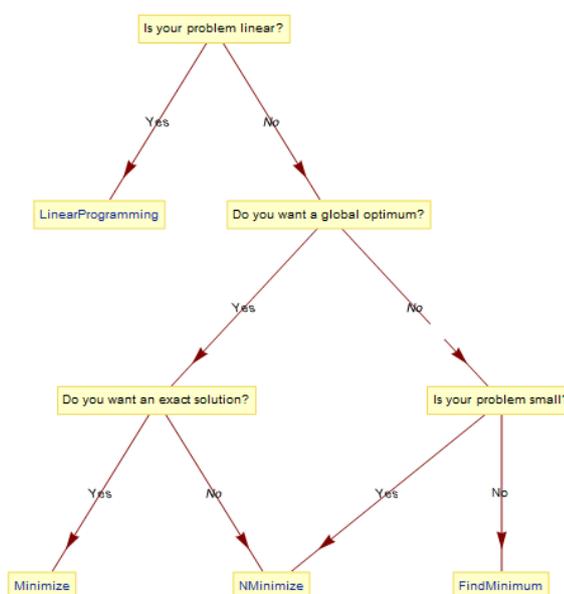


Figura 3.1: Schema decisionale ad albero (*Mathematica*, 2017).

Quando *NMinimize* non è in grado di ottimizzare una funzione, è possibile tentare di trovare i suoi ottimi locali singolarmente, utilizzando la funzione *FindMinimum*. Questa funzione utilizza un metodo iterativo che parte da un valore di primo tentativo e tenta di convergere verso un ottimo locale. Se si utilizza *FindMinimum* per minimizzare una funzione e si confronta il risultato con quello ottenuto tramite *NMinimize*, è possibile notare una differenza tra i due. Questo fatto può essere dovuto sia alla scelta di un punto iniziale sufficientemente lontano dal massimo globale, sia al carattere oscillatorio della funzione considerata.

3.2.4 Metodi euristici

Invece di utilizzare un algoritmo di ottimizzazione è possibile utilizzare un metodo euristico. Alcuni esempi di metodi euristici sono il Montecarlo, il metodo esaustivo a griglia e quello a ricerca univariata. In particolare, il metodo a griglia, consiste nella suddivisione del dominio dei gradi di libertà in una griglia multidimensionale e nella valutazione della funzione obiettivo in ogni suo punto, corrispondente ad una ben precisa configurazione di impianto. Si tratta di un metodo esaustivo ed affidabile, ma è pesante e permette solamente di conoscere il valore della funzione obiettivo in un numero finito di punti, ovvero i punti della griglia. D'altro canto non è necessario che questa griglia sia uniforme, ma può essere infittita ove si pensi esserci il massimo o il minimo della funzione, in modo tale da ottenere una soluzione più accurata e allo stesso tempo non appesantire troppo il problema dal punto di vista computazionale. Il grande vantaggio del metodo a griglia è che, calcolando il valore della funzione obiettivo in ogni punto, non si rischia di incorrere in soluzioni locali.

Per condurre tale ottimizzazione attraverso questo metodo sono possibili due differenti approcci, uno diretto ed uno indiretto. Secondo l'approccio diretto si genera uno scenario predittivo per tutti i prezzi delle *commodities*. Tale scenario è poi mantenuto costante ed utilizzato come dato di input per determinare le variabili progettuali ed operative ottimali attraverso il metodo a griglia. Questa procedura è poi estesa a tutti gli *N* scenari economici futuri al fine di ottenere un set di diverse configurazioni ottimali. L'approccio indiretto, invece, utilizza prima di tutto il metodo esaustivo a griglia per simulare tutte le variabili operative e progettuali e, solo successivamente, impiega queste ultime per calcolare la funzione obiettivo (dipendente dalla volatilità dei prezzi). 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 (Barzaghi e Conte, 2015).

3.2.5 Metodo utilizzato

Come riportato in Buscemi e Pagnoncelli (2016), il metodo a griglia risulta più efficiente e rapido rispetto ad una routine di ottimizzazione quando si utilizza un elevato numero di scenari. Questo perché, anche se a prima vista il calcolo della griglia richiede più tempo rispetto all'utilizzo di un ottimizzatore disponibile in Mathematica (giorni vs. ore), quando la griglia è completa la situazione si ribalta (il calcolo di ogni scenario è molto più veloce utilizzando il metodo a griglia piuttosto che gli algoritmi di Mathematica). Questo vantaggio diventa sempre più rilevante all'aumentare del numero di scenari economici e per questo motivo, nel presente elaborato, sarà impiegato un metodo di questo tipo e più precisamente un metodo a griglia indiretto. Quest'ultimo, come già riportato in precedenza, utilizza prima di tutto il metodo esaustivo a griglia per simulare tutte le variabili operative e progettuali e, solo successivamente, impiega queste ultime per calcolare la funzione obiettivo. L'utilizzo del metodo a griglia indiretto, oltre a diminuire i tempi di calcolo, permette di superare alcuni dei problemi di convergenza del simulatore di processo, questo è dovuto al fatto che la direzione di analisi è univoca, ovvero si procede sempre nella stessa direzione e con un passo di discretizzazione dei gradi di libertà molto piccolo. Tutto ciò facilita la convergenza del simulatore, a differenza di una routine di ottimizzazione che, soprattutto in fase iniziale, va ad analizzare in sequenza punti con valori molto distanti tra loro (*i.e.* passare direttamente da 350 kmol/h a 500 kmol/h di portata di vapore in ingresso al reattore) portando così ad una destabilizzazione del simulatore. La griglia di calcolo utilizzata è riportata in Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Griglia di calcolo.

	Minimo	Massimo	Ampiezza intervallo	N° intervalli
Volume reattore[m ³]	600	1600	20	51
Portata di vapore [kmol/h]	350	500	30	6
Temperatura di esercizio [°C]	186	206	1	21

3.3 Raccolta dati

Le configurazioni di impianto, ovvero i diversi punti della griglia, sono state simulate attraverso l'utilizzo di *UniSim® Design Suite*. Le variabili di *output* fornite da quest'ultimo sono state poi opportunamente salvate in *Mathematica®* attraverso un collegamento tra i due programmi

realizzato via NETLink. Quest'ultima è una funzione che integra il linguaggio *Wolfram* (proprio di *Mathematica*®) con l'ambiente di *Microsoft*® *Windows*. Il collegamento è biunivoco, quindi *Mathematica*® può sia leggere che scrivere variabili in *UniSim*®, come si può vedere nella Figura 3.2. Un estratto del codice utilizzato può essere trovato nell'Appendice B.

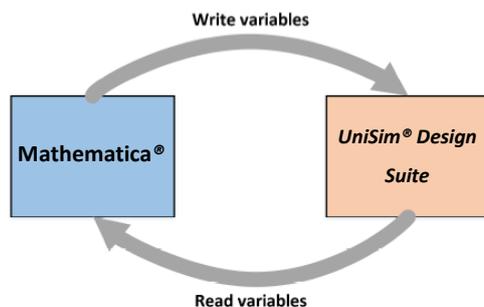


Figura 3.2: Schema biunivoco del collegamento Mathematica®- UniSim®.

Capitolo 4

Scelta delle variabili di ottimizzazione ed applicazione del Conceptual Design

Nella prima parte del presente Capitolo verranno selezionate e descritte le variabili di ottimizzazione (GdL) e successivamente ne sarà esaminata l'influenza sulla progettazione dell'impianto in esame. Dato che, ciascuno dei GdL, influenza l'impianto sia da un punto di vista del processo sia da un punto di vista economico, nella seconda parte del Capitolo si analizzerà a grandi linee l'applicazione del metodo del Conceptual Design, per poi passare alla trattazione dettagliata dei suoi sviluppi nel Capitolo successivo (DCD e PCD).

4.1 Scelta e descrizione delle variabili di ottimizzazione

Il processo di produzione dell'acido acrilico via ossidazione catalitica del propilene è caratterizzato da cinque possibili gradi di libertà, che rappresentano le principali variabili operative e progettuali all'interno di un impianto chimico:

- Temperatura di esercizio del reattore
- Portata di vapore in ingresso al reattore
- Volume del reattore
- Pressione di esercizio del reattore
- Rapporto di *splitting*

Come già affermato in precedenza, l'obiettivo del presente elaborato non è l'ottimizzazione dettagliata dell'impianto in esame, bensì la valutazione dell'influenza della volatilità di mercato sulla progettazione di quest'ultimo. Le variabili di ottimizzazione utilizzate saranno quindi solamente tre delle cinque possibili e più specificatamente le prime tre, come riportato in Luyben (2016). Analizzando le variabili scelte è possibile notare che:

- il volume del reattore è una variabile di progettazione ed è fissa per tutta la durata di esercizio dell'impianto (a meno che il reattore non venga rinnovato o sostituito)
- il flusso di vapore in ingresso al reattore e la temperatura di esercizio del reattore sono variabili operative e possono essere modificate mentre l'impianto è in funzione

Variando *on-line* queste ultime è possibile operare un'ottimizzazione in tempo reale dopo la progettazione dell'impianto, al fine di aumentare ulteriormente la redditività dell'impianto durante il suo funzionamento. Questo aspetto non è stato però considerato nel presente lavoro di tesi.

4.2 Effetto delle variabili di ottimizzazione

4.2.1 Descrizione della simulazione di processo

Lo studio dell'effetto delle variabili di ottimizzazione è stato implementato attraverso il programma di simulazione *UniSim® Design Suite*. Per quanto riguarda la termodinamica si è utilizzata l'equazione di stato UNIQUAC, come suggerito da Luyben (2016), aggiungendo una correzione di tipo Peng-Robinson, in quanto adatta ai composti presenti nelle condizioni di temperatura e pressione simulate. Il processo presentato in Figura 4.2 mostra l'unione della parte reattiva e della sezione di separazione precedentemente introdotte in Figura 2.3 e Figura 2.4, a cui sono però state applicate alcune piccole variazioni. Innanzitutto, all'interno del PFD è possibile evidenziare la presenza di due operatori *Adjust*. Questi ultimi sono operatori basati su metodo iterativo e sono adoperati qualora si voglia che *UniSim®* modifichi il valore di una determinata variabile (*Adjusted Variable*) fino a quando la variabile di destinazione (*Target Variable*) non assume il valore definito dall'utente (*Specified Target Value*). In questa simulazione l'ADJ-1 è stato introdotto con la finalità di modificare la portata di aria in ingresso affinché all'interno del reattore fosse mantenuta una concentrazione di ossigeno uguale al 5 mol% (per i motivi già evidenziati nel sottoparagrafo 2.4.2). l'ADJ-2 è invece stato inserito al fine di ottenere una produzione annua di circa 90 000 tonnellate di AA al 99,95% di purezza, modificando la portata in ingresso di propilene. Più precisamente si è scelto un valore di produzione di 143 kmol/h applicato su 8760 h/y (Luyben,2016). La scelta di tale valore di produzione annua è stata effettuata tenendo conto dei valori caratteristici per un piccolo/medio impianto situato in Europa, come mostrato in Figura 4.1. In Figura 4.2 è inoltre possibile notare, all'interno della sezione di separazione, la presenza di due operatori *Recycle* e più precisamente uno per il ricircolo della fase organica uscente dal *decanter* ed uno per il ricircolo della fase acquosa, sempre proveniente da quest'ultimo. Questi operatori, così come gli operatori *Adjust*, agiscono attraverso un metodo iterativo, è inoltre possibile facilitarne la convergenza attraverso il settaggio una tolleranza tra il flusso in entrata ed il flusso in uscita dall'operatore.

EUROPEAN ACRYLIC ACID CAPACITY '000 TONNES/YEAR		
Company	Location	Capacity
BASF	Ludwigshafen, Germany	270
	Antwerp, Belgium	160
StoHaas Monomer	Marl, Germany	265
Arkema	Carling, France	250
Dow Chemical	Bohlen, Germany	80
Momentive	Sokolov, Czech Republic	55
Sibur	Dzerzhinsk, Russia	25
Source: ICIS		

Figura 4.1: Capacità di produzione di alcuni impianti europei (ICIS, 2012).

Per quanto riguarda la parte reattiva, in Luyben (2016) il reattore utilizzato era un *Aspen Radial CSTR* con scambiatore di calore interno, ma a causa della non disponibilità in *UniSim® Design Suite* di questa tipologia di reattore, si è deciso di utilizzare un semplice CSTR e di associargli uno scambiatore esterno (riquadro rosso in Figura 4.2) all'interno del quale viene prodotto vapore a bassa pressione (160 °C e 6 bar). Sempre in Figura 4.2 e, più precisamente, nella colonna di distillazione azeotropica (*AZEOTROPIC COLUMN*), è possibile evidenziare la presenza di un prelievo laterale (*LATERAL*). Quest'ultimo è in realtà un prelievo fittizio (la sua portata è infatti uguale a zero) ed è stato inserito e programmato attraverso l'*auto-water-drawn* al fine di facilitare la convergenza della colonna, questo in quanto la presenza di una notevole quantità di H_2O portava ad una serie di instabilità nel calcolo. Infine, per quanto riguarda l'*entrainer*, si è utilizzata una portata di toluene pari a 1.4 kmol/h come specificato da Suo *et al.* (2015).

4.2.2 Effetto della temperatura di esercizio del reattore

Il primo effetto che si deve considerare è che, l'aumento della temperatura di esercizio del reattore, porta ad una diminuzione della selettività in acido acrilico (Figura 4.3a). Analizzando il set di reazioni si può notare, come già affermato nel sottoparagrafo 2.4.1, che le reazioni sono fortemente esotermiche e sono caratterizzate da un'elevata energia di attivazione. Ciò comporta un'elevata sensibilità alla temperatura e, più in particolare, si può notare come la reazione desiderata abbia un'energia di attivazione minore rispetto alle reazioni indesiderate e risulti quindi più favorita alle basse temperature. Si cercherà quindi di condurre il processo a temperature relativamente basse al fine di avere una selettività elevata, cercando comunque di mantenere dei buoni valori di velocità di reazione.

Un secondo effetto, osservabile in Figura 4.3b, è quello che lega la temperatura di esercizio al volume del reattore. Dal grafico si evidenzia come, all'aumentare della temperatura di esercizio, il volume del reattore diminuisca più che linearmente a causa dell'aumento delle cinetiche in gioco (in accordo con la legge di Arrhenius). Saranno quindi necessari volumi sempre più piccoli, all'aumentare della temperatura, per ottenere la conversione di propilene fissata.

Al fine di analizzare questi due primi effetti è stato necessario fissare la conversione del propilene attraverso un operatore *Adjust*. Più precisamente, si è utilizzata la conversione di propilene come *Target Variable*, fissata al 98%, mentre il volume del reattore come la variabile manipolata (*Adjusted Variable*).

Un terzo effetto si può constatare in Figura 4.3c, in cui è possibile osservare come, ad un aumento della temperatura di esercizio del reattore, corrisponda un decremento dell'area effettiva dello scambiatore di calore. Tale andamento è dovuto al fatto che, l'aumento di temperatura, porta ad un incremento del $\Delta T_{scambio}$ (differenza di temperatura tra lato reattore e lato fluido di raffreddamento). A parità di calore di reazione generato l'area dello scambiatore risulterà quindi più piccola, in accordo con la seguente legge di scambio:

$$Q = U * A * \Delta T_{lm}$$

Per quanto riguarda il grafico in Figura 4.3d, è possibile notare un andamento a minimo del costo del propilene. Il punto di minimo rappresenta le condizioni operative in cui selettività e cinetica risultano perfettamente bilanciate.

In Figura 4.3e e Figura 4.3f vengono riportati rispettivamente gli andamenti dei CAPEX e del profitto in funzione della temperatura di esercizio. Per quanto riguarda il primo grafico è possibile

Effetto della variabilità di mercato sulla progettazione di un impianto industriale

osservare come l'incremento della temperatura porti ad un decremento dei costi fissi. Tale tendenza è dovuta al fatto che la temperatura di esercizio influenza sia il volume del reattore che l'area dello scambiatore. Più dettagliatamente, aumentando la temperatura, saranno necessari volumi di reazione più piccoli (costi per il vessel e il catalizzatore più bassi) e un'area di scambio inferiore (costi per lo scambiatore ridotti).

Nel secondo grafico è possibile evidenziare la presenza di un andamento a massimo, dovuto al bilanciamento tra due aspetti opposti tra loro. Da un lato, infatti, all'aumentare della temperatura si ha un decremento dei costi fissi totali (CAPEX), dall'altro invece all'aumentare della temperatura si ha un decremento della selettività in acido acrilico che comporta quindi, al fine di ottenere la produzione fissata, un sensibile aumento della portata di propilene in ingresso e quindi un aumento dei costi variabili (OPEX).

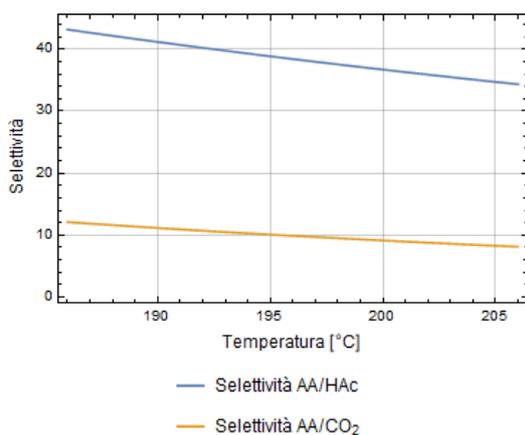


Figura 4.3a: Effetto della temperatura sulla selettività in acido acrilico.

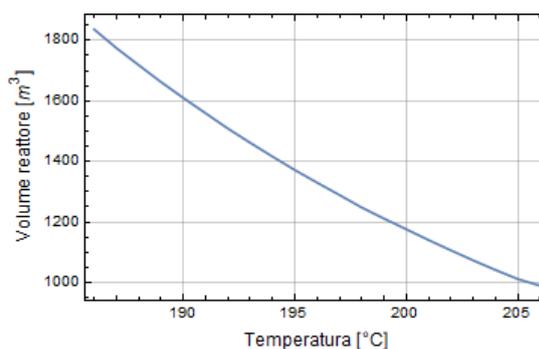


Figura 4.3b: Effetto della temperatura sul volume del reattore.

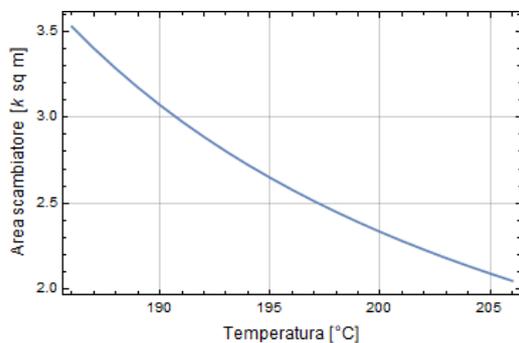


Figura 4.3c: Effetto della temperatura sull'area dello scambiatore.

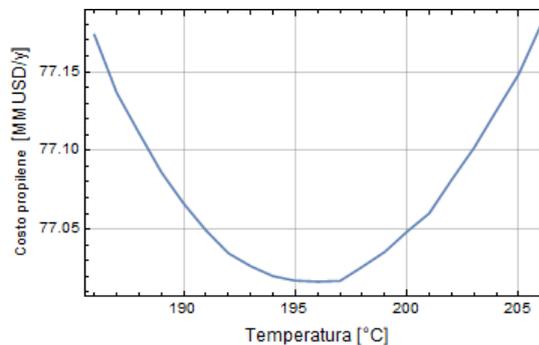


Figura 4.3d: Effetto della temperatura sulla portata di propilene.

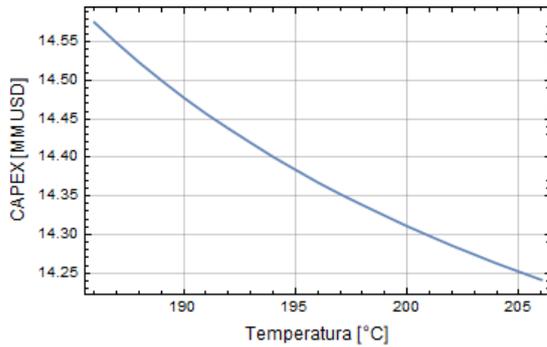


Figura 4.3e: Effetto della temperatura sui costi di investimento (CAPEX).

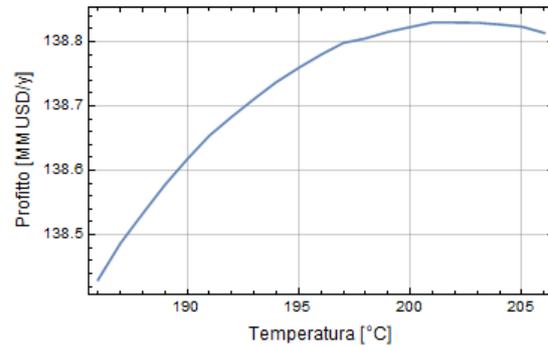


Figura 4.3f: Effetto della temperatura sul profitto.

4.2.3 Effetto del volume del reattore

Dal grafico in Figura 4.4a, è possibile notare come, all'aumentare del volume, il costo del propilene diminuisca. Questo è dovuto al fatto che, essendo i tempi di residenza maggiori, è possibile operare a temperature più basse (selettività maggiore in AA) e quindi con una minore portata di propilene, al fine di ottenere la produzione fissata. In Figura 4.4b, si evidenzia come all'aumentare del volume del reattore aumentino anche i costi fissi. Questo andamento è dovuto alla presenza di una relazione di tipo proporzionale tra le due variabili (il costo del reattore rientra all'interno della categoria dei CAPEX). Dal grafico in Figura 4.4c si può invece notare un andamento a massimo dovuto al bilanciamento tra due aspetti opposti tra loro. Da un lato all'aumentare del volume del reattore aumentano i costi di investimento (Figura 4.4b), dall'altro diminuiscono i costi variabili (Figura 4.4a).

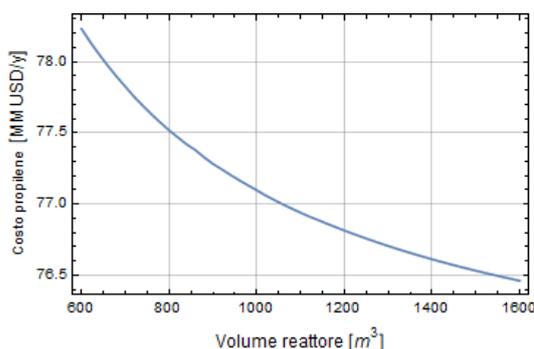


Figura 4.4a: Effetto del volume sul costo del propilene.

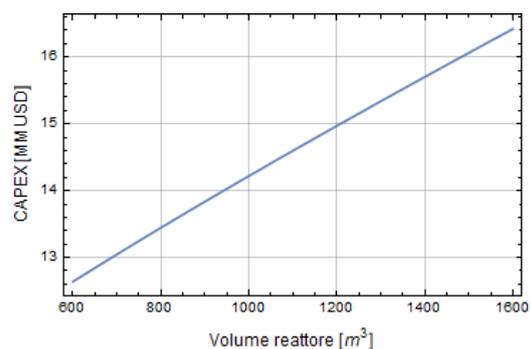


Figura 4.4b: Effetto del volume sui costi di investimento (CAPEX).

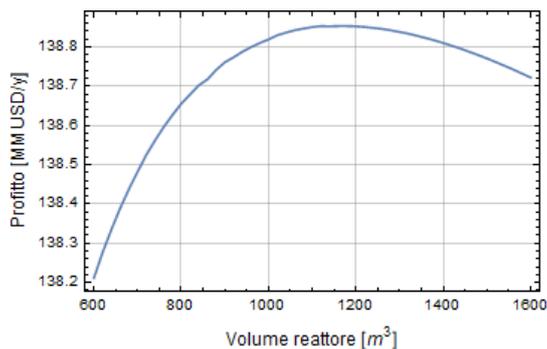


Figura 4.4c: Effetto del volume sul profitto.

4.2.4 Effetto della portata di vapore in ingresso al reattore

Nel grafico in Figura 4.5a è possibile notare come, all’aumentare della portata di vapore in ingresso al reattore, aumenti anche la dimensione di quest’ultimo. Questo effetto è dovuto al fatto che una maggiore quantità di vapore comporta una maggiore diluizione del sistema e quindi un calo della velocità di reazione (proporzionale alle pressioni parziali dei reagenti). Tutto ciò comporta, a parità di produzione, l’utilizzo di volumi di reazione maggiori. Per quanto riguarda il grafico in Figura 4.5b, possiamo osservare come l’andamento è in accordo con quanto riportato nel grafico in Figura 4.5a. Nei grafici in Figura 4.5c e Figura 4.5d è possibile constatare come gli OPEX abbiano un andamento opposto per quanto riguarda la parte reattiva e la sezione di separazione. Il tutto si traduce con un andamento a massimo del profitto, riportato in Figura 4.5e.

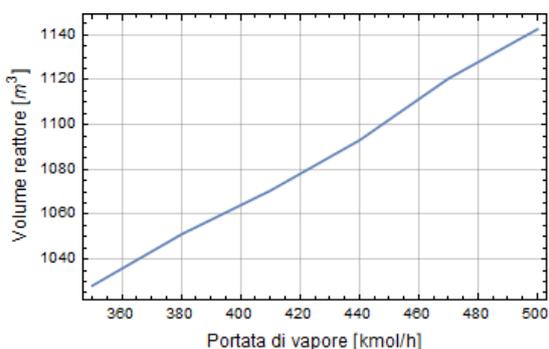


Figura 4.5a: Effetto della portata di vapore sul volume del reattore.

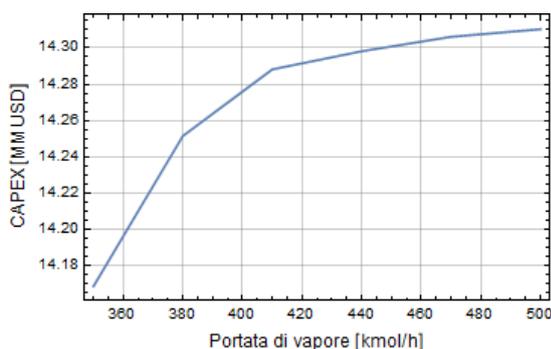


Figura 4.5b: Effetto della portata di vapore sui costi di investimento (CAPEX).

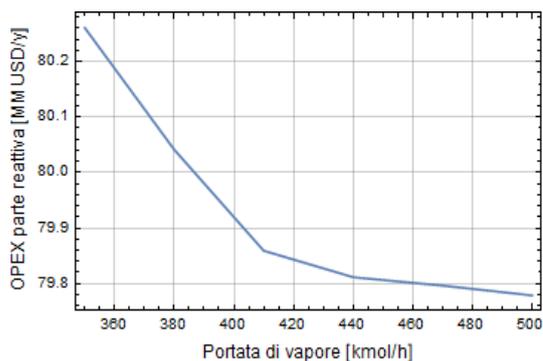


Figura 4.5c: Effetto della portata di vapore sui costi variabili della parte reattiva.

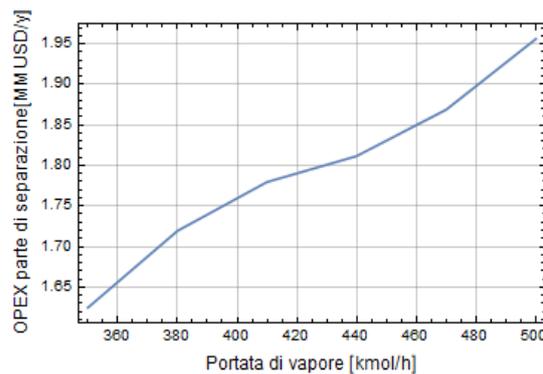


Figura 4.5d: Effetto della portata di vapore sui costi variabili della sezione di separazione.

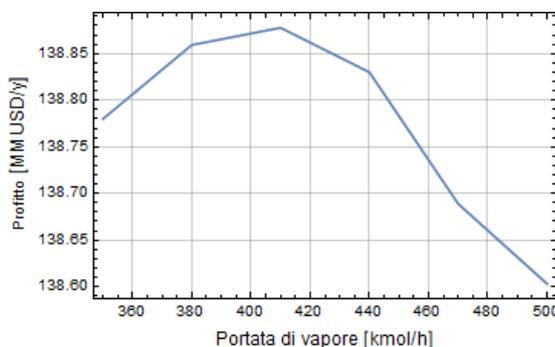


Figura 4.5e: Effetto della portata di vapore sul profitto.

4.3 Risultati e limiti del Conceptual Design

Come si evince dai grafici in Figura 4.3f, Figura 4.4c e Figura 4.5e, la configurazione ottimale ottenuta attraverso l'applicazione del CD (Tabella 4.1) è quella che prende in considerazione il massimo profitto annuo, il quale opportunamente moltiplicato per il periodo di esercizio dell'impianto corrisponde al massimo $EP4^{Cum}$.

Tabella 4.1: Configurazione ottimale ottenuta con approccio CD.

Indice configurazione	Temperatura [°C]	Volume reattore [m ³]	Portata Vapore [kmol/h]
#2420	201	1160	410

Come già riportato in Barzagli e Conte (2015), questo tipo di approccio è limitativo in quanto la variazione dei prezzi delle *commodities* produce differenti configurazioni di impianto ottimali.

Effetto della variabilità di mercato sulla progettazione di un impianto industriale

Dalla Figura 4.6 si evince che ad ogni istante temporale di discretizzazione corrisponde un diverso vettore di prezzi, in taluni casi anche significativamente differente da quello precedente. Sempre in Figura 4.6 è possibile notare come la configurazione ottimale di impianto e le variabili progettuali e operative, considerando i prezzi mensili che si sono avuti realmente nel periodo passato (da gennaio 2007 a gennaio 2012), varino sensibilmente.

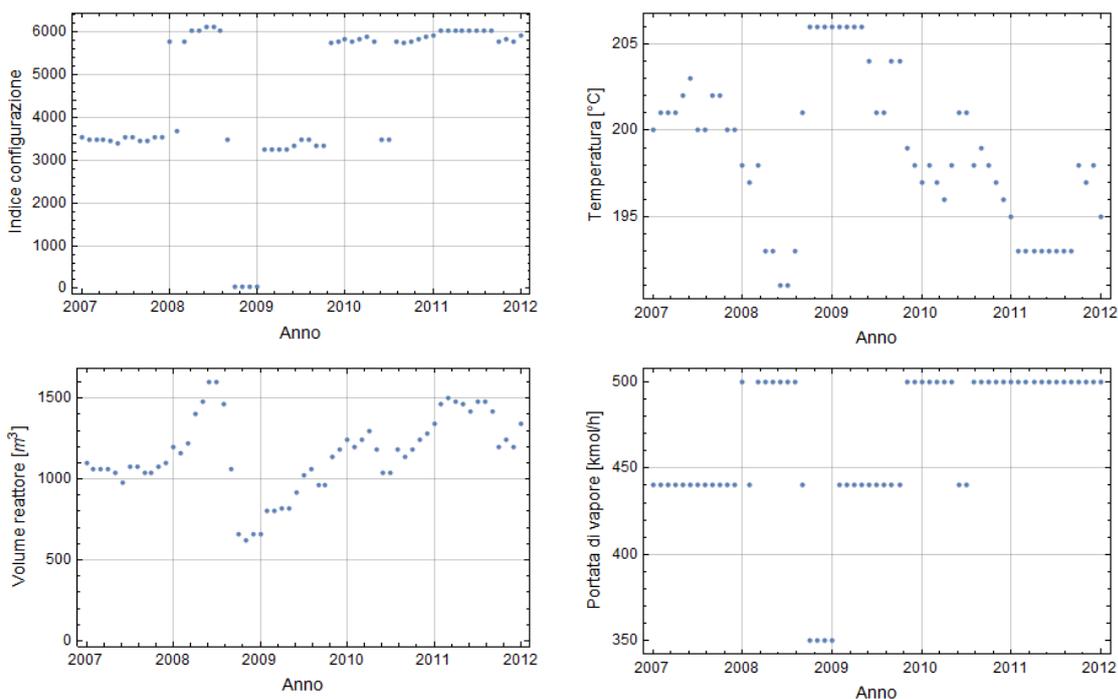


Figura 4.6: Variazione della configurazione, del volume del reattore, della temperatura e della portata di vapore alimentato ottimale di impianto.

In Tabella 4.2 sono riportati gli estremi (massimi e minimi) dei gradi di libertà nel periodo temporale analizzato.

Tabella 4.2: Estremi ottimali dei gradi di libertà.

Temperatura di esercizio [°C]		Volume del reattore [m ³]	
Min	191	Min	620
Max	206	Max	1600
ΔT%	7.28	ΔV%	61.25

Portata di vapore al reattore [<i>kmol/h</i>]	
Min	350
Max	500
<i>ΔVapore%</i>	30.00

Come si è potuto evincere dai commenti effettuati sopra, il CD è un metodo potenzialmente fuorviante per la progettazione di un impianto industriale. Questo 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. Per tale motivo, nel Capitolo successivo, si andranno a trattare due dei suoi sviluppi, al fine di meglio comprendere l'effetto della volatilità dei prezzi sull'ottimizzazione dell'impianto in esame.

Capitolo 5

Dynamic e Predictive Conceptual Design

In questo capitolo dell'elaborato si andranno a trattare il "Dynamic Conceptual Design" ed il "Predictive Conceptual Design". Questi approcci implementano il CD di Douglas introducendo la variabilità dei prezzi delle commodities. In particolare, nella prima parte di questo capitolo, si utilizzerà il DCD (applicato alla serie storica passata) mentre, nella seconda parte, saranno introdotti gli strumenti utili all'analisi del comportamento delle serie storiche future, al fine di poter derivare opportuni modelli econometrici per la generazione di scenari di evoluzione futura, che sono alla base del PCD (si andrà quindi a studiare l'andamento dei prezzi del petrolio, del propilene, dell'acido acetico e dell'acido acrilico sulla base delle quotazioni dal 2007 al 2012).

5.1 Introduzione al Dynamic e al Predictive Conceptual Design

Un approccio efficace per la ricerca del massimo guadagno possibile consiste nel considerare il problema da un punto di vista dinamico. Ciò significa introdurre la fluttuazione dei prezzi dei prodotti e dei reagenti, secondo le quotazioni di mercato. Il guadagno è valutato come:

$$DEP_n^{Cum} = \sum_{i=1}^{N \text{ Mesi}} EP_{n_i}$$

Dove EP_{n_i} è il potenziale economico di livello n calcolato al mese i -esimo. La ricerca del massimo $DEP4^{Cum}$ può essere ottenuta considerando i prezzi delle serie storiche passate. I potenziali economici di quarto livello sono sommati mensilmente considerando il prezzo nell'istante i -esimo. Il valore più alto del $DEP4^{Cum}$ determinerà la configurazione ottimale per quello scenario economico. Applicando questo metodo alle serie storiche passate delle *commodities*, verrà identificata una sola configurazione ottimale per il processo in esame. La configurazione ottimale identificata con il metodo del DCD applicato alle serie storiche passate è mostrata in Tabella 5.1.

Tabella 5.1: Configurazione ottimale ottenuta con approccio DCD applicato alla serie storica passata.

Indice configurazione	Temperatura [°C]	Volume reattore [m ³]	Portata Vapore [kmol/h]
#3695	197	1160	440

La debolezza intrinseca alla metodologia del DCD consiste nel fatto che, i prezzi relativi al passato, vengono utilizzati per ricavare una configurazione ottimale da utilizzarsi nel futuro. Per ovviare a questo problema critico si utilizza un ulteriore sviluppo del DCD, ovvero il PCD. Questo metodo consiste nel calcolare valori ottimali per il futuro massimizzando il $DEPA^{Cum}$ per ogni possibile scenario di evoluzione futuro. Si andranno ora ad introdurre 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.

5.2 Modelli econometrici e modelli economici

Al fine di prevedere i prezzi futuri relativi alle *commodities* possono essere adottati due differenti modelli:

- Modelli economici
- Modelli econometrici

I modelli economici considerano gli aspetti reali che stanno alla base delle fluttuazioni dei prezzi quali tensioni politiche, decisioni strategiche, riserve materiali, capacità di stoccaggio, variazioni della domanda e dell'offerta. Tuttavia, se da un lato questi modelli permettono di calcolare i prezzi in tempo reale, dall'altro presentano una limitazione intrinseca in quanto necessitano di un continuo aggiornamento dei prezzi per produrre stime accurate. Un altro svantaggio dei modelli economici consiste nel fatto che queste stime rimangono accurate solamente se applicate a brevi intervalli temporali. Al contrario, i modelli econometrici si basano sulle serie storiche passate dei prezzi delle *commodities*. Il loro obiettivo non è, infatti, predire con una buona accuratezza la quotazione in tempo reale, bensì ottenere una previsione approssimata dell'andamento dei prezzi a lungo termine. Nel presente elaborato verranno utilizzati approcci di tipo econometrico con l'obiettivo di ottenere un andamento qualitativo e quantitativo dei prezzi delle *commodities* utilizzate nel processo di produzione dell'acido acrilico via ossidazione catalitica del propilene. Si riporta in seguito la lista delle *commodities*:

- Petrolio
- Propilene

- Acido acrilico
- Acido acetico
- *Steam*

5.3 Strumenti utilizzati

5.3.1 Media mobile

La media mobile è un indicatore statistico di tipo *lagging* ed è calcolato come segue:

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

dove:

- $\tau(t)$ è il valore della media mobile
- m è il numero di dati sui quali è effettuata la media mobile
- y è il valore che la serie storica dei prezzi assume in un determinato istante temporale

La principale finalità dello strumento di media mobile è quella di depurare parzialmente l'andamento delle serie storiche dal rumore di fondo, delineando così con maggior chiarezza la tendenza dei mercati. È importante però notare che, come gli altri indicatori di tipo *lagging*, la media mobile introduce un certo ritardo causato dal fatto che essa prende in considerazione i prezzi passati, di cui si dovrà tenere conto. In questo elaborato verrà utilizzata una media mobile a 4 termini, in quanto in Barzaghi e Conte (2015) è stato verificato che quest'ultima si adatta particolarmente bene al nostro scopo. Il modello econometrico sarà nella forma:

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

Dove:

- $y(t)$ è il prezzo al mese t
- $y_i, y_j \dots i, j$ sono le differenti *commodities*
- $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$ sono i regressori utilizzati all'interno del modello

I parametri autoregressivi potranno essere valutati minimizzando la SSE (spiegata nel sottoparagrafo 3.23) tra il modello e i prezzi reali dal gennaio 2004 al gennaio 2012.

5.3.2 Correlogrammi e autocorrelogrammi

Lo studio preliminare per un modello econometrico si basa sui correlogrammi e sugli autocorrelogrammi. I correlogrammi sono grafici che mostrano il legame tra le quotazioni di una materia prima o di una *commodity* con il prodotto di interesse. Essi aiutano ad identificare la dipendenza temporale ed ogni possibile ritardo tra le quotazioni del componente di riferimento e quelle delle *commodities* da cui dipende. Al fine di comprendere meglio il significato di un correlogramma è necessario andare ad introdurre l'indice di correlazione. Quest'ultimo è un indice che esprime un'eventuale relazione di linearità tra due variabili. L'esistenza di un legame di correlazione non comporta però alcuna asserzione né sulla natura della relazione tra le due variabili, né tanto meno sull'esistenza di un rapporto di causa ed effetto. Si afferma semplicemente la tendenza di una variabile a variare con grado di approssimazione più o meno elevato in funzione di un'altra. L'indice di correlazione può assumere valori compresi tra -1 e $+1$ e in particolare:

- Se uguale a -1 la tendenza delle variabili è completamente opposta
- Se uguale a $+1$ la tendenza delle variabili è esattamente la stessa
- Se uguale a 0 non vi è alcuna relazione tra le due variabili

In generale più alto risulta essere l'indice di correlazione e più forte sarà il legame di influenza del prezzo di un determinato prodotto sulla quotazione della merce di interesse.

Gli autocorrelogrammi indicano invece come il prezzo passato della *commodity* di interesse influenza il suo prezzo corrente. La correlazione è calcolata attraverso l'indice di correlazione di Pearson-Bravais, definito come il rapporto tra la covarianza delle due variabili σ_{XY} ed il prodotto delle loro deviazioni standard σ_X e σ_Y :

$$R = \frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y}$$

La covarianza σ_{XY} è un indice che permette di verificare l'esistenza di una relazione lineare tra due variabili statistiche X e Y ed è definita come:

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

dove μ_X e μ_Y indicano il valore medio rispettivamente della variabile X e della variabile Y , mentre N è il numero di dati disponibili. La deviazione standard o scarto quadratico medio è un indice di

dispersione statistico, vale a dire una stima della variabilità di una popolazione di dati o di una variabile casuale. Lo scarto quadratico medio è uno dei modi per esprimere la dispersione dei dati intorno ad un indice di posizione, quale può essere, ad esempio, la media aritmetica o una sua stima (Wikipedia 2017).

5.3.3 R e $R^2_{Adjusted}$

Il coefficiente di determinazione o più comunemente R^2 , è una proporzione tra la variabilità dei dati e la correttezza del modello statistico utilizzato. Esso misura la frazione della varianza della variabile dipendente espressa dalla regressione. Non esiste una definizione concordata di R^2 . Nelle regressioni lineari semplici esso è semplicemente il quadrato del coefficiente di correlazione R (Wikipedia, 2017). Il coefficiente di determinazione R^2 è quindi un criterio utile per verificare la bontà di adattamento di un modello autoregressivo lineare rispetto al campione dei dati in analisi ed è definito come il quadrato dell'indice di correlazione di Pearson-Bravais, già introdotto precedentemente:

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

Tuttavia, 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 ed ottenere quindi un coefficiente più accurato si introduce una correzione, ricavando così l' $R^2_{Adjusted}$. Quest'ultimo, rispetto al semplice R^2 , verifica se l'aggiunta di parametri conduce effettivamente ad un miglioramento del modello. L' $R^2_{Adjusted}$ è definito come

$$R^2_{Adjusted} = R^2 - (1 - R^2) \frac{p}{N - p - 1}$$

dove p è il numero totale di parametri regressivi utilizzati e N è il numero dei dati presi in considerazione. I parametri regressivi vengono calcolati minimizzando la somma del quadrato degli errori (SSE) tra i prezzi previsti e i prezzi reali, ovvero minimizzando la differenza tra modello e la serie storica. Questa tipologia di modello utilizza i valori reali passati in media mobile per ogni previsione. La formula per il metodo dei minimi quadrati è la seguente:

$$\min_{SSE} \left\{ \sum_{i=1}^{N_{data}} (X_{modello} - X_{reale})^2 \right\}$$

5.4 Petrolio

5.4.1 Criteri di scelta componente di riferimento

Come discusso in Manca (2012), Manca (2013) e Manca et al. (2015), è utile identificare una dipendenza funzionale dei prezzi delle *commodities* (e.g., acido acrilico, acido acetico ecc.) rispetto alle quotazioni di un componente di riferimento che giochi un ruolo significativo nella loro quotazione. Il petrolio è un buon candidato in quanto precursore di numerosi prodotti dell'industria chimica organica ed in quanto il suo prezzo è largamente conosciuto e periodicamente aggiornato. La modellazione dei prezzi del greggio è quindi fondamentale anche se quest'ultimo non appare nel processo. Il petrolio, infatti, pur non essendo presente direttamente tra le materie prime del processo, agisce sui prezzi di queste ultime. Considerando quanto appena riportato, la strategia migliore e più coerente è quindi la modellazione prima di tutto degli scenari economici dei prezzi del greggio, e poi la valutazione di tutti gli altri modelli econometrici delle *commodities*. Le quotazioni del petrolio utilizzate in questo elaborato sono state prese dal sito *U.S. Energy Information Administration* e sono contenute in Figura 5.1.

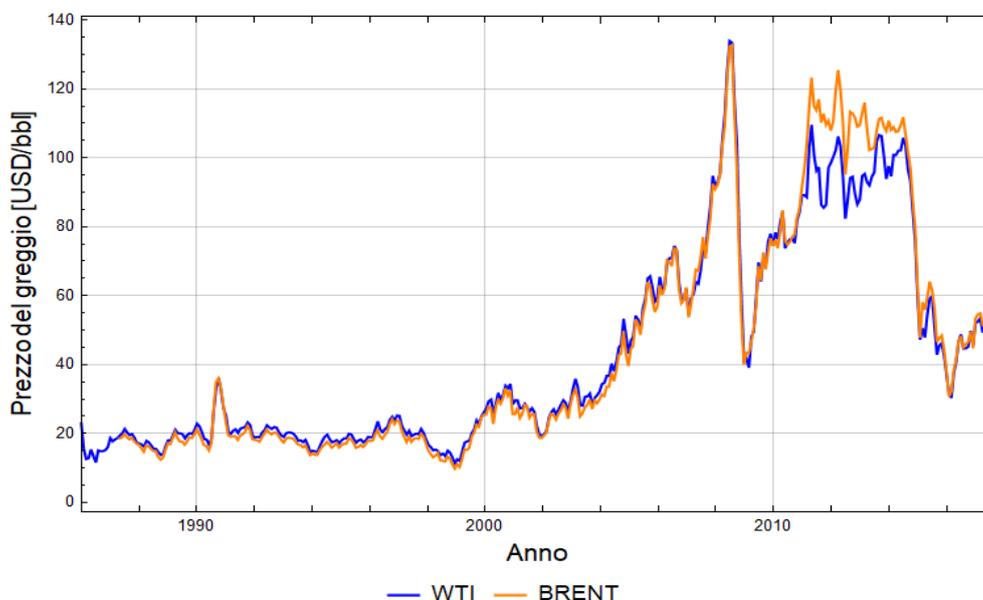


Figura 5.1: Prezzo del greggio – Brent vs WTI.

In Figura 5.1 è possibile osservare l'andamento dei prezzi del petrolio nel periodo compreso tra maggio 1987 e agosto 2017. Come si può notare, sono disponibili due principali prezzi per il greggio: Brent e WTI (West Texas Intermediate). Il primo è un petrolio di alta qualità (bassa densità e basso tenore di zolfo) estratto in Europa settentrionale, mentre il secondo è un petrolio di riferimento con caratteristiche paragonabili al Brent, che viene però estratto negli Stati Uniti d'America. Il grafico di Figura 5.1 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.

Sempre in Figura 5.1 è possibile constatare come nel periodo 1987 – 2010 i prezzi WTI e Brent siano molto simili e come le principali variazioni siano concentrate nell'ultimo decennio. Nel periodo 2010 – 2014, infatti, il prezzo WTI è sistematicamente inferiore al Brent. 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 (Barzaghi e Conte, 2015).

A causa di questa differenza tra i due *brand* ci si potrà aspettare quindi, a seconda di quale quotazione verrà scelta, la stima di modelli econometrici differenti. In questo elaborato si è scelto di utilizzare la quotazione Brent, sotto l'ipotesi di installare l'impianto in Europa.

Un altro punto da sottolineare è che, nel presente lavoro di tesi, non è stata impiegata tutta la serie storica del petrolio da maggio 1987 ad agosto 2017, bensì solamente la parte da gennaio 2007 a gennaio 2012, a causa della limitata disponibilità delle serie storiche delle *commodities*. I prezzi storici delle *commodities*, infatti, non sono facili da trovare gratuitamente online. La maggior parte dei database (*Orbichem, ICIS, Platts, IHS ...*) sono molto costosi e le parti gratuite non contengono tutti i dati. La mancanza di una serie storica su ampio periodo porterà quindi a modelli meno accurati. Per quanto riguarda l'acido acrilico, l'acido acetico e il propilene le serie storiche sono state ottenute da schede tecniche gratuite di *Orbichem*, contenente dati provenienti dalle quotazioni dell'Europa Occidentale, ed ottenendo i dati uno alla volta tramite il software gratuito *g3-Data*.

5.4.2 Modelli econometrici del petrolio

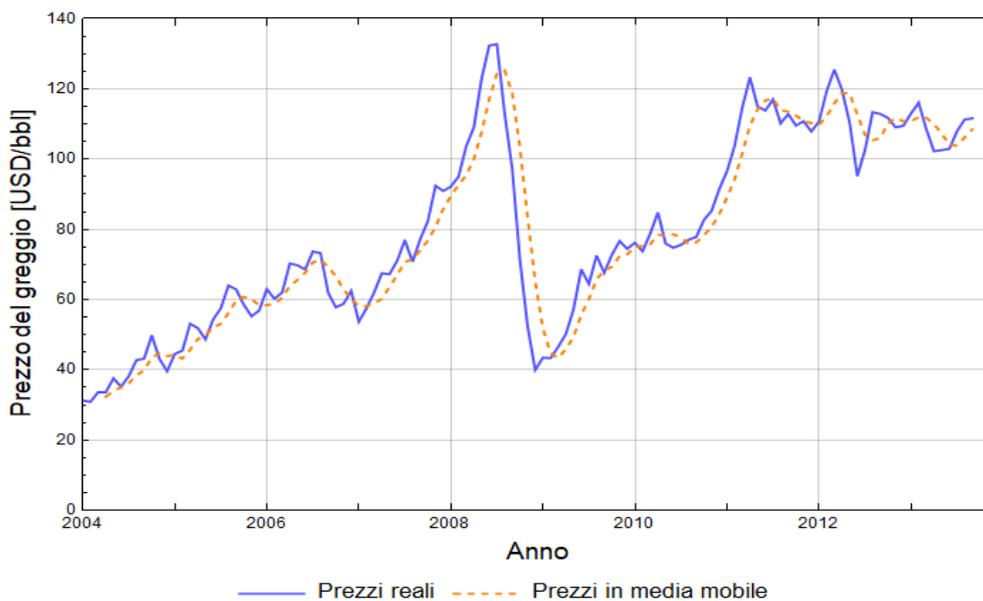


Figura 5.2: Prezzi del petrolio reali vs. prezzi del petrolio in media mobile.

Come già discusso in Barzaghi e Conte (2015), un modello econometrico basato sul processo di Markov (Cai (1994), Abramson e Finizza (1995) e Fong e See (2002)) non sarebbe affidabile. Guardando l'autocorrelogramma in Figura 5.3, possono essere estratti due diversi modelli econometrici per il greggio.

$$M1: P_{CO}(t) = A + B P_{CO}(t - 1)$$

$$M2: P_{CO}(t) = A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t - 2)$$

Il modello M1 dipende dal prezzo del greggio nel mese precedente, mentre il modello M2 anche dalle quotazioni di due mesi prima. I risultati del confronto tra il modello M1 ed il modello M2 sono mostrati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2: Parametri di regressione per i modelli del petrolio.

Modello	A	B	C	R ²	R ² Adjusted
M1	2.541	0.9764	-	97.10%	97.08%
M2	2.328	1.824	-0.8518	99.22%	99.20%

In Tabella 5.2 si può notare come l' $R_{Adjusted}^2$ per il modello M2 sia superiore rispetto al modello M1. In particolare si evidenzia un valore di correlazione superiore al 99%, che conferma quindi la bontà del modello ed indica che non vi è la necessità di aggiungere ulteriori regressori nella formulazione dello stesso. In Figura 5.4 e Figura 5.5, si può notare come il modello M2 sia più accurato del modello M1.

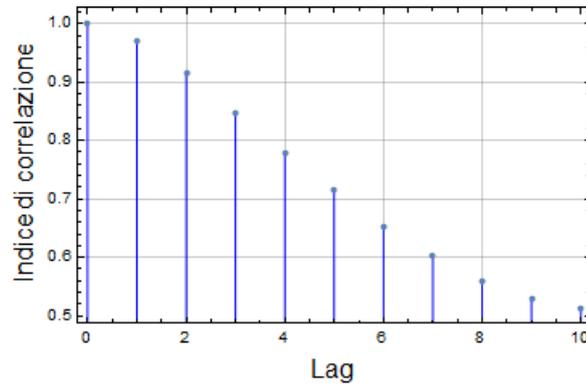


Figura 5.3: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del petrolio.

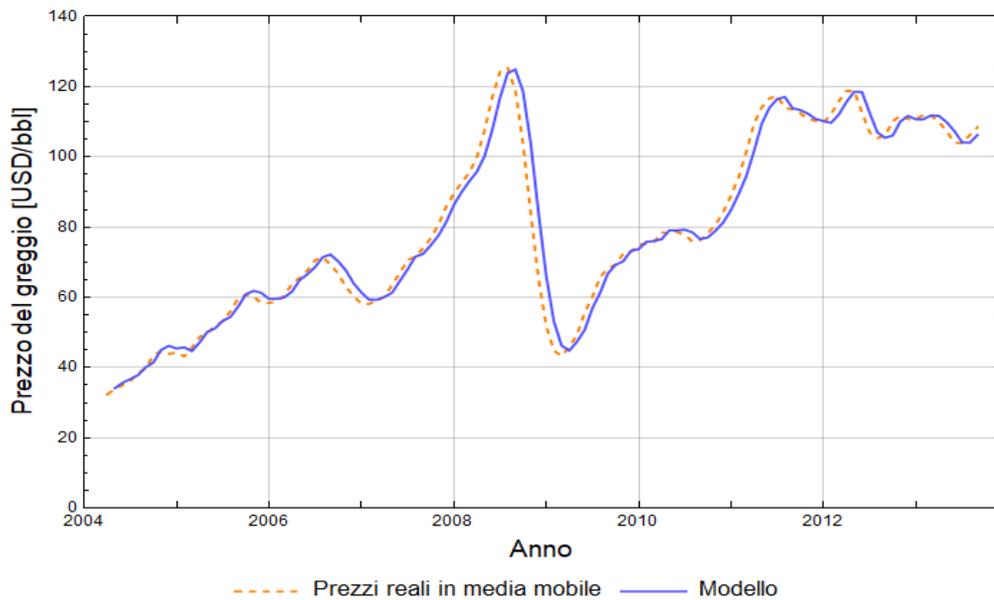


Figura 5.4: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.

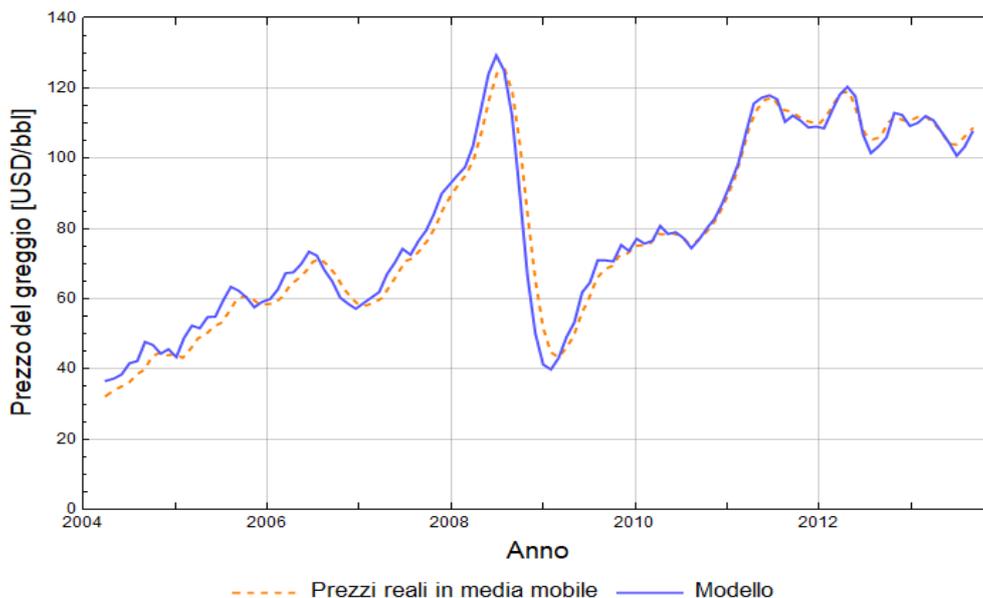


Figura 5.5: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.

5.4.3 Creazione scenari economici

Una volta individuati i modelli econometrici, dovranno essere generati alcuni scenari al fine di dedurre le possibili fluttuazioni economiche del mercato per un orizzonte futuro di dieci anni. La generazione degli scenari ha come punto di partenza il modello econometrico del petrolio, ottenuto nel sottoparagrafo precedente (5.4.2). Questo modello consente di prevedere l'andamento futuro della quotazione del greggio, basandosi sui prezzi ai tempi $(t - 1)$ e $(t - 2)$. D'altra parte, dato che i risultati futuri sono sempre incerti, non è possibile conoscere l'esatto prezzo del greggio in un dato futuro. Tuttavia se il modello è efficiente è possibile conoscerne una gamma realistica e non troppo ampia. In altre parole si svilupperanno un elevato numero di scenari al fine di prevedere al meglio gli andamenti futuri. A titolo di esempio vengono riportati solo 20 scenari. Questa scelta è dovuta da un lato, alla necessità di utilizzare un numero significativo di scenari in modo tale da rendere efficiente l'analisi dei risultati e dall'altro ad avere una visione sufficientemente chiara dei risultati computati.

Nel presente elaborato 3000, 5000, 10000 e 20000 scenari sono stati calcolati e valutati per sfruttare una grande banca dati e coprire la maggior parte dei casi. Diversi scenari sono stati calcolati con le seguenti formule, tratte da Barzaghi e Conte (2015) e Fini e Oliosi (2011).

$$P_{CO}(t) = [A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t - 2)] * (1 + rand(-1,1) * \sigma_{CO} + \mu_{CO}) * (1 + g(t))$$

Dove:

- $P_{CO}(t)$ è il prezzo valutato dal modello econometrico
- σ_{CO} è la deviazione *standard* degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile del greggio
- μ_{CO} è la media degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile del petrolio
- $rand(-1,1)$ è un numero casuale, normalmente distribuito, compreso tra -1 e +1.
- $g(t)$ è una funzione che aggiunge il rumore di fondo, rendendo così l'intero set degli scenari più fedele alla realtà

Tabella 5.3: Valori della deviazione standard e della media utilizzati per la generazione degli scenari di previsione del petrolio.

σ_{CO}	μ_{CO}
0.0300213	0.000965246

Gli scenari generati senza considerare la funzione di rumore di fondo $g(t)$ sono riportati in Figura 5.6.

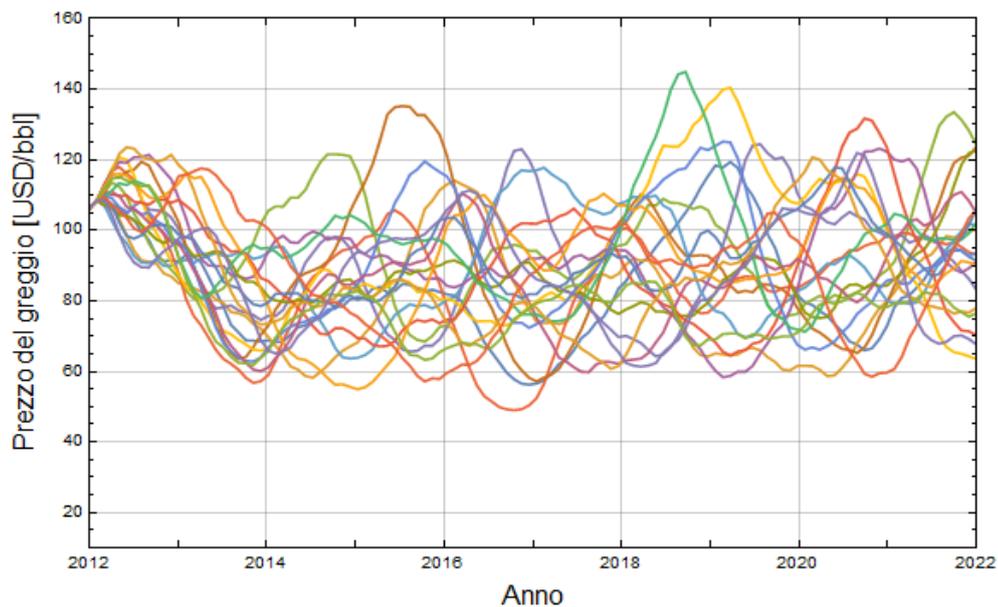


Figura 5.6: 20 scenari dei prezzi del greggio, senza rumore di fondo, per un orizzonte futuro di 10 anni.

Si può notare un andamento molto morbido, che non rispecchia accuratamente l'andamento più *nervoso* tipico dei prezzi reali del greggio. Per cercare di riprodurre più fedelmente la realtà si è

introdotta quindi una funzione particolare che tiene conto del rumore di fondo. I risultati sono riportati in Tabella 5.8. La funzione $g(t)$ è modellata per tenere conto del comportamento stocastico degli errori relativi tra i prezzi reali e i prezzi modellati. Questi errori sono riassunti nella Tabella 5.4 e nella Figura 5.7. La Figura 5.7 mostra come gli errori non siano distribuiti secondo una distribuzione Gaussiana. Si può notare infatti la presenza di una “coda” di destra.

Tabella 5.4: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi del modello e prezzi reali.

Intervallo	Min	Max	Frequenza	Frequenza %
1	-0.08	-0.06	2	1.78
2	-0.06	-0.04	3	2.69
3	-0.04	0.02	20	17.86
4	0.02	0.	36	32.14
5	0.	0.02	22	19.64
6	0.02	0.04	17	15.18
7	0.04	0.06	8	7.15
8	0.06	0.08	3	2.68
9	0.08	0.10	1	0.89
		Tot	112	100

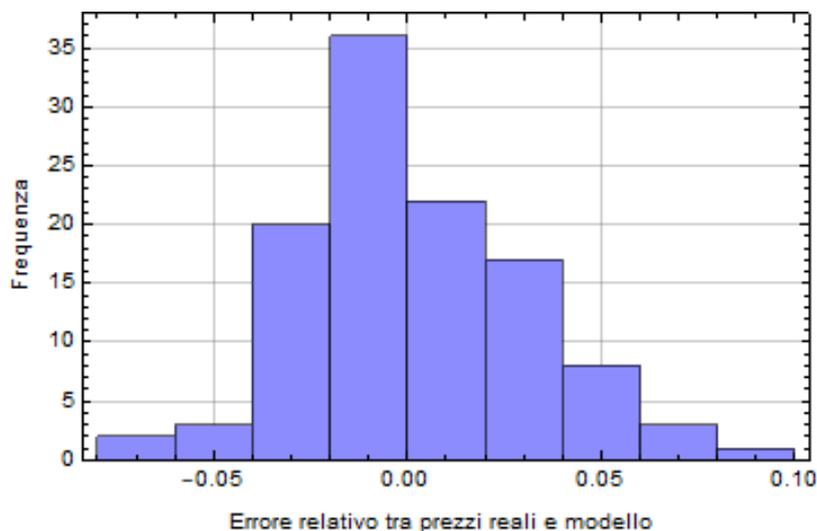


Figura 5.7: Distribuzione degli errori relativi tra prezzi derivanti dal modello in MA e prezzi reali.

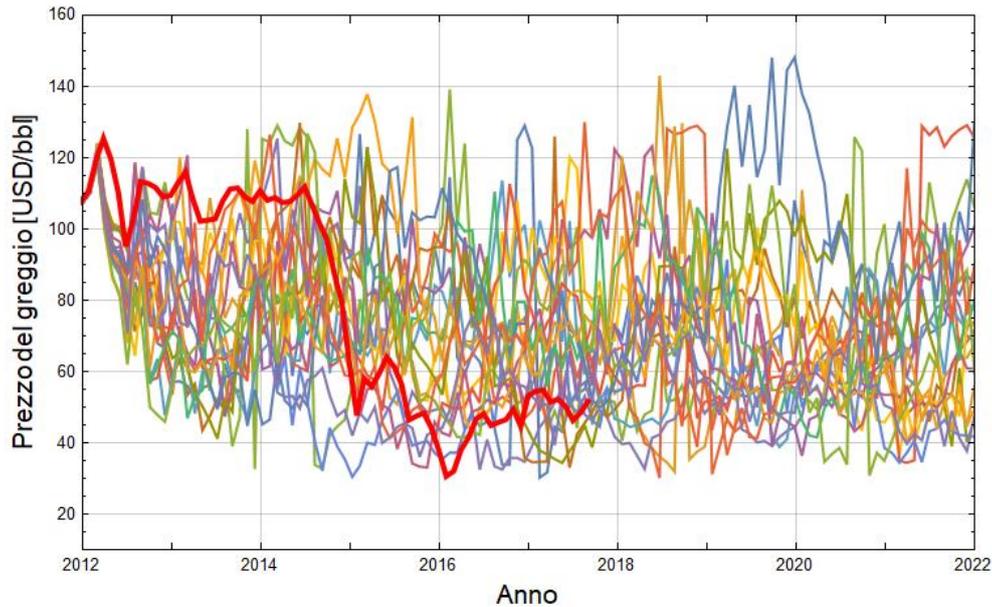


Figura 5.8: 20 scenari dei prezzi del greggio, con rumore di fondo, per un orizzonte futuro di 10 anni. La linea rossa rappresenta i prezzi reali di CO fino ad Agosto 2017.

5.5 Propilene

Il propilene è un idrocarburo alifatico insaturo appartenente alla categoria degli alcheni lineari. Ha una temperatura di ebollizione di $-47.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e si presenta quindi come un gas incolore, altamente infiammabile e quasi inodore, a temperatura e pressione atmosferica. È poco solubile in acqua, ma ben miscibile con solventi organici come l'etanolo, acido acetico e dietilere. Il propilene è largamente utilizzato nell'industria chimica per la sintesi di svariati composti organici tra cui l'acetone, il 2-propanolo, l'ossido di propilene, l'acrilonitrile e l'acido acrilico. Costituisce inoltre il monomero strutturale del polipropilene, che è un polimero termoplastico di vastissimo impiego. Il propilene, assieme a molti altri composti a basso peso molecolare, si forma spontaneamente in seguito al cracking di miscele di idrocarburi, con una resa che va dal 3 % al 20 % a seconda del tipo di miscela, della pressione e della temperatura impiegate nel processo. Il propilene viene poi facilmente purificato sfruttando la sua differente temperatura di ebollizione rispetto agli altri componenti della miscela ottenuta dal cracking. I metodi di produzione industriale più utilizzati sono lo steam-cracking del propano e del butano, lo steam-cracking della nafta e il cracking catalitico del gasolio e del propano. Tra questi metodi, lo steam-cracking è il più utilizzato (56 %), seguito dal cracking catalitico (33 %). In questi processi in realtà il propilene figura come prodotto secondario, per cui il quantitativo di propilene disponibile nel mercato dipende anzitutto dalla richiesta dei prodotti principali (Wikipedia, 2017).

5.5.1 Modelli econometrici del propilene

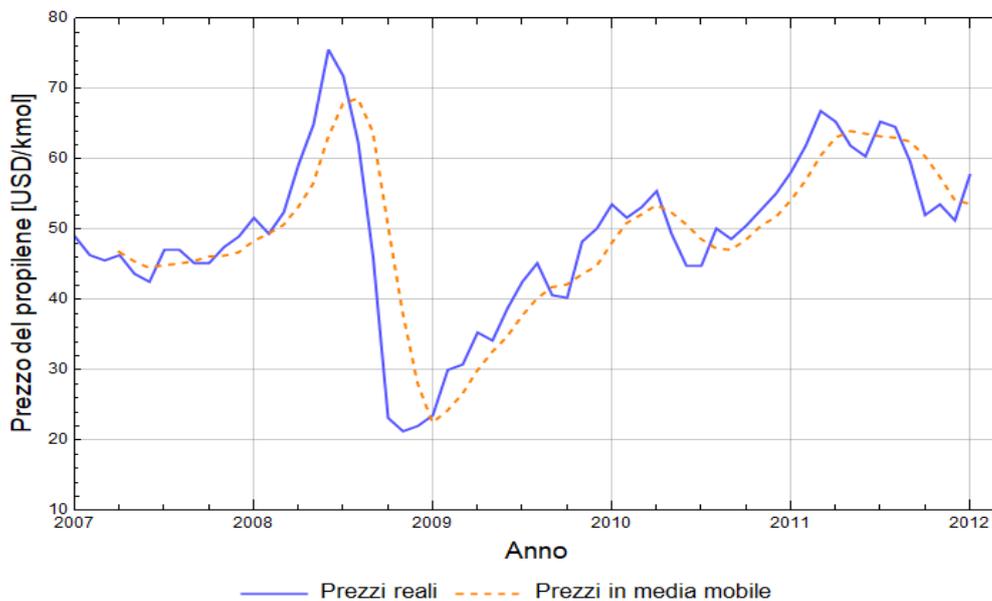


Figura 5.9: Prezzi del propilene reali vs. prezzi del propilene in media mobile.

Attraverso lo studio dell'autocorrelogramma (Figura 5.10a) si può notare come il prezzo del propilene al tempo (t) presenti un'elevata correlazione con il prezzo al tempo $(t - 1)$. Si evidenzia contrariamente una dipendenza molto meno forte con i prezzi precedenti. Analizzando il correlogramma in Figura 5.10b si può notare come quest'ultimo, essendo prodotto tramite *steam-cracking*, sia fortemente dipendente dal CO (in particolare al tempo (t) e $(t - 1)$), e quindi nessun'altra *commodity* dovrà essere considerata al fine di ottenere un modello affidabile.

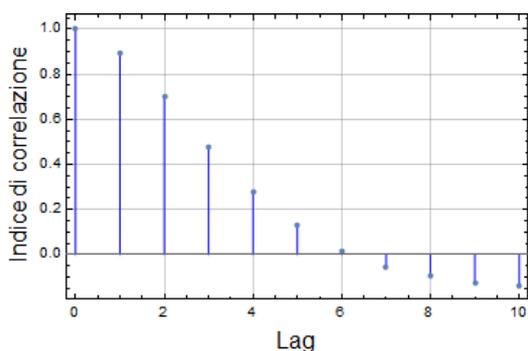


Figura 5.10a: Autocorrelazione della serie storica dei prezzi del propilene.

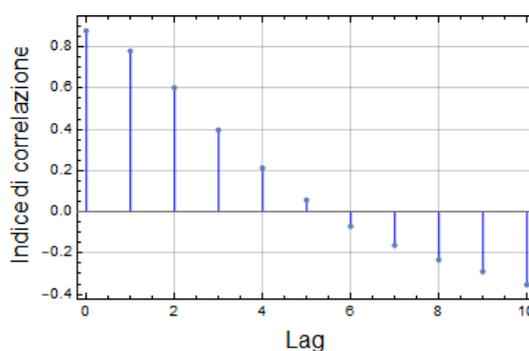


Figura 5.10b: Correlogramma tra il prezzo del propilene e il prezzo del petrolio.

Per quanto riguarda il propilene sono stati sviluppati tre differenti modelli, i cui risultati vengono confrontati in Tabella 5.6.

$$M1: P_{PROP}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{CO}(t - 1)$$

$$M2: P_{PROP}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{CO}(t - 1) + D P_{PROP}(t - 1)$$

$$M3: P_{PROP}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{CO}(t - 1) + D P_{CO}(t - 2) + E P_{PROP}(t - 1)$$

Tabella 5.5: Parametri di regressione per i modelli del propilene.

Modello	A	B	C	D	E	R ²	R ² Adjusted
M1	11.32	0.8942	-0.4552	-	-	90.53%	90.18%
M2	3.767	0.6033	-0.5393	0.8048	-	98.40%	98.30%
M3	3.121	0.6580	-0.6874	0.07561	0.85	98.47%	98.35%

Come si può notare dalla Tabella 5.5 i modelli M2 e M3 presentano $R_{Adjusted}^2$ ben più elevati rispetto al modello M1. In questo elaborato si è scelto di utilizzare il modello M2 anche se presenta un $R_{Adjusted}^2$ inferiore rispetto al modello M3. Questa scelta è dovuta al fatto che il modello M3, pur utilizzando un ulteriore parametro regressivo, migliora l' $R_{Adjusted}^2$ rispetto al modello M2 solamente dello 0.05 %. In Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13, si può notare come i modelli M2 e M3 siano più accurati del modello M1 e come la loro differenza sia minima.

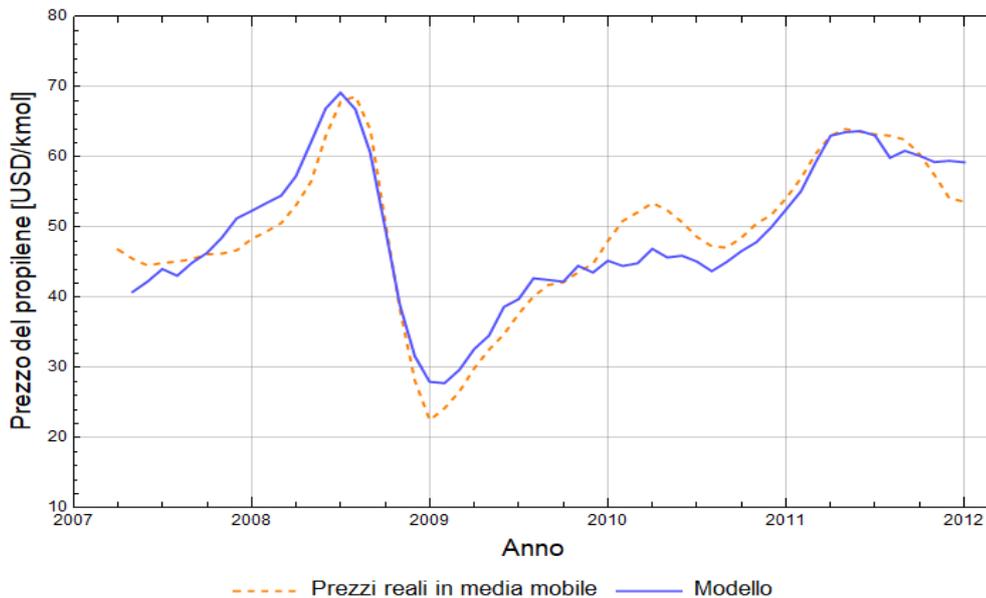


Figura 5.11: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.

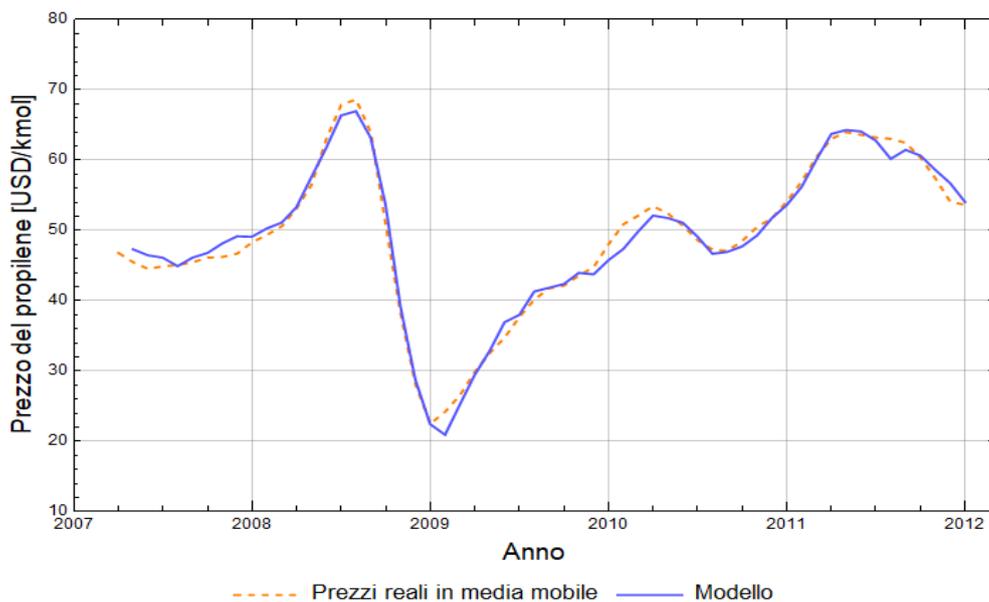


Figura 5.12: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.

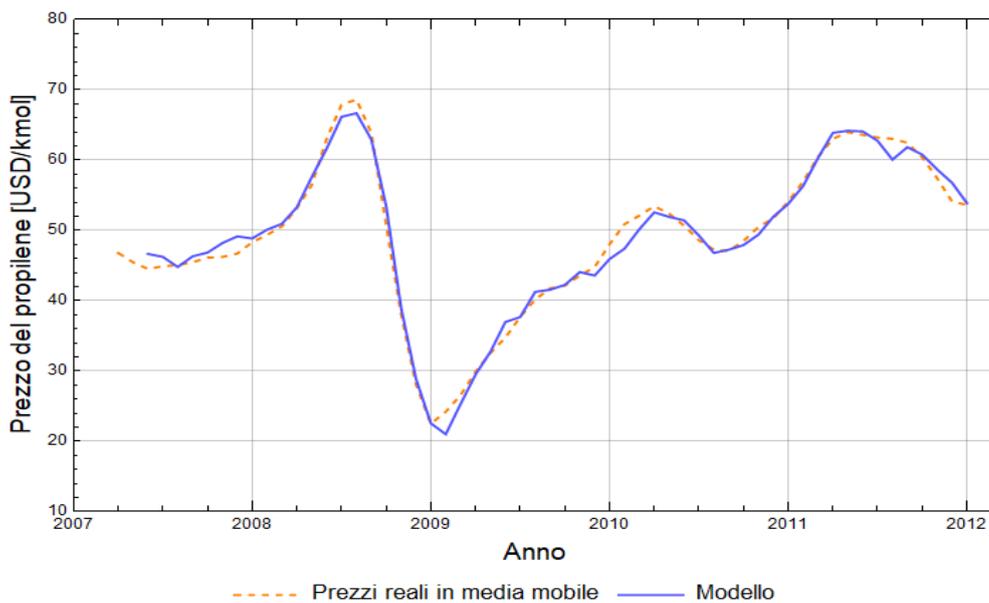


Figura 5.13: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M3.

5.5.2 Creazione scenari economici

Si procederà ora alla generazione degli scenari economici del propilene (Figura 5.14) attraverso la seguente espressione:

$$P_{PROP}(t) = P_{M3}(t) * (1 + rand(-1,1) * \sigma_{PROP} + \mu_{PROP})$$

Dove:

- $P_{M3}(t)$ è il prezzo valutato dal modello econometrico
- σ_{PROP} è la deviazione standard degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile del propilene ($\sigma_{PROP} = 0.0326421$)
- μ_{PROP} è la media degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile del propilene ($\mu_{PROP} = -0.0000350198$)

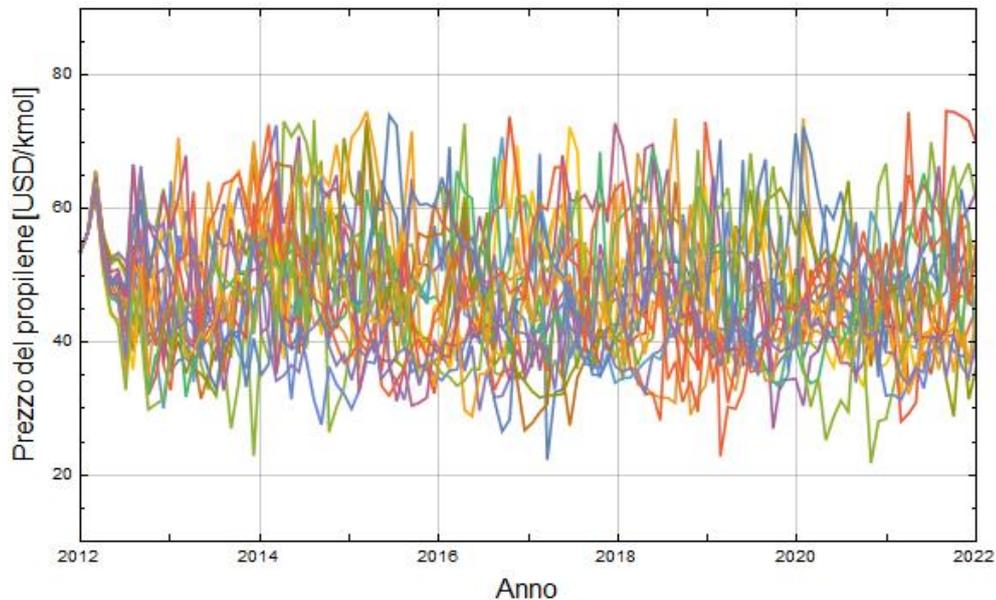


Figura 5.14: 20 scenari dei prezzi del propilene generati per un orizzonte futuro di 10 anni.

5.6 Acido Acetico

L'acido acetico è il più importate tra gli acidi organici. A pressione atmosferica ha una temperatura di ebollizione di $118.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e una temperatura di fusione di $16.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si presenta come un liquido incolore e di odore pungente caratteristico dell'aceto (in cui si ritrova in piccola percentuale). È miscibile completamente con l'acqua e con numerosi solventi organici (in particolare scioglie oli, resine, fibre ecc...). Attacca inoltre molti metalli, formando sali neutri o basici. Costituisce il prodotto finale del metabolismo di vari microrganismi. Si forma in modo particolarmente abbondante durante la fermentazione dei liquidi alcolici (fermentazione acetica), per la presenza di batteri appartenenti al genere *Acetobacter*, i cui enzimi catalizzano in aerobiosi la reazione di ossidazione dell'alcol etilico ad acido acetico (Treccani, 2017). La sua produzione mondiale ammontava nel 2003 a 4.5 Mt/y . Viene principalmente sintetizzato via carbonilazione del metanolo attraverso il processo MONSANTO, il quale usa un catalizzatore a base di rodio. L'acido

acetico viene utilizzato per la produzione di materie plastiche, vernici, nell'industria tessile e nell'industria farmaceutica (come materia prima per la produzione dell'aspirina).

5.6.1 Modelli econometrici dell'acido acetico

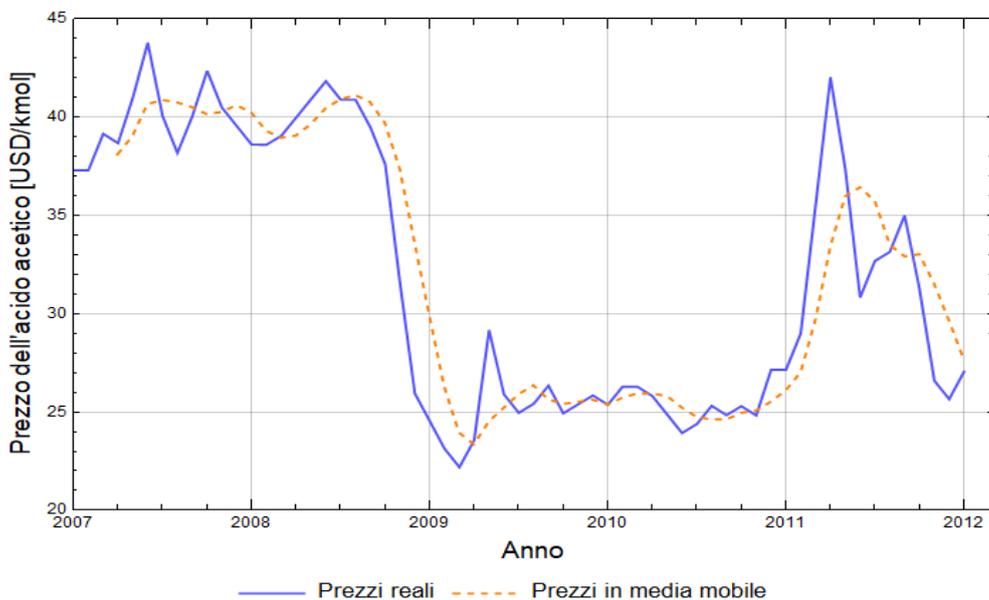


Figura 5.15: Prezzi dell'acido acetico reali vs. prezzi dell'acido acetico in media mobile.

Attraverso lo studio dell'autocorrelogramma (Figura 5.16) si può notare come il prezzo dell'acido acetico al tempo (t) presenti un'elevata correlazione con i prezzi ai tempi $(t - 1)$ e $(t - 2)$. Si evidenzia contrariamente una dipendenza molto meno forte con i prezzi precedenti.

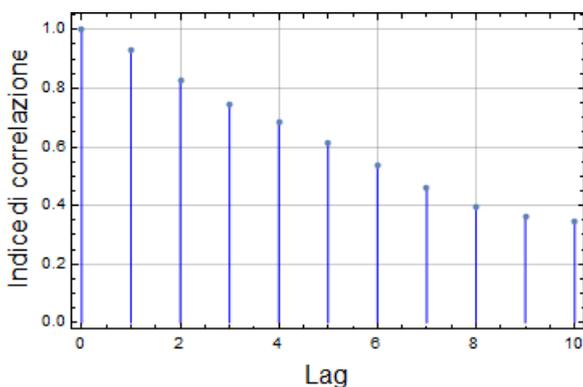


Figura 5.16: Autocorrelogramma della serie storica dei prezzi dell'acido acetico.

Analizzando il correlogramma in Figura 5.17a si può notare come l'acido acetico, contrariamente al propilene, non sia fortemente dipendente dal CO. Sarà quindi necessario individuare altre

commodities di riferimento al fine di ottenere un modello affidabile. Nella Figura 5.17b, è possibile notare come l'acido acetico abbia una discreta dipendenza, soprattutto al tempo $(t - 2)$, dai prezzi del propilene. Tuttavia, al fine di evitare fenomeni di parametrizzazione, verranno presi in considerazione solamente i prezzi del propilene al tempo (t) .

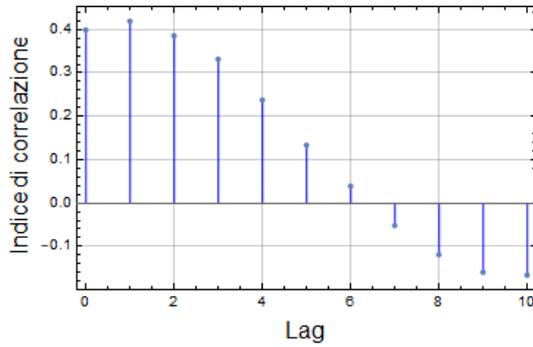


Figura 5.17a: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acetico e il prezzo del petrolio.

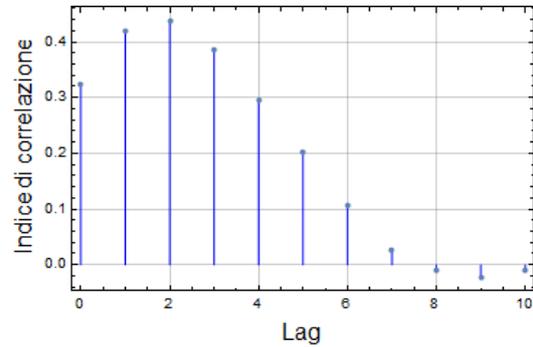


Figura 5.17b: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acetico e il prezzo del propilene.

Per quanto riguarda l'acido acetico sono stati sviluppati tre differenti modelli, i cui risultati vengono confrontati in Tabella 5.6.

$$M1: P_{HAC}(t) = A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t) + D P_{HAC}(t - 1)$$

$$M2: P_{HAC}(t) = A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t) + D P_{Prop}(t) + E P_{HAC}(t - 1)$$

$$M3: P_{HAC}(t) = A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{CO}(t) + D P_{Prop}(t) + E P_{HAC}(t - 2) + F P_{HAC}(t - 1)$$

Dalla Tabella 5.6 si può notare come il modello M2 sia leggermente più accurato del modello M1. Questo miglioramento è dovuto all'introduzione della dipendenza dal propilene al tempo (t) . Si può notare poi come, nel modello M3, l'aggiunta di un'ulteriore dipendenza dal prezzo dell'acido acetico comporti un ulteriore aumento dell' $R^2_{Adjusted}$.

Tabella 5.6: Parametri di regressione per i modelli dell'acido acetico.

Modello	A	B	C	D	E	F	R ²	R ² Adjusted
M1	-0.6313	-0.1677	0.1778	0.982	-	-	98.15%	98.05%
M2	-2.530	-0.1170	0.06918	0.124	1.006	-	98.50%	98.39%
M3	-0.06656	-0.08351	0.06583	0.038	-0.5629	1.548	99.13%	99.05%

Effetto della variabilità di mercato sulla progettazione di un impianto industriale

In Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20, si può notare come il modello M2 sia più accurato del modello M1 e come il modello M3 sia più accurato del modello M2.

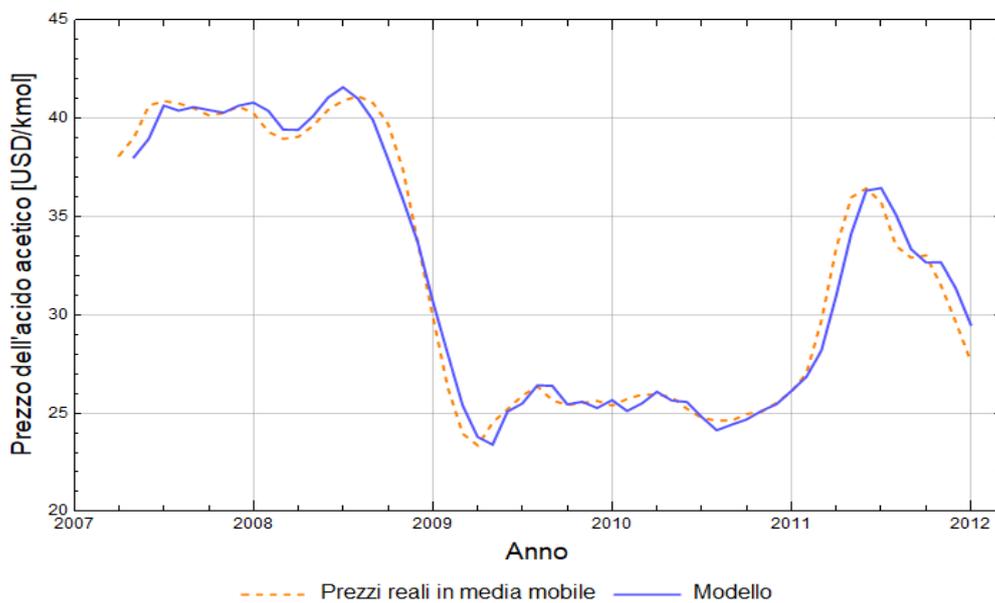


Figura 5.18: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.

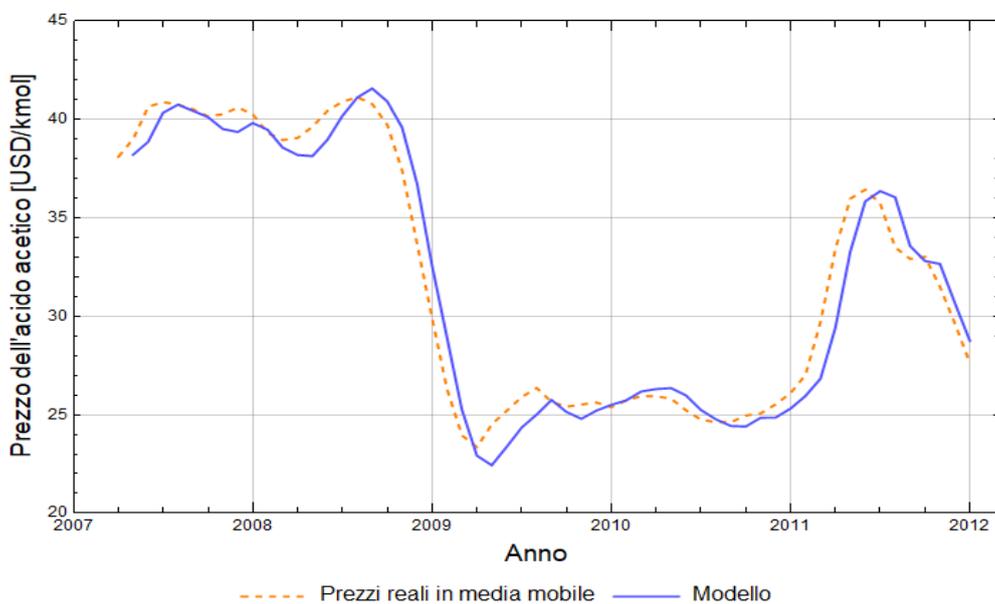


Figura 5.19: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.

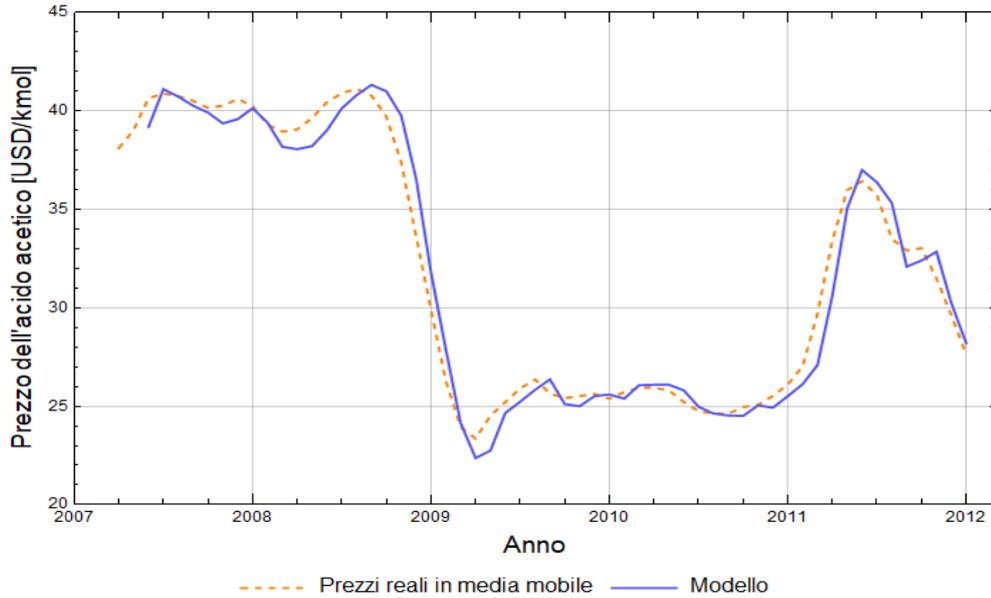


Figura 5.20: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M3.

5.6.2 Creazione scenari economici

Come per il petrolio e per il propilene, si procederà ora anche per l'acido acetico alla generazione degli scenari (Figura 5.21).

$$P_{HAC}(t) = P_{M3}(t) * (1 + rand(-1,1) * \sigma_{HAC} + \mu_{HAC})$$

Dove:

- $P_{M3}(t)$ è il prezzo valutato dal modello econometrico
- σ_{HAC} è la deviazione standard degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile dell'acido acetico ($\sigma_{HAC} = 0.0336253$)
- μ_{HAC} è la media degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile dell'acido acetico ($\mu_{HAC} = -0.00388324$)

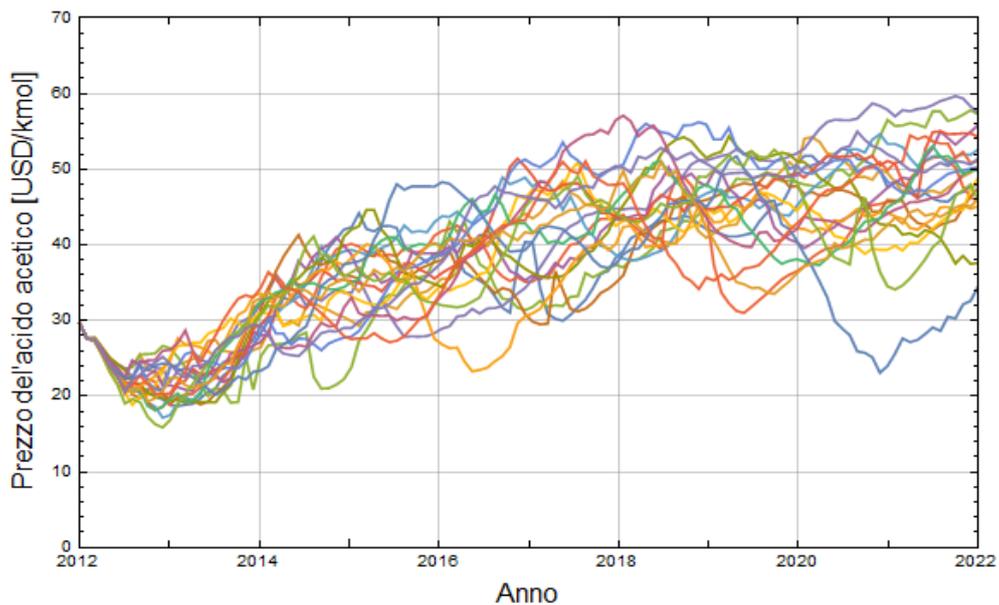


Figura 5.21: 20 scenari dei prezzi dell'acido acetico generati per un orizzonte futuro di 10 anni.

5.7 Acido Acrilico

L'analisi preliminare di questo composto è già stata effettuata nel Capitolo 2, per cui ci si concentrerà subito all'individuazione del modello econometrico.

5.7.1 Modelli econometrici dell'acido acrilico

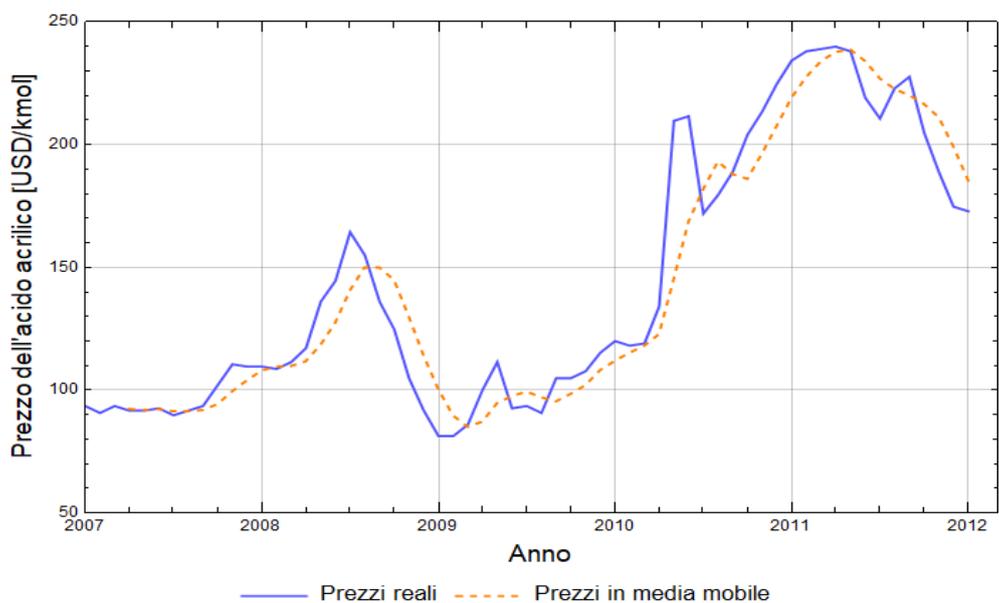


Figura 5.22: Prezzi dell'acido acrilico reali vs. prezzi dell'acido acrilico in media mobile.

Attraverso lo studio dell'autocorrelogramma (Figura 5.23) si può notare come il prezzo dell'acido acrilico al tempo (t) presenti un'elevata correlazione con i prezzi ai tempi da ($t - 1$) a ($t - 4$). Analizzando il correlogramma in Figura 5.24a si può notare come nemmeno l'acido acrilico sia fortemente dipendente dal CO. Sarà quindi anche in questo caso necessario individuare altre *commodities* di riferimento al fine di ottenere un modello affidabile. Nella Figura 5.24b, è possibile notare come l'acido acrilico abbia una discreta dipendenza, soprattutto al tempo ($t - 1$) e ($t - 2$), dai prezzi del propilene.

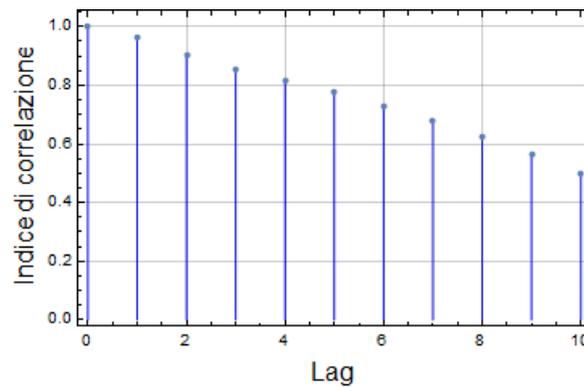


Figura 5.23: Autocorrelogramma della serie storica dei prezzi dell'acido acrilico.

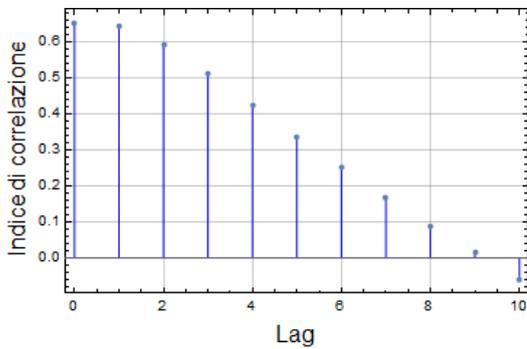


Figura 5.24a: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acrilico e il prezzo del petrolio.

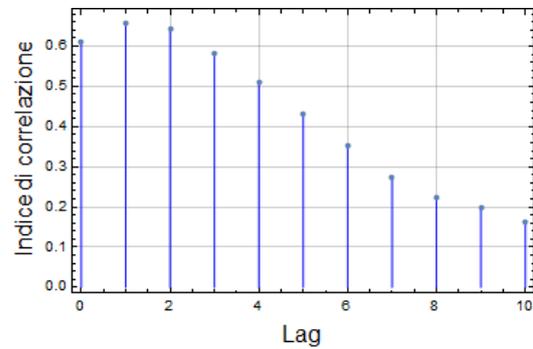


Figura 5.24b: Correlogramma tra il prezzo dell'acido acrilico e il prezzo del propilene.

Anche per quanto riguarda l'acido acrilico sono stati sviluppati tre differenti modelli, i cui risultati vengono confrontati in Tabella 5.7.

$$M1: P_{AA}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{AA}(t - 1)$$

$$M2: P_{AA}(t) = A + B P_{CO}(t) + C P_{Prop}(t) + D P_{Prop}(t - 1) + E P_{AA}(t - 1)$$

$$M3: P_{AA}(t) = A + B P_{CO}(t - 1) + C P_{Prop}(t) + D P_{AA}(t - 1)$$

Come possiamo notare dalla Tabella 5.7, il modello M1 non è molto accurato. Nel modello M2 si è quindi cercato, al fine di migliorare l'accuratezza, di introdurre la dipendenza dai prezzi del propilene (più precisamente ai tempi (t) e $(t - 1)$). Infine si può notare come, nel modello M3, la rimozione della dipendenza dal prezzo del propilene al tempo $(t - 1)$ abbia portato ad un lieve aumento dell' $R^2_{Adjusted}$. Questo incremento dell' $R^2_{Adjusted}$ nonostante la rimozione di un parametro regressivo porta alla conclusione che il modello M2 era sovra parametrizzato.

Tabella 5.7: Parametri di regressione per i modelli dell'acido acrilico.

Modello	A	B	C	D	E	R ²	R ² Adjusted
M1	0.8684	0.06241	0.9681	-	-	97.64%	97.56%
M2	-12.00	-0.4876	1.469	-0.2321	0.9606	98.87%	98.778%
M3	-12.89	-0.5322	1.344	0.9567	-	98.85%	98.783%

In Figura 5.25, Figura 5.26 e Figura 5.27, si può notare come il modello M2 sia più accurato del modello M1 e come il modello M3 sia più accurato, anche se non di molto, del modello M2.

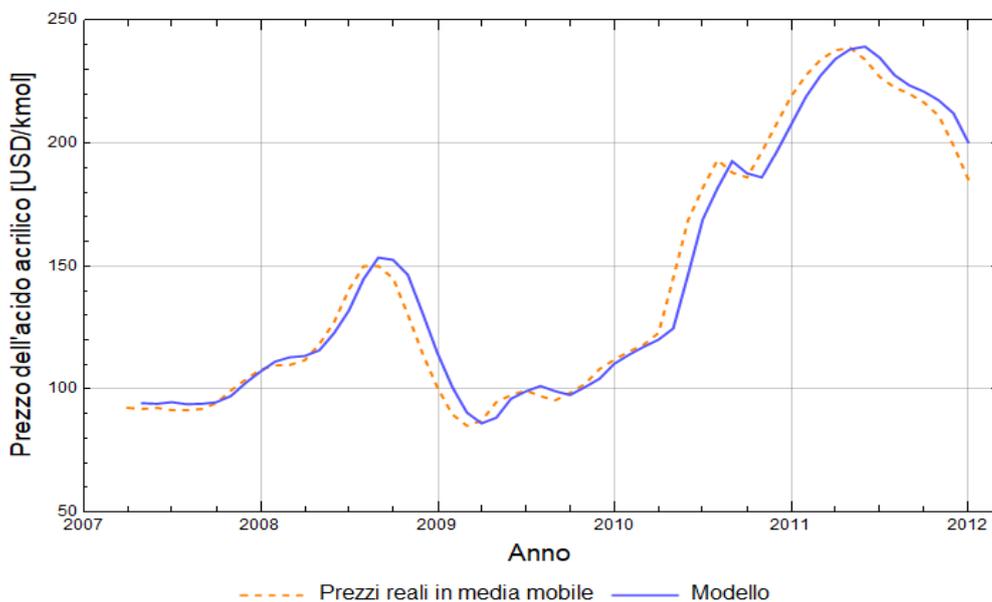


Figura 5.25: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M1.

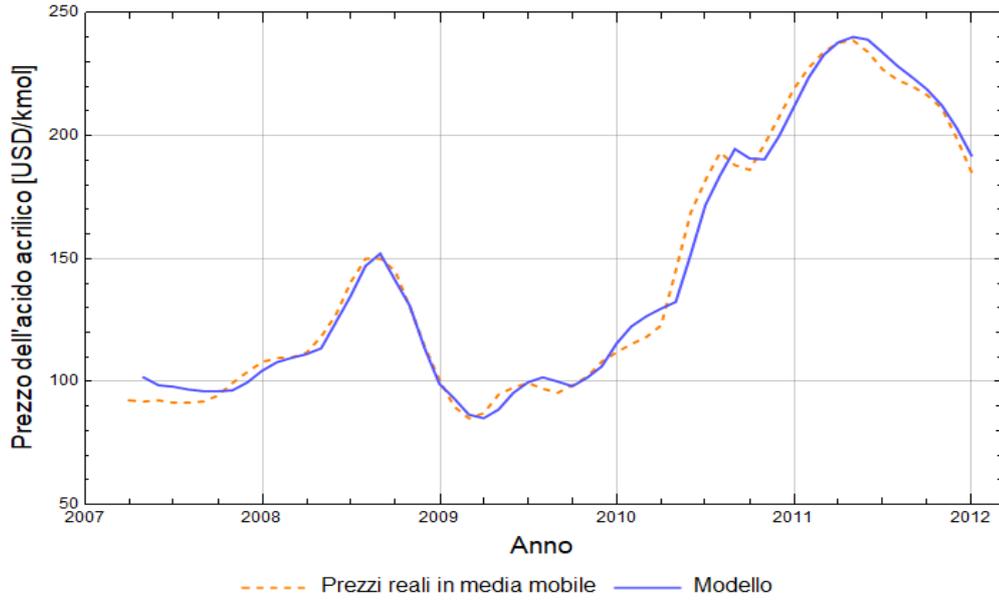


Figura 5.26: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M2.

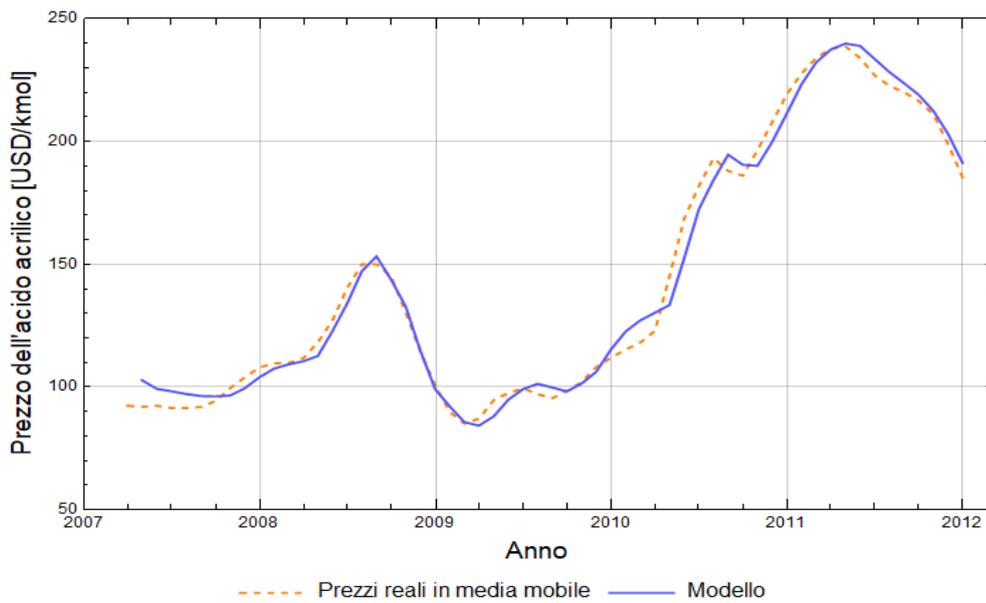


Figura 5.27: Prezzi reali in media mobile vs. Modello M3.

5.7.2 Creazione scenari economici

Si procede ora alla generazione degli scenari anche per l'acido acrilico (Figura 5.28)

$$P_{AA}(t) = P_{M3}(t) * (1 + rand(-1,1) * \sigma_{AA} + \mu_{AA})$$

Dove:

- $P_{M3}(t)$ è il prezzo valutato dal modello econometrico

- σ_{AA} è la deviazione standard degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile dell'acido acrilico ($\sigma_{AA} = 0.0410869$)
- μ_{AA} è la media degli errori tra il modello e i prezzi reali in media mobile dell'acido acrilico ($\mu_{AA} = 0.00241320$)

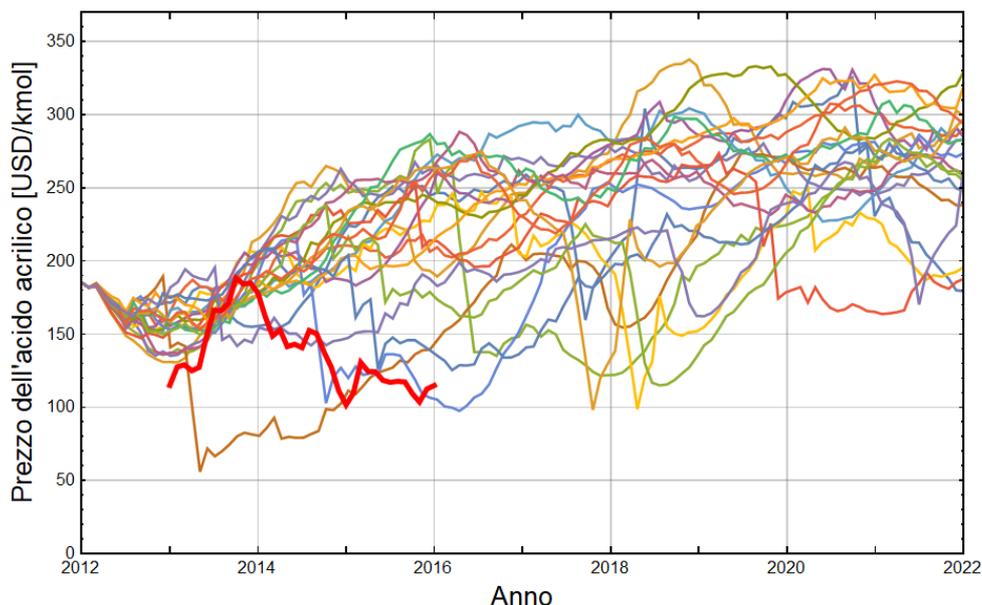


Figura 5.28: 20 scenari dei prezzi dell'acido acrilico generati per un orizzonte futuro di 10 anni. La linea rossa rappresenta i prezzi reali dell'AA a partire da Gennaio 2013 fino a Gennaio 2016.

5.8 Predictive Conceptual Design

5.8.1 PCD su 3000 scenari

Il Predictive Conceptual Design (Barzaghi *et al.* 2015) consiste nella valutazione del $DEP4^{Cum}$ per diversi possibili scenari futuri e si differenzia principalmente dal Dynamic Conceptual Design per il fatto che, in quest'ultimo, il $DEP4^{Cum}$ è valutato prendendo in considerazione i prezzi storici passati. In particolare nel PCD si procede alla ricerca del massimo del $DEP4^{Cum}$ per ognuno degli N scenari di evoluzione futura, considerando le 6426 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 $DEP4^{Cum}$ per un opportuno intervallo temporale futuro di esercizio dell'impianto. Nello specifico, in questo elaborato, si è

scelto un periodo temporale di 10 anni. Al fine di ottenere un insieme ragionevole di dati sulle tendenze di mercato, occorre inoltre studiare un gran numero di scenari. Nel presente elaborato sono stati studiati quattro differenti casi con numero di scenari crescente (più precisamente 3000, 5000, 10000 e 20000), questo in quanto uno degli obiettivi finali è la verifica dell'esistenza o meno di una condizione asintotica nel numero di configurazioni ottimali al crescere del numero di scenari generati. Tutto ciò sarà analizzato in dettaglio nel paragrafo 5.8.2. In tabella 5.8 sono riportate le configurazioni ottimali e le rispettive percentuali ottenute per il caso con 3000 scenari.

Tabella 5.8: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 3000 scenari di previsione futura.

	Indice configurazione	Scenari massimizzati	% Cumulata	Temperatura [°C]	Volume reattore [m ³]	Portata Vapore [kmol/h]
1	#3498 [33.7%]	1011	33.7	201	1020	440
2	#3456[13.23%]	397	46.93	200	1080	440
3	#3497[12.57%]	377	59.5	201	1040	440
4	#3398[12.1%]	363	71.6	203	980	440
5	#3496[11.47%]	344	83.07	201	1060	440
6	#3348[9.27%]	278	92.33	204	960	440
7	#5736[2.77%]	83	95.1	199	1140	500
8	#3350[2.3%]	69	97.4	204	920	440
9	#5785[1.4%]	42	98.8	198	1180	500
10	#3545[0.367%]	11	99.17	200	1100	440
11	#3349[0.267%]	8	99.43	204	940	440
12	#3250[0.233%]	7	99.67	206	880	440
13	#5784[0.1%]	3	99.77	198	1200	500
14	#3300[0.1%]	3	99.87	205	900	440
15	#3446[0.0667%]	2	99.93	202	1040	440
16	#3251[0.0333%]	1	99.97	206	860	440
17	#5833[0.0333%]	1	100	197	1240	500

In Figura 5.29 è riportata la distribuzione del $DEP4^{Cum}$ per la configurazione a percentuale maggiore (#3498), mentre in Tabella 5.9 sono riportati i dati statistici relativi allo scenario #2.

Tabella 5.9: Dati statistici $DEP4^{Cum}$ relativi allo scenario #2.

Media	1.39E+10	USD
Dev Std	1.72E+9	USD
Massimo	2.23E+10	USD
Minimo	8.97E+9	USD

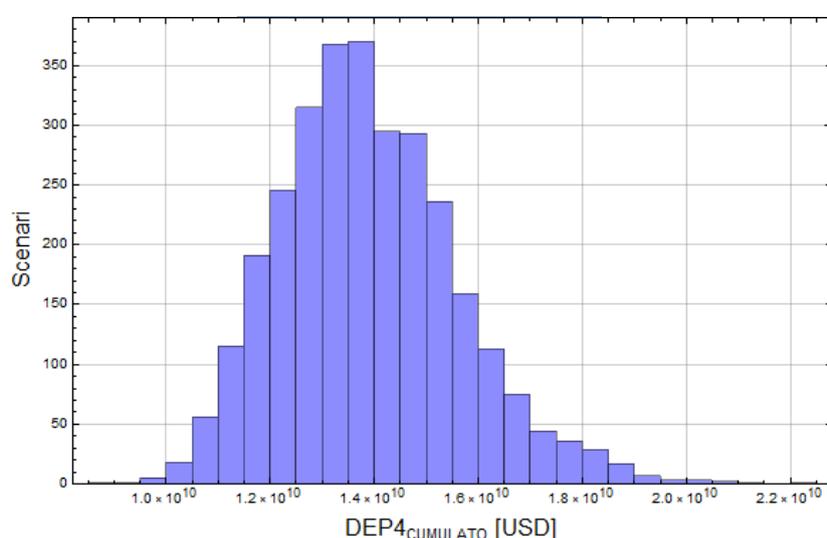


Figura 5.29: Distribuzione $DEP4^{Cum}$ per la configurazione #3498 considerando 3000 scenari.

Innanzitutto, dalla Tabella 5.8 si può notare come la configurazione #3695 (considerata quella ottimale per la serie storica passata) non sia neppure presente tra le configurazioni che ottimizzano i 3000 scenari futuri. È possibile inoltre osservare che delle 6426 configurazioni di impianto elaborate dalla griglia di analisi, soltanto 17 sono quelle che ottimizzano i 3000 scenari proposti. In particolare si osserva che le prime 9 configurazioni (#3498, #3456, #3497, #3398, #3496, #3348, #5736, #3350, #5785) ricoprono circa il 99% degli scenari totali. Ulteriormente è possibile constatare come le prime 5 configurazioni a percentuale maggiore presentino lo stesso valore di portata di vapore (440 kmol/h) e come siano tutte contenute in un intervallo di temperatura di soli $4 \text{ }^\circ\text{C}$ e un intervallo di volume di 100 m^3 . I risultati mostrati in Tabella 5.8 rivelano tuttavia che, al contrario di quanto mostrato in Barzaghi e Conte (2015), questo approccio

di ottimizzazione non conduce ad un numero così esiguo di possibili configurazioni ottimali, bensì ad una gamma più ampia. Sempre rispetto a Barzagli e Conte (2015), in Tabella 5.8 si può evidenziare che non compare una vera e propria configurazione dominante su tutte le altre. Questo risultato potrebbe essere ricondotto al tipo di *commodities* presenti all'interno del processo di produzione dell'acido acrilico. A differenza di Barzagli e Conte (2015), infatti, alcune delle *commodities* utilizzate (acido acetico e acido acrilico), come mostrato dai correlogrammi in Figura 5.17a sottoparagrafo 5.6.1 e Figura 5.24a sottoparagrafo 5.7.1, risultano molto poco correlate al petrolio. Il basso indice di correlazione potrebbe essere dovuto al fatto che, queste ultime, non sono direttamente prodotte dal greggio, ma prevedono una serie di processi intermedi prima di giungere al prodotto finale (*i.e.* l'acido acetico è prodotto tramite processo Monsanto attraverso la carbonilazione del metanolo con catalizzatori a base di Rodio).

In Figura 5.30, Figura 5.31 e Figura 5.32 vengono riprodotti gli andamenti dei $DEP4^{Cum}$ al variare della temperatura di esercizio, del volume del reattore e della portata di vapore alimentata per la configurazione #3498 applicata ad uno scenario economico massimizzato da essa (scenario #2). In Figura 5.33, Figura 5.34 e Figura 5.35 sono invece rappresentati gli andamenti dei $DEP4^{Cum}$ in 3D, rispettivamente al variare di temperatura-volume, volume-portata di vapore e temperatura-portata di vapore.

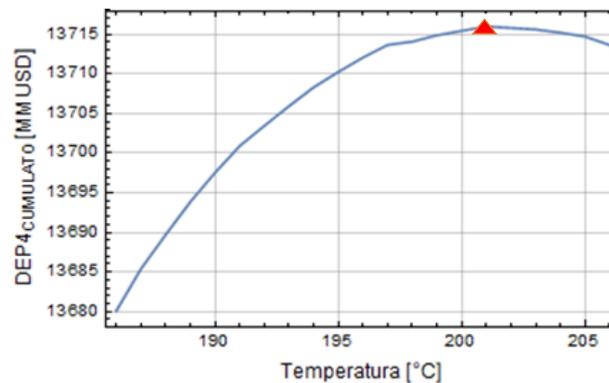


Figura 5.30: Andamento $DEP4^{Cum}$ al variare della temperatura. Portata di vapore e volume del reattore fissati rispettivamente a 440 kmol/h e 1020 m^3 . Il marcatore a triangolo evidenzia la posizione del punto di massimo.

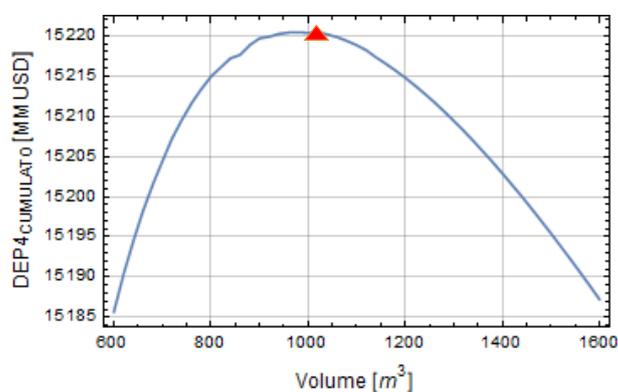


Figura 5.31: Andamento $DEP4^{Cum}$ al variare del volume. Portata di vapore e temperatura del reattore fissate rispettivamente a 440 kmol/h e 201 °C. Il marcatore a triangolo evidenzia la posizione del punto di massimo.

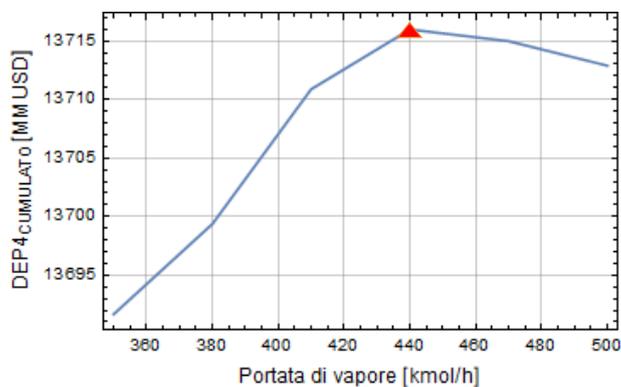


Figura 5.32: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare della portata di vapore. Volume e temperatura del reattore fissati rispettivamente a 1020 m³ e 201 °C. Il marcatore a triangolo evidenzia la posizione del punto di massimo.

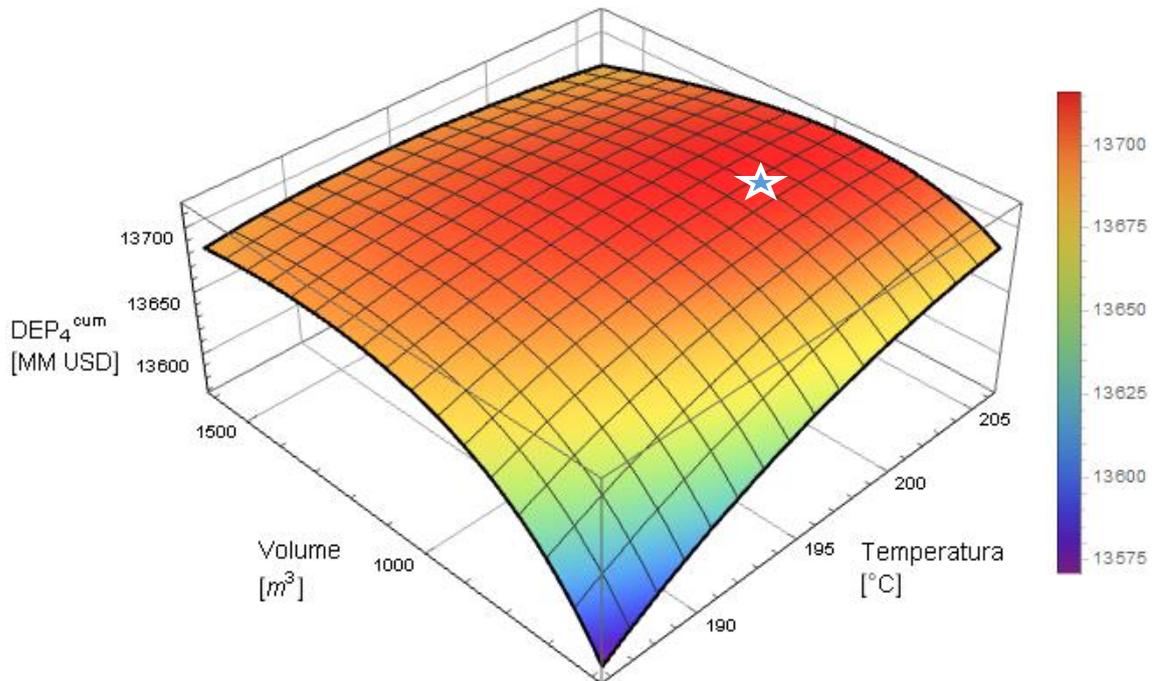


Figura 5.33: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare del volume e della temperatura del reattore. Portata di vapore fissata a 440 kmol/h. Il marcatore a stella evidenzia la posizione del punto di massimo.

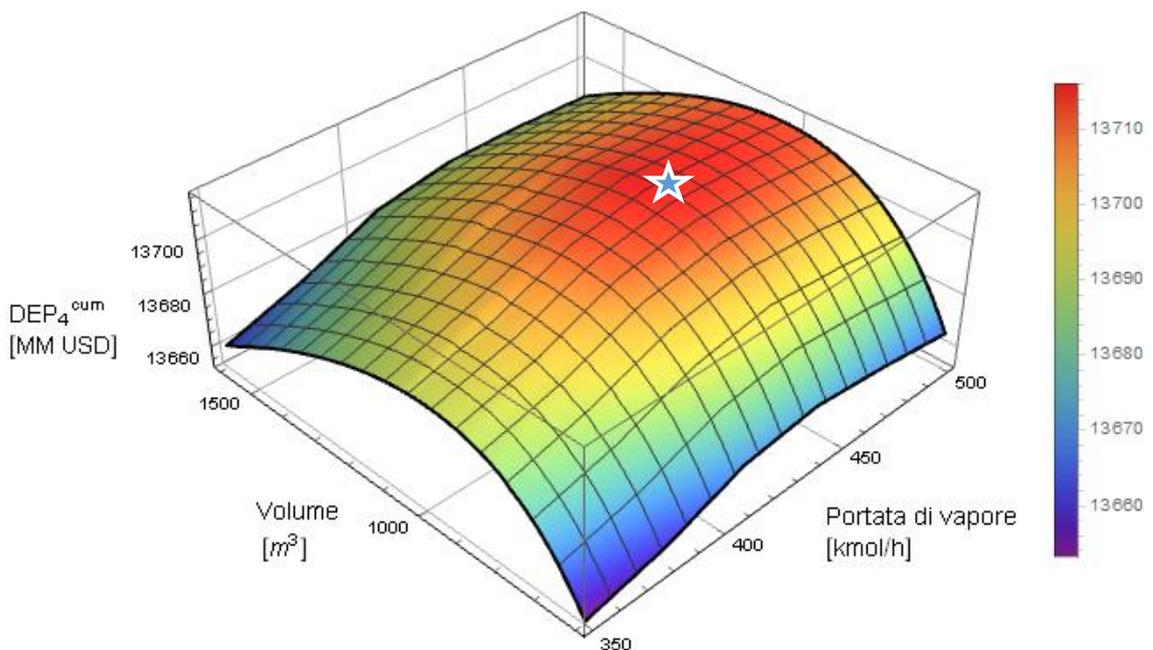


Figura 5.34: Andamento dei $DEP4^{Cum}$ al variare del volume del reattore e della portata di vapore. Temperatura fissata a 201 °C. Il marcatore a stella evidenzia la posizione del punto di massimo.

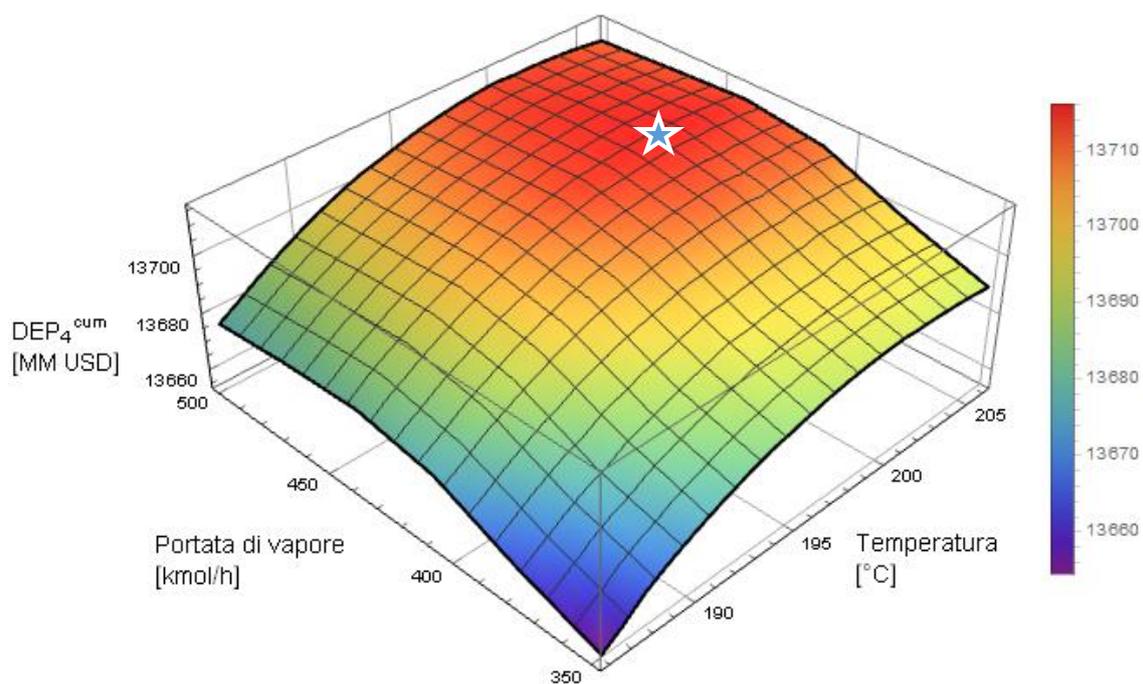


Figura 5.35: Andamento dei DEP_4^{cum} al variare della temperatura del reattore e della portata di vapore. Volume fissato a 1020 m^3 . Il marcatore a stella evidenzia la posizione del punto di massimo.

5.8.2 Estensione a 5000, 10000 e 20000 scenari

In questo sottoparagrafo si andrà ad utilizzare il PCD per un numero di scenari futuri più ampio, al fine di osservare se il set di configurazioni ottimali sia funzione o meno del numero di scenari a cui tale metodo è applicato. Si riportano in Tabella 5.10, Tabella 5.11 e Tabella 5.12 le configurazioni ottimali e le rispettive percentuali ottenute per i vari casi.

Tabella 5.10: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 5000 scenari di previsione futura.

	Indice configurazione	Scenari massimizzati	% Cumulata	Temperatura [°C]	Volume reattore [m ³]	Portata Vapore [kmol/h]
1	#3498 [33.42%]	1671	33.42	201	1020	440
2	#3398[13.32%]	666	46.74	203	980	440
3	#3546[12.24%]	612	58.98	200	1080	440
4	#3497[11.92 %]	596	70.9	201	1040	440
5	#3496[11.48%]	574	82.38	201	1060	440
6	#3348[9.46%]	473	91.84	204	960	440
7	#5736[2.84%]	142	94.68	199	1140	500
8	#3350[2.44%]	122	97.12	204	920	440
9	#5785[1.42%]	71	98.54	198	1180	500
10	#3545[0.5%]	25	99.04	200	1100	440
11	#3349[0.34%]	17	99.38	204	940	440
12	#3250[0.26%]	13	99.64	206	880	440
13	#3300[0.14%]	7	9.78	205	900	440
14	#5784[0.12%]	6	99.9	198	1200	500
15	#3446[0.06%]	3	99.96	202	1040	440
16	#3251[0.02%]	1	99.98	206	860	440
17	#5833[0.02%]	1	100	197	1240	500

Tabella 5.11: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 10000 scenari di previsione futura.

	Indice configurazione	Scenari massimizzati	% Cumulata	Temperatura [°C]	Volume reattore [m ³]	Portata Vapore [kmol/h]
1	#3498 [33.62%]	3362	33.62	201	1020	440
2	#3398[13.26%]	1326	46.88	203	980	440
3	#3546[12.62%]	1262	59.5	200	1080	440
4	#3497[12.26 %]	1226	71.76	201	1040	440
5	#3496[11.32%]	1132	83.08	201	1060	440
6	#3348[9. %]	900	92.08	204	960	440
7	#5736[2.9%]	290	94.98	199	1140	500
8	#3350[2.26%]	226	97.24	204	920	440
9	#5785[1.41%]	141	98.65	198	1180	500
10	#3545[0.54%]	54	99.19	200	1100	440
11	#3349[0.28%]	28	99.47	204	940	440
12	#3250[0.18%]	18	99.65	206	880	440
13	#5784[0.16%]	16	99.81	198	1200	500
14	#3300[0.13%]	13	99.94	205	900	440
15	#3446[0.03%]	3	99.97	202	1040	440
16	#5833[0.02%]	2	99.99	197	1240	500
17	#3251[0.01%]	1	100	206	860	440

Tabella 5.12: Configurazioni ottimali ottenute con approccio PCD su 20000 scenari di previsione futura.

	Indice configurazione	Scenari massimizzati	% Cumulata	Temperatura [°C]	Volume reattore [m ³]	Portata Vapore [kmol/h]
1	#3498 [33.54%]	6708	33.54	201	1020	440
2	#3398[13.08%]	2616	46.62	203	980	440
3	#3546[12.85%]	2571	59.47	200	1080	440

4	#3497[12.43 %]	2486	71.90	201	1040	440
5	#3496[11.11%]	2221	83.01	201	1060	440
6	#3348[9.29 %]	1858	92.3	204	960	440
7	#5736[2.67%]	534	94.97	199	1140	500
8	#3350[2.25%]	449	97.215	204	920	440
9	#5785[1.3%]	260	98.515	198	1180	500
10	#3545[0.66%]	132	99.175	200	1100	440
11	#3349[0.25%]	50	99.425	204	940	440
12	#5784[0.2%]	40	99.625	198	1200	500
13	#3300[0.17%]	34	99.795	205	900	440
14	#3250[0.14%]	28	99.935	206	880	440
15	#5833[0.02%]	4	99.955	197	1240	500
16	#3446[0.02%]	4	99.975	202	1040	440
17	#3251[0.01%]	2	99.985	206	860	440
18	#6274[0.005%]	1	99.99	188	1600	500
19	#5834[0.005%]	1	99.995	197	1220	500
20	#5882[0.005%]	1	100	196	1280	500

Nelle tabelle sopra riportate si può notare come le configurazioni dominanti rimangano invariate. In Tabella 5.10 è possibile osservare che, rispetto al caso con 3000 scenari, la configurazione #3398 presenta una percentuale maggiore di scenari massimizzati e più precisamente passa dal 12.1 % al 13.32 %. Questa variazione si manifesta in maniera analoga anche in Tabella 5.11 e Tabella 5.12, rispettivamente si passa da 12.1 % a 13.26 % per 10000 scenari e a 13.08 % per 20000 scenari. In Tabella 5.12 è possibile constatare la presenza di 3 nuove configurazioni rispetto ai casi precedenti. Tuttavia, esse massimizzano solamente uno scenario ciascuna su 20000, di conseguenza la loro rappresentatività può essere considerata trascurabile. In conclusione è possibile affermare che, per quanto riguarda l'estensione a 5000, 10000 e 20000 scenari, si ottengono risultati simili (in termini di distribuzione percentuale delle configurazioni ottimali) al caso con 3000 scenari. È quindi verificata l'esistenza di una condizione asintotica nella distribuzione delle configurazioni all'aumentare del numero di scenari di previsione futura. Data l'esistenza di questo asintoto, al fine di valutare l'effetto della variabilità dei prezzi sulla progettazione dell'impianto di produzione dell'acido acrilico, si può quindi ritenere sufficiente la

generazione di soli 3000 scenari, in quanto un aumento di questi ultimi non porterebbe a risultati diversi, ma solamente ad un aumento dei costi computazionali.

In Figura 5.36 è riportata la distribuzione, all'interno del dominio di calcolo, delle configurazioni ottimali ottenute. Risulta infatti molto importante visualizzare come le configurazioni ottimali siano distribuite all'interno del dominio di calcolo al fine di avere un'idea della loro dispersione. In particolare, è possibile notare come la maggior parte delle configurazioni risulti concentrata in una regione di spazio sufficientemente limitata. Da tale distribuzione è ragionevole constatare come la variabilità dei prezzi di mercato abbia avuto un impatto modesto sulle variabili di progetto ed operative dell'impianto in considerazione. In conclusione, l'impianto di produzione dell'acido acrilico risulta quindi mediamente sensibile alle fluttuazioni dei prezzi delle *commodities*.

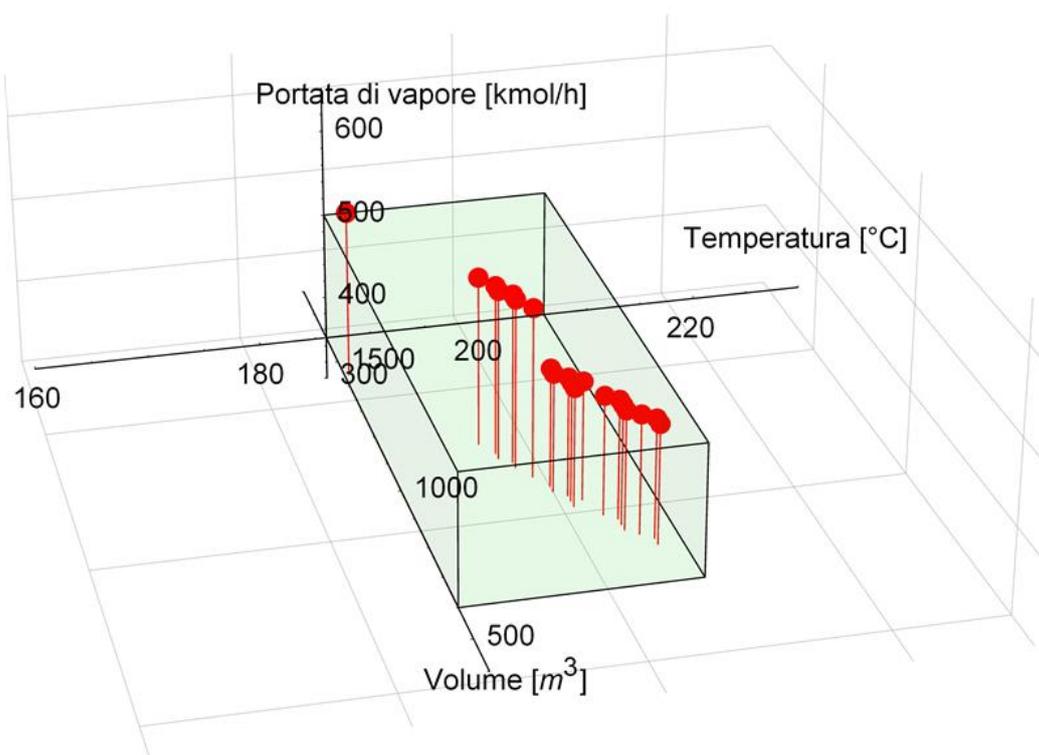


Figura 5.36: Distribuzione delle configurazioni dominanti all'interno della griglia di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari.

In Figura 5.38, Figura 5.40 e Figura 5.42 viene riportata la distribuzione delle configurazioni ottimali rivista da diverse prospettive (Figura 5.37, Figura 5.39, Figura 5.41), tutto ciò al fine di rendere più chiara e comprensibile la rappresentazione riprodotta in Figura 5.36. Nelle seguenti figure (Figura 5.38, Figura 5.40 e Figura 5.42), la grandezza dei pallini è proporzionale al numero di scenari massimizzati, mentre l'intensità del colore è inversamente proporzionale a

quest'ultima. La scelta di utilizzare anche l'intensità del colore come parametro, è data dal fatto che molti pallini risultano sovrapposti ed utilizzando un solo colore quelli più piccoli sarebbero stati oscurati da quelli più grandi. Il numero associato ad ogni pallino indica la posizione della configurazione all'interno della Tabella 5.12. In Figura 5.38, Figura 5.40 e Figura 5.42 è possibile osservare come alcune delle configurazioni risultino poste ai limiti del dominio. In particolare, si osserva la presenza di 9 configurazioni ai bordi della griglia di calcolo:

- 6 posizionate al limite superiore del valore della portata di vapore (#7, #9, #12, #15, #19, #20)
- 1 posizionata al limite superiore sia della portata di vapore che del volume (#18)
- 2 posizionate al limite superiore di temperatura (#14, #17)

Queste configurazioni, pur essendo posizionate ai limiti del dominio di calcolo, presentano un impatto decisamente poco significativo sulla distribuzione finale, in quanto massimizzano una percentuale di scenari molto bassa (la configurazione a percentuale maggiore è la #7, che massimizza il 2.67 % degli scenari, mentre la percentuale cumulata di massimizzazione degli scenari di queste configurazioni presenta un valore del 4.355 %).

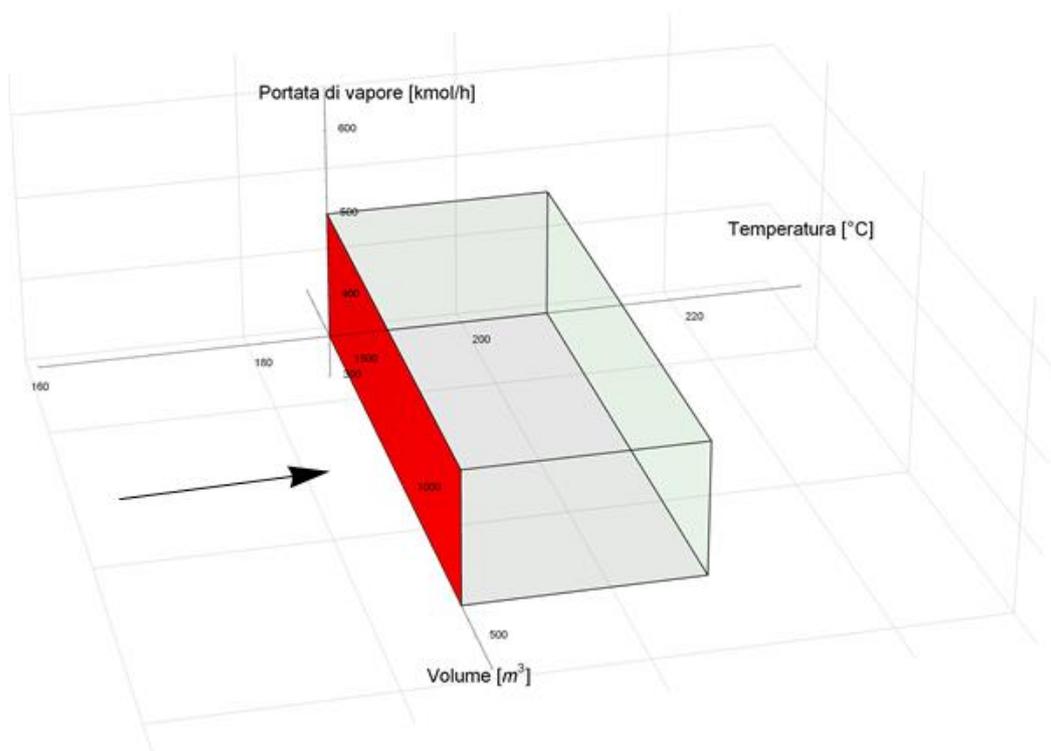


Figura 5.37: Selezione della prospettiva laterale del dominio di calcolo riportato in Figura 5.36: piano Portata di vapore-Volume.

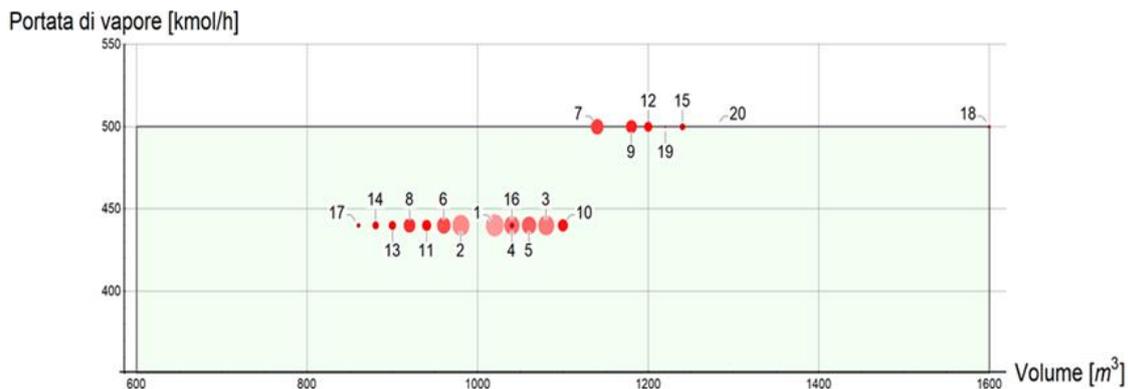


Figura 5.38: Vista bidimensionale della distribuzione delle configurazioni all'interno del dominio di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari, con diametro dei singoli punti direttamente proporzionale e intensità di colore inversamente proporzionale alla percentuale di scenari massimizzati. Proiezione della prospettiva laterale del dominio di calcolo riportata in Figura 5.37.

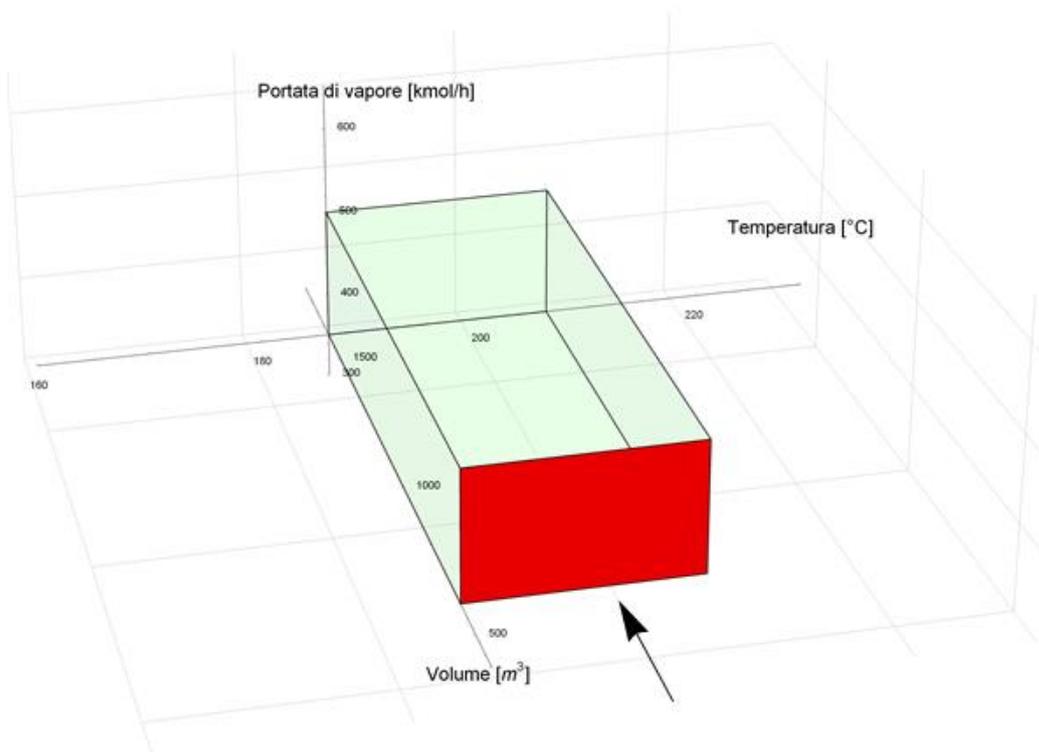


Figura 5.39: Selezione della prospettiva frontale del dominio di calcolo riportato in Figura 5.36: piano Portata di vapore-Temperatura.

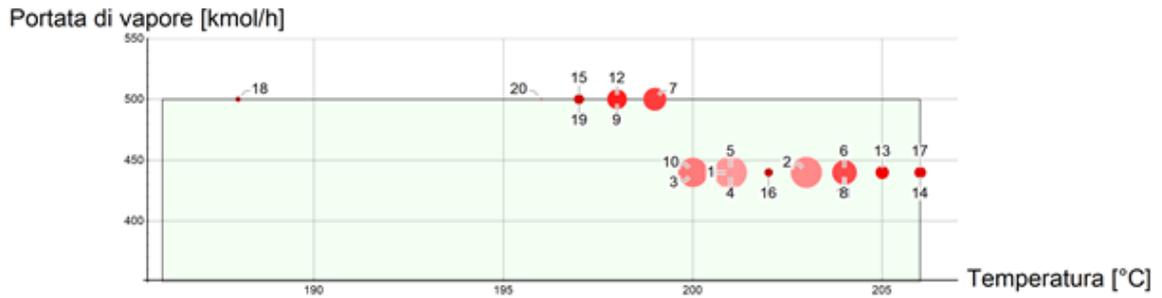


Figura 5.40: Vista bidimensionale della distribuzione delle configurazioni all'interno del dominio di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari, con diametro dei singoli punti direttamente proporzionale e intensità di colore inversamente proporzionale alla percentuale di scenari massimizzati. Proiezione della prospettiva frontale del dominio di calcolo riportata in Figura 5.39.

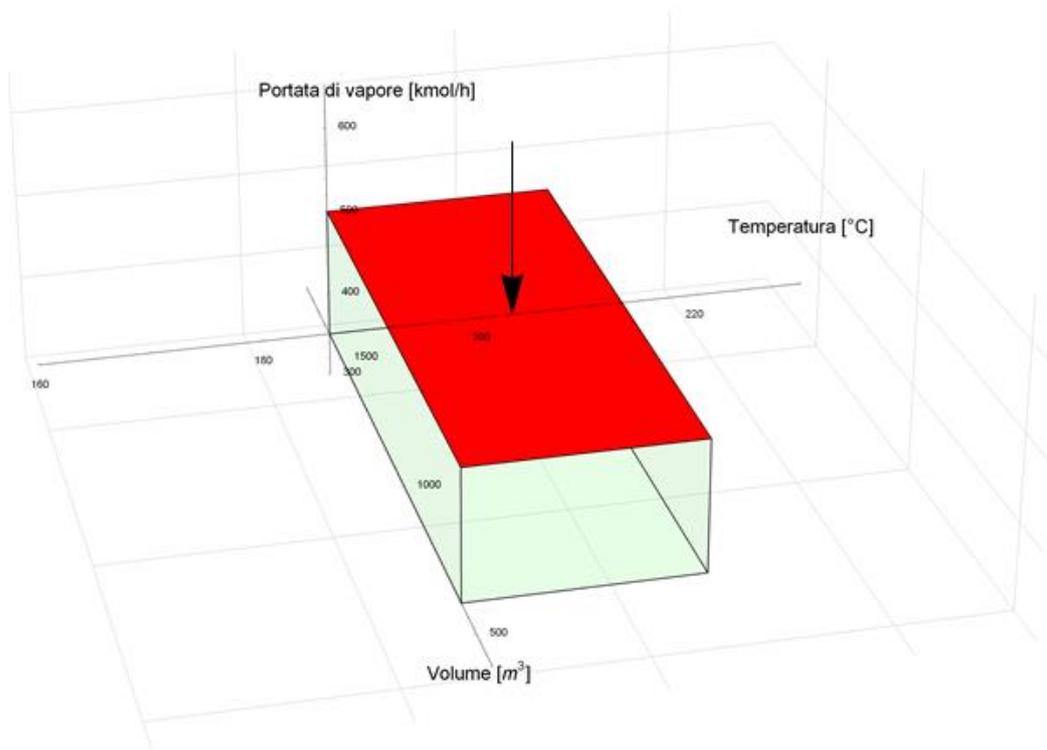


Figura 5.41: Selezione della prospettiva superiore del dominio di calcolo riportato in Figura 5.36: piano Volume-Temperatura.

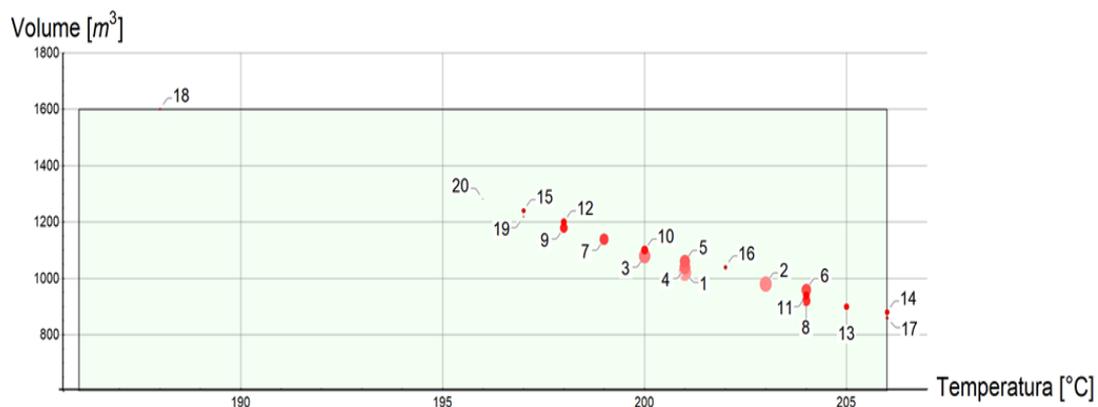


Figura 5.42: Vista bidimensionale della distribuzione delle configurazioni all'interno del dominio di calcolo, ottenute per il PCD applicato a 20000 scenari, con diametro dei singoli punti direttamente proporzionale e intensità di colore inversamente proporzionale alla percentuale di scenari massimizzati. Proiezione della prospettiva superiore del dominio di calcolo riportata in Figura 5.41.

Capitolo 6

Conclusioni e sviluppi futuri

L'obiettivo di questa tesi è stato quello di analizzare come la variabilità di mercato influisca notevolmente sulla progettazione di un impianto chimico e, più precisamente, dimostrare come l'approccio del *Conceptual Design* (Douglas, 1988) possa essere migliorato attraverso l'introduzione di opportuni modelli econometrici (DCD e PCD). Il DCD e il PCD hanno dimostrato che la configurazione ottimale di impianto è sensibilmente affetta dalle diverse quotazioni del petrolio greggio e delle *commodities* utilizzate. In particolare, per quanto riguarda il PCD, è stata ottenuta non una sola configurazione, ma una distribuzione di configurazioni ottimali, ognuna delle quali massimizza uno o più scenari di previsione futura. Il risultato è rimasto invariato anche per l'estensione del PCD ad un numero di scenari nettamente maggiore (5000, 10000, 20000). Per quanto riguarda i possibili sviluppi futuri si potrebbe pensare, dato che nel presente elaborato di tesi si è riscontrata la presenza di configurazioni posizionate sui bordi del dominio, di ampliare la griglia di calcolo al fine di verificare se, queste ultime, acquistino una maggiore rilevanza all'interno della distribuzione oppure rimangano invariate. Inoltre, poiché è stato utilizzato un numero decisamente ristretto di gradi di libertà rispetto ai tipici problemi di ottimizzazione, si potrebbe considerare l'introduzione di nuove variabili (*i.e.* rapporto di *splitting* o pressione di esercizio del reattore).

Un ulteriore sviluppo potrebbe consistere nell'utilizzo dei dati raccolti, grazie al collegamento tra UniSim® Design Suite e Mathematica®, come *database* delle possibili configurazioni di impianto. Questo al fine di velocizzare un'ipotetica ottimizzazione futura in tempo reale dell'impianto installato, una volta opportunamente assegnate le variabili progettuali.

Per quanto riguarda la modellazione degli scenari, si potrebbero utilizzare modelli diversi da quelli econometrici (basati quindi anche sulle fluttuazioni dei mercati, sugli eventi naturali, sulle tensioni politiche, sulle guerre, sulla progressione tecnologica, e la legge sulla domanda e l'offerta) per verificare quanto la scelta del metodo utilizzato influisca sulla progettazione dell'impianto.

A proposito della costruzione dei modelli econometrici, sarebbe interessante verificare se l'introduzione di un componente di riferimento intermedio tra il petrolio greggio e le *commodities* non direttamente dipendenti da esso, porti allo sviluppo di un modello più accurato al fine di ottenere scenari di previsione futura più realistici. Sarebbe inoltre utile poter disporre di serie

storiche dei prezzi con orizzonti temporali più ampi (soprattutto per le *commodities*), così da poter migliorare i risultati ottenuti.

Ulteriori valutazioni potrebbero essere effettuate utilizzando approcci diversi dal PCD, ad esempio impiegando indici finanziari come il *net present value* (NPV) o l'*internal rate of return* (IRR). Questi indicatori sono infatti ben distanti dall'EP, in quanto basati su un'analisi di tipo finanziario (che tiene quindi conto dei tassi di interesse dell'investimento).

Appendice A

Formule utilizzate per la stima dei costi delle apparecchiature

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.

A.1 Indici

F_c = indice di correlazione

F_d = indice di progettazione

F_p = indice legato alla pressione di esercizio

F_m = indice legato al tipo di materiale

F_t = indice legato alla tipologia di piatto utilizzato nelle colonne di distillazione

F_s = indice legato allo spazio tra i piatti delle colonne di distillazione

A.2 Scambiatori di calore

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

A è l'area dello scambiatore in ft^2 .

$$F_c = (F_d + F_p) * F_m$$

A.3 Compressore

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

bhp è la potenza in hp .

$$F_c = F_d$$

A.4 Reattori

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

D è il diametro del reattore, mentre H è l'altezza/lunghezza del reattore. Entrambe le grandezze risultano espresse in ft .

$$F_c = (F_m * F_p)$$

A.5 Colonna di distillazione a piatti

Come è possibile notare dalla formula sottostante, il costo della colonna di distillazione a piatti è ricavato dalla somma di due contributi. Il primo contributo è legato al costo del *vessel* (i.e. serbatoio), mentre il secondo è legato al costo dei piatti presenti all'interno di quest'ultimo.

$$Costo_{Colonna\ a\ piatti} = Costo_{Vessel} + Costo_{Piatti}$$

A.5.1 Serbatoio

$$Costo_{Serbatoio} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 101.9 D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + F_c)$$

D è il diametro della colonna, mentre H è l'altezza della colonna. Entrambe le grandezze risultano espresse in ft .

$$F_c = (F_m * F_p)$$

A.5.2 Piatti

$$Costo_{Piatto} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) 4.7 D^{1.55} H_{tot} F_c$$

$$F_c = (F_s + F_t + F_m)$$

Appendice A: Formule utilizzate per la stima dei costi delle apparecchiature

$$H_{tot} = (N_{piatti} - 1) * H + H_{colonna}$$

$$H_{colonna} = 4.5m$$

D è il diametro della colonna in ft ed è fornito direttamente UniSim® attraverso uno strumento di dimensionamento presente all'interno del simulatore. H è la spaziatura tra i piatti espressa in ft e considerata pari a $24in$, mentre $H_{colonna}$ rappresenta l'altezza della colonna di distillazione il cui valore risulta generalmente compreso tra $4 m$ e $5 m$, come riportato in Manca (2016).

Appendice B

Collegamento Mathematica[®]—UniSim[®]

Questa appendice contiene una piccola parte del codice Mathematica[®] scritto per creare un collegamento con UniSim[®] Design. Ogni parte del codice ha uno scopo specifico, come spiegato nei commenti. Il nome delle apparecchiature, dei flussi materiali e dei flussi energetici presenti in UniSim[®] saranno di colore grigio.

B.1 Collegamento, apertura e chiusura di UniSim[®] Design da Mathematica[®]

```
Needs["NETLink`"];  
InstallNET[];  
Server = CreateCOMObject["UniSimDesign.Application"]; (*Apri UniSim Design*)  
LoadFile = Server@SimulationCases@Open["C:\\ImpiantoAcidoAcrilico"]; (*Apri il File*)  
LoadFile@Visible = True; (*Rende la pagina di UniSim visibile sul desktop*)  
Server@Quit[] (*Chiude il File*)
```

B.2 Lettura variabili di apparecchiature, dei flussi di materia e dei flussi di energia e varie shortcuts

```
PortataPropilene=LoadFile@Flowsheet@MaterialStreams@Item["PROPYLENE"]@MolarFlowValue (*kmol/s*)  
Temperaturain=LoadFile@Flowsheet@MaterialStreams@Item["PROPYLENE"]@TemperatureValue (*°C*)  
QHX=LoadFile@Flowsheet@EnergyStreams@Item["QHX"]@HeatFlowValue (*kW*)  
Composizioni=LoadFile@Flowsheet@MaterialStreams@Item["STRIPPER"]@ComponentMolarFractionValue  
VolumeReattore=LoadFile@Flowsheet@MaterialStreams@Item["CSTR-100"]@VolumeValue (*m3*)  
VariabileX=LoadFile@Flowsheet@Operations@Item["SPRDSHT-1"]@Cell["A1"]@CellValue (*Legge il valore della  
variabile X all'interno dello spreadsheet-1*)  
LoadFile@Solver@CanSolve=False (*Ignora il solver*)  
LoadFile@Solver@CanSolve=True (*Attiva il solver*)  
LoadFile@LoadFile@Flowsheet@Operations@Item["ADJ-1"]@IsIgnored=True (*Ignora l'adjust-1*)  
LoadFile@LoadFile@Flowsheet@Operations@Item["ADJ-1"]@IsIgnored=False (*Ignora l'adjust-1*)
```

B.3 Scrittura variabili in UniSim® Design Suite mediante l'utilizzo di Mathematica®

LoadFile@Flowsheet@MaterialStreams@Item["PROPYLENE"]@MolarFlowValue={portata propilene/3600}
(*kmol/s*)

LoadFile@Flowsheet@MaterialStreams@Item["PROPYLENE"]@TemperatureValue= Temperatura (*°C*)

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*, 11(1), 63-72.

BAMM. (2013). Acrylic acid: A summary of safety and handling. Retrieved from <http://www.bamm.net/acrylic-acid-aa/>

BARZAGHI, R., & CONTE, A. (2015). Effetto della variabilità di mercato sulla progettazione di impianti chimici.

Baumeister, C., & Kilian, L. (2016). Understanding the decline in the price of oil since June 2014. *Journal of the Association of Environmental and Resource Economists*, 3(1), 131-158.

Biegler, L. T., Grossmann, I. E., & Westerberg, A. W. (1997). Systematic methods for chemical process design.

BUSCEMI, D., & PAGNONCELLI, M. (2016). Influence of market fluctuations on the computational design of a chemical plant.

Cai, J. (1994). A Markov model of switching-regime ARCH. *Journal of Business & Economic Statistics*, 12(3), 309-316.

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

Enrico Tronconi. (2011). *17_acido acetico*. Unpublished manuscript.

Effetto della variabilità di mercato sulla progettazione di un impianto industriale

- Fini, A., & Oliosi, M. (2010). *Studio Di Fattibilità Di Un Impianto Chimico in Funzione Della Variabili Di Mercato*,
- Fong, W. M., & See, K. H. (2002). A Markov switching model of the conditional volatility of crude oil futures prices. *Energy Economics*, 24(1), 71-95.
- g3data. Software used for extracting data from graphs. Retrieved from <http://www.frantz.fi/software/g3data.php>
- Guthrie, K. M. (1969). Data and techniques for preliminary capital cost estimating. *Chemical Engineering*, 76(6), 114-&.
- ICIS. (2017). Acrylic acid-acrylate esters prices, markets & analysis. Retrieved from <https://www.icis.com/chemicals/acrylic-acid-acrylate-esters/>
- Luyben, W. L. (2016). Economic trade-offs in acrylic acid reactor design. *Computers & Chemical Engineering*, 93, 118-127.
- Malchiodi, D. (2007). *Fare matematica con Mathematica*. Pearson Italia Spa, 108-109.
- Manca, D. (2012). A methodology to forecast the price of commodities. *Computer Aided Chemical Engineering*. Vol. 31, 1306-1310.
- Manca, D. (2013). Modeling the commodity fluctuations of OPEX terms. *Computers & Chemical Engineering*, 57, 3-9.
- Manca, D., A. Conte, and R. Barzaghi (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*, 29, 336-340.

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

PSE Lab. (2016). L6 – continuous optimization. Retrieved from <http://pselab.chem.polimi.it/corso-di-studio/process-systems-engineering/>

PSE Lab. (2016). LAB6 – computation of the EP4. Retrieved from <http://pselab.chem.polimi.it/corso-di-studio/process-systems-engineering/>

Reutemann, W., & Kieczka, H. (2011). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.

Sorknæs, P., Lund, H., & Andersen, A. N. (2015). Future power market and sustainable energy solutions—The treatment of uncertainties in the daily operation of combined heat and power plants. *Applied Energy*, 144, 129-138.

Suo, X., Zhang, H., Ye, Q., Dai, X., Yu, H., & Li, R. (2015). Design and control of an improved acrylic acid process. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 346-356.

Tecnon OrbiChem. (2012). Acetic acid price data. Retrieved from <http://www.orbichem.com/PriceData>

Tecnon OrbiChem. (2012). Acrylic acid price data. Retrieved from <http://www.orbichem.com/PriceData>

Tecnon OrbiChem. (2012). Propylene price data. Retrieved from <http://www.orbichem.com/PriceData>

Effetto della variabilità di mercato sulla progettazione di un impianto industriale

Treccani. (2017). Acido acetico. Retrieved from <http://www.treccani.it/enciclopedia/acido-acetico/>

Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2008). *Analysis, synthesis and design of chemical processes* Pearson Education.

U.S. Energy Information Administration. (2017). Crude oil prices. Retrieved from <https://www.eia.gov/petroleum>

VIBRANT GUJARAT. (2017). Establishment of acrylic acid manufacturing unit. Retrieved from <https://vibrantgujarat.com/writereaddata/images/pdf/project-profiles/Manufacturing-of-Acrylic-acid.pdf>

Wikipedia. (2016). Coefficiente di determinazione. Retrieved from https://it.wikipedia.org/wiki/Coefficiente_di_determinazione

Wikipedia. (2017). Acrylic acid. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylic_acid

Wikipedia. (2017). Propilene. Retrieved from <https://it.wikipedia.org/wiki/Propilene>

Wikipedia. (2017). Scarto quadratico medio. Retrieved from https://it.wikipedia.org/wiki/Scarto_quadratico_medio

Ringraziamenti

Alla fine di questo lungo percorso di studi 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, la sua pazienza ed il suo impegno per guidarci al meglio nello sviluppo del nostro lavoro. Grazie inoltre per averci assegnato un argomento così interessante su cui lavorare e che ci ha appassionato fino alla fine.

Un grazie particolare a Case, con il quale abbiamo condiviso l'intero percorso universitario e con il quale abbiamo coltivato la passione e l'interesse per l'ingegneria chimica. Un grazie inoltre ai nostri colleghi e amici Giova, Luca, Salvo, Torrix, Passo e Maggio.

Un ringraziamento anche ai nostri professori delle superiori Lorenzo Scaccabarozzi, Maurizia Codega e Aldo Castelli per averci trasmesso la passione e le competenze per arrivare fino a qui.

Giacomo e Mattia

Giunto al termine di questo percorso, certamente faticoso, ma che ha saputo regalarmi anche grandi soddisfazioni, sento il piacere ed il dovere di ringraziare le persone che lo hanno reso possibile e che mi hanno accompagnato in questi anni di gioie e dolori.

Un sincero ringraziamento va prima di tutto ai miei genitori e ai miei familiari, che mi hanno sostenuto sia moralmente sia economicamente all'interno del percorso di studi, spronandomi a dare sempre il massimo e a continuare ad impegnarmi per raggiungere questo grande obiettivo. Un ringraziamento anche a chi non c'è più, perché sono sicuro che più di una volta mi ha aiutato, infondendomi la determinazione ed il coraggio per superare le avversità.

Un grazie a tutti i miei amici, con cui ho condiviso esperienze e momenti spensierati in questi anni, in particolare grazie a Memphis, Bean, Obi, Fuma, Panz, Dave, Benji, Ellis, Davide Fuma, Salvo, Felice e Alessandro.

Un grazie infine a te Alice, per tutte le volte che mi hai sopportato e consolato quando ero nervoso o depresso, per tutte le volte che mi sei rimasta a fianco quando le cose non andavano per il verso giusto, per tutte le volte che mi hai fatto ridere e dimenticare tutto quello che mi circondava.

Giacomo

Un sincero ringraziamento va prima di tutto ai miei genitori e alla mia famiglia, che mi hanno sostenuto sia moralmente sia economicamente all'interno del percorso di studi, spronandomi a dare sempre il massimo e a continuare ad impegnarmi per raggiungere questo grande obiettivo.

Ringrazio di cuore tutti i miei amici della Marina di Caronia, una realtà parallela della mia vita di cui voi ne fate totalmente parte: Bad Alberto, André G., André T., Dani, Bre, Sere, Iaia, Mariù, Ele, Marco e Miché.

Un ringraziamento anche alle mie due socie Ilenia e Chiara e al mio socio Dieghen.

E poi ci sono loro, i miei fratelli di vita quotidiana che mi hanno sempre confortato, spronato ed aiutato quando ero in preda ai miei deliri, una parte di questo traguardo folle è anche merito vostro: il Lu, Zimo, Bietto, Fabione, Chey, Giuli e Ale.

Mattia